REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

MODELISATION DE L'ADSORPTION D'UN COLORANT EN PHASE AQUEUSE SUR UN CHARBON ACTIF PAR UNE METHODE D'INTELLIGENCE ARTIFICIELLE.

Présenté par :

DEMICHE Chaima

BELIANTA Nesrine

Proposé et Dirigé par

Dr : SEDIRI Meriem

Promotion 2025

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profonde gratitude envers Allah, le Tout-Puissant, pour nous avoir accordé la santé, la patience et la force nécessaires à la réalisation de ce travail. Sa bienveillance nous a accompagnés à chaque étape de ce parcours, et nous Lui en sommes infiniment reconnaissants.

Nous adressons ensuite nos remerciements les plus sincères à Madame SEDIRI Meriem, notre promotrice, pour la confiance, son encadrement rigoureux, sa disponibilité constante, ainsi que la qualité de ses conseils ont été d'une grande valeur pour la bonne conduite de ce projet.

Nous exprimons également toute notre reconnaissance aux membres du jury, pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger notre travail.

Enfin, nous exprimons notre profonde gratitude à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire, par leur aide, leur soutien moral ou matériel, ou encore par leurs encouragements.

Dédicace

Je dédie humblement le fruit de ce travail, né d'efforts, de patience et de persévérance :

À la lumière qui a illuminé mon chemin, à ceux sans qui je ne serais jamais arrivée ici. À mes chers parents, mon pilier, ma force, mon inspiration. Votre amour, vos sacrifices et vos prières sont à l'origine de chaque réussite dans ma vie. Ce diplôme est le fruit de votre patience et de votre soutien inconditionnel. Merci infiniment.

À mes frères Ayoub et Zakaria, mes compagnons fidèles, mes épaules solides dans les moments difficiles. Merci d'avoir toujours cru en moi.

À ma binôme Nesrine, merci pour ton engagement et ta collaboration. Ce fut un plaisir de partager ce parcours avec toi.

À mes amies de cœur : Bouchra, Yousra, Nessrine, Fatima, Dalel, rihab et Ikram, vous avez été bien plus que des amies. Vous étiez ma deuxième famille. Merci pour chaque instant partagé, chaque sourire, chaque mot de soutien.

Et enfin, à l'âme de ma chère amie Lamis, qu'Allah te couvre de sa miséricorde. Tu vis encore dans mes souvenirs, dans mon cœur. Tu ne seras jamais oubliée.

Chaima

Dédicace

Tout d'abord, je tiens à remercier ALLAH de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail, c'est grâce à Lui que j'ai pu surmonter les difficultés, Alhamdoulillah.

À ma tendre mère pour son amour inconditionnel, ses prières, ses encouragements constants et ses sacrifices silencieux. Tu as toujours été ma source de force et de motivation.

À l'âme de mon cher père, ton absence est immense, mais ton amour m'accompagner chaque jour.

À ma binôme Chaima, merci pour votre précieuse collaboration et votre sérieux, et je suis reconnaissant de partager cette aventure avec toi.

À mes sœurs Iman et Ahlem, à mes amis qui m'ont accompagné dans mon parcours universitaire : Hannane, Ikram, Bouchra, Nessrine, Leila, et tous mes amis qui m'ont soutenu, écouté et motivé quand j'en avais besoin. Votre amitié a été une force motrice puissante durant cette étape importante de ma vie.

Nesrine

ملخص: نمذجة امتزازالصبغة في الطور المائي على الكربون المنشط باستخدام طريقة الذكاء الاصطناعي

يهدف مشروع نهاية الدراسة هذا إلى نمذجة عملية الامتزاز لاثنين من الصبغات الاصطناعية، التارترازين والأزرق 5G، من المحاليل المائية، باستخدام نوعين من الكربون المنشط كمواد ماصة: كربون PICA F22 التجاري والكربون من قشور جوز الهند (babassu). تم إجراء النمذجة باستخدام شبكة عصبية اصطناعية (ANN) مكونة من 08 خلية عصبية في طبقة الإدخال، و25 خلية عصبية في الطبقة المخفية، وخلية عصبية واحدة في طبقة الإخراج، مع خوارزمية BFSG شبه نيوتن للتعلم. وظائف التنشيط المستخدمة هي الدالة السينيّة الظليّة (Tanh) في الطبقات المخفية والدالة الخطيّة (purelin) في طبقة الإخراج. وأظهرت النتائج وجود ارتباط جيد بين البيانات التجريبية والقيم المتوقعة، مع معامل الارتباط (R)0.9142 وخطأ الجذر التربيعي المتوسط (RMSE)0.112 ، والمقارنة مع النماذج الرياضية الكلاسيكية مثل توماس وبوهارت-آدامز، تظهر أن الشبكة العصبية كانت أكثر كفاءة ودقة، وبالتالي إظهار فعالية الذكاء الاصطناعي في التنبؤ بأداء الامتزاز في ظل ظروف تشغيل مختلفة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، النمذجة ، الشبكة العصبية الاصطناعية (RNA) ، التارترازين، الأزرق 5G.

Résumé : Modélisation de l`adsorption d`un colorant en phase aqueuse sur un charbon actif par une méthode d`intelligence artificielle

Ce projet de fin d'études vise à modéliser le processus d'adsorption dynamique de deux colorants synthétiques, la tartrazine et le bleu 5G, à partir de solutions aqueuses, en utilisant deux types de charbons actifs comme adsorbants : le charbon commercial PICA F22 et le charbon issu de coques de noix de coco (babassu). La modélisation a été réalisée à l'aide d'un réseau de neurones artificiels (RNA) composé de 08 neurones en couche d`entrée, 25 neurones dans la couche cachée, et un neurone dans la couche de sortie, avec l'algorithme de quasi-Newton BFSG pour l'apprentissage. Les fonctions d'activation utilisées sont la hyperbolique tangent sigmoïde (Tanh) dans les couches cachées et la fonction linéaire (purelin) dans la couche de sortie. Les résultats ont montré une bonne corrélation entre les données expérimentales et les valeurs prédites, avec un coefficient de corrélation (R) de 0,9142 et une erreur quadratique moyenne (REQM) de 0,112, la comparaison avec les modèles mathématiques classiques comme Thomas et Bohart-Adams, montre que le réseau neuronal s'est avéré plus efficace et plus précis, démontrant ainsi l'efficacité de l'intelligence artificielle pour prédire les performances d'adsorption dans différentes conditions de fonctionnement.

Mots clés: Adsorption, Modélisation, Réseau de neurone artificiel (RNA), Tartrazine, Bleu 5G.

Abstract: Modeling the adsorption of a dye in aqueous phase on an activated carbon by an artificial intelligence method

This final year project aims to model the dynamic adsorption process of two synthetic dyes, tartrazine and blue 5G, from aqueous solutions, using two types of activated carbon as adsorbents: commercial carbon PICA F22 and carbon from coconut shells (babassu). The modeling was carried out using an artificial neural network (ANN) composed of 08 neurons in the input layer, 25 neurons in the hidden layer, and one neuron in the output layer, with the quasi-Newton BFSG algorithm for learning. The activation functions used are the hyperbolic tangent sigmoid (Tanh) in the hidden layers and the linear function (purelin) in the output layer. The results showed a good correlation between experimental data and predicted values, with a correlation coefficient (R) of 0.9142 and a root mean square error (RMSE) of 0.112, the comparison with classical mathematical models like Thomas and Bohart-Adams, shows that the neural network was found to be more efficient and accurate, thus demonstrating the effectiveness of artificial intelligence in predicting adsorption performance under different operating conditions.

Keywords: Adsorption, Modeling, Artificial neural network (RNA), Tartrazine, Blue 5G.

TABLE DES MATIERES

Remerciement

Dédicace

Résumé

Table des matières

Liste des abréviations

Nomenclatures

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.1 Introduction 3

I.2 Définition 3

I.3 Types d'adsorption 3

I.3.1 Adsorption physique« physisorption » 3

I.3.2 Adsorption chimique « Chimisorption » 4

I.3.3 Différences entre l'adsorption physique et chimique 4

I.4 Principe 5

I.5 Effet des différents facteurs influençant l'adsorption 5

I.5.1 La température 5

I.5.2 Le pH 6

I.5.3 la surface spécifique 6

I.5.4 La concentration 6

I.5.5 La nature de l'adsorbant 6

I.5.6 La nature de l'adsorbat 6

I.5.7 la Porosité 7

I.6 Isothermes d'adsorption 7

6.1.I Classification des isothermes d'adsorption 7

I.6.2 Capacité d'adsorption 8

I.6.3 La modélisation des isothermes d'adsorption 9

I.6.4 Cinétique d'adsorption 11

I.7 Description du mécanisme d'adsorption 13

I.8 Types d'adsorbants 13

I.8.1 L'argile 13
I.8.2 La zéolithe 14
I.8.3 Les gels de silice 14
I.8.4 Les alumines activées 14
I.8.5 Le charbon actif 14
I.9 Adsorption dynamique ou adsorption en lit fixe (sur colonne) 16
I.9.1 Généralités 16
I.9.2 Ecoulement dans un lit fixe 18
I.9.3 La capacité fractionnaire (F) 20
I.9.4 La hauteur de la zone de transfert de matière (Hz) 20
I.9.5 Vitesse de déplacement de la ZTM 21
I.9.6 Volume totale traité 22
I.9.7 Quantité totale retenue 22
I.9.8 Modèles mathématiques relatives à la cinétique d'adsorption en colonne 22
I.10 Conclusion 26

CHAPITRE II : RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS

II.1 Introduction 28
II.2 Les réseaux de neurones artificiels 28
II.2.1 Définition des réseaux de neurones 28
II.2.2 Historique sur les réseaux de neurones 29
II.2.3 Modèle « boîte noire » 29
II.2.4 Principe du neurone artificiel 30
II.2.5 La différence entre neurones biologiques et neurones artificiels 31
II.2.6 Connexion entre les neurones 31
II.2.7 Architecture des réseaux de neurone 32
II.2.8 Réseaux non bouclés 32
II.2.9 Réseaux bouclés 33
II.2.10 Réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches 34
II.2.11 Choix de la structure du réseau 35
II.2.12 La fonction d'activation 35
II.2.13 Apprentissage des réseaux de neurones 36
II.2.14 Algorithme de rétro propagation 38
II.2.15 Les avantages des réseaux de neurones 38

II.2.16 Les inconvénients des réseaux de neurones 38
II.2.17 Analyses statistiques 39
II.3 Conclusion 39

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1 Introduction 41
III.2 Méthodologie de travail 41
III.3 Modélisation neuronale d'un système organique d'adsorbat – adsorbant 43
III.3.1 Collecte de la base des données 43
III.3.2 Sélection des paramètres d'entrés et de sorties du RNA 44
III.3.3 Préparation et division des données 45
III.3.4 Normalisation partielle des données 45
III.3.5 Apprentissage du réseau de neurone 46
III.4 Modélisation utilisant les modèles mathématiques 47
III.4.1 Modèle de Thomas 47
III.4.2 Modèle de Bohart- Adams 48
III.5 Conclusion 49

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction 50
IV.2 Résultats et analyse de la modélisation neuronale 50
IV.2.1 Détermination de la structure optimale du (RNA) 50
IV.2.2 Interprétation de résultats 52
IV.3 Comparaison avec les modèles mathématiques classiques 53
IV.4 Analyse de sensibilité 55
IV.5 Conclusion 56

CONCLUSION GENERALE 57
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 58
ANNEXES 64

LISTE DES ABREVIATIONS

ANN : Réseau de Neurone Artificiel (Artificiel Neural Network)

BDST : Temps de service de profondeur de lit

BFGS : Broyden-Fletcher Goldfarb Shanno

EQM : Erreur Quadratique Moyenne

Logsig : Sigmoïde logarithmique

Purelin : Fonction d'activation linéaire

PICA F22 : Charbon commercial

PMC : Perceptron multicouche

R : le coefficient de corrélation

REQM : Racine Carrée de l'Erreur Quadratique Moyenne

RMSE : Root mean square error

RNA : Réseau de Neurone Artificiel

Tanh : Hyperbolique tangent sigmoïde

ZTM : Zone de Transfert de Matière

NOMENCLATURES

A_{max} : Quantité maximale d'adsorbant qui peut être éliminée par le filtre (mg)

AS : Surface spécifique (m^2 /g)

A_Z : Quantité réellement éliminée à l'intérieur de la zone de transfert (mg)

C: Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne (mg/l)

C/C_0 : Concentration réduite

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mol/m^3)

C_P : Concentration de percée (mg/l)

C_t : Concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption ($mg\ .l^{-1}$)

D : Débit d'alimentation en solution de la colonne (l/h)

d_P : Diamètre de particule de l'adsorbant (mm)

F : Capacité fractionnaire (%)

f : Fonction d'activation

H : Hauteur du lit (m)

H_Z : Hauteur de la zone de transfert (cm)

K : La constante cinétique (l/g/min)

K_F : La constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption ($(mg/g)(l/mg)^{1/n}$)

K_H : Constante de vitesse de Hutchins ($l/mg.min^{-1}$)

K_L: est la constante de Langmuir (l/mg)

K_{th} : Constante de Thomas (l/mg.h)

K_1 : Constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption (min^{-1})

m : Masse de l'adsorbant (g)

M : Masse molaire (mol/g)

n : paramètre empirique indiquant l'intensité de l'adsorption, qui varie avec l'hétérogénéité du matériau

N_0: La capacité d'adsorption du lit (mg/l)

Q_0 : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse ($mg\ .g^{-1}$)

q_e : la capacité d'adsorption (mg / g)

q_t : Quantité adsorbée au temps t en (mg/g)

R : Coefficients de corrélations

R2 : Coefficient de détermination

t : Temps (min)

t_P : Temps de percée (min)

U : La vitesse de sortie du gaz (m/s)

U_0 : Vitesse linéaire (cm /min)

V : Vitesse ($m.min^{-1}$)

V_{BP} : correspond au volume d'effluent traité dont la concentration est inférieure à 5% de la concentration initiale

V_E : correspond au volume d'effluent traité dont la concentration est égale ou supérieure à 80% de la concentration initiale

W : Poids

Z : La profondeur du lit dans la colonne (m)

Lettres Grecques

α : Pente

β : Point à l'origine

η : Taux d'apprentissage

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1: Différences entre l'adsorption physique et chimique 1

Chapitre II

Tableau II.1: Fonctions de transfert usuelles, a=f(n). 1

Chapitre III

Tableau III.1: Propriétés de charbon actif (PICA F22, Coque de noix de coco babassu). .. 1
Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques du Tartrazine et Blue 5G. 1
Tableau III.3: Paramètres d'entrés et de sorties retirées à partir des références choisies. ...1
Tableau III.4: La répartition en pourcentage pour trois sous base. 1

Chapitre IV

Tableau IV.1: Modèle de RNA et les performances de chaque sous-modèle. 1
Tableau IV.2: Structure optimale du RNA. 1
Tableau IV.3: Résultats en terme d'erreur (REQM) et le vecteur [α, β, R]. 1
Tableau IV.4: Evaluation des fonctions d'erreurs pour la comparaison entre les trois modèles 1

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Comparaison entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique 1
Figure I.2: Principe du phénomène de l'adsorption 1
Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption 1
Figure I.4 : Modèle d'adsorption de Langmuir 1
Figure I.5 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau 1
Figure I.6: Charbon actif en poudre. 1
Figure I.7 : Charbon actif granulé. 1
Figure I.8 : Courbe de percée pour un lit fixe 1
Figure I.9 : Les différentes phases présentes dans un lit d'adsorbant monodisperse 1
Figure I.10: Les différentes phases présentes dans un lit d'adsorbant bidisperse 1

Chapitre II

Figure II.1: Diagramme schématique d'un modèle neuronal « boite noire ». 1
Figure II.2: Schéma d'un neurone artificiel. 1
Figure II.3 : Correspondance neurone biologique / neurone artificiel. 1
Figure II.4: Réseau non bouclé. 1
Figure II.5: Réseau bouclé. 1
Figure II.6: Exemple d'architecture d'un PMC à n variables d'entrée, une couche cachée avec quatre neurones cachés et une couche de sortie. 1

Chapitre III

Figure III.1: Procédure de développement d'un RNA. 1
Figure III.2: Etapes d'optimisation du RNA. 1

Chapitre IV

Figure IV.1: Structure optimale du modèle de RNA. 1
Figure IV.2 : Courbes de percées pour toute la base de données et les 3 phases (apprentissage, test et validation). 1
Figure IV.3: Comparaison des erreurs quadratiques moyennes (RMSE) entre le modèle de (RNA) et les modèles mathématiques classiques. 1
Figure IV.4: Comparaison des coefficients de corrélation (R) entre le modèle de (RNA) et les modèles mathématiques classiques. 1

Liste des figures

Figure IV.5: Importance relative des descripteurs dans le modèle RNA. 1

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [1].

Les rejets de nombreuses industries (plastique, cosmétique, papier, et particulièrement le textile) sont lourdement chargés en colorants qui posent un problème esthétique mais aussi des impacts toxicologiques dangereux pour l'environnement .En outre, certains colorants se dégradent en composés toxiques, mutagènes ou cancérigènes qui influencent sur les organismes vivants [2].

Il est donc nécessaire d'éliminer les contaminants des eaux usées liquides jusqu'à des niveaux inférieurs à la norme autorisée fixée par l'OMS et la loi sur la qualité de l'environnement de 1974 avant que les eaux usées ne soient rejetées dans l'environnement. La technique d'adsorption utilisant du charbon actif s'est avérée être la meilleure méthode pour le traitement des colorants [3].

L'adsorption est une méthode largement utilisée pour traiter les gaz industriels et les effluents en raison de son faible coût, de son efficacité élevée et de sa facilité d'opération. En particulier, le processus d'adsorption est adapté pour décontaminer les composés de faible concentration ou de haute toxicité, qui ne sont pas facilement traités par les processus biologiques [4].

Le charbon actif (CA) est sans doute l'un des adsorbants les plus utilisés. Au cours des dernières décennies, les systèmes d'adsorption utilisant le charbon actif ont gagné en importance dans les processus de purification et de séparation à l'échelle industrielle. Il est désormais considéré comme l'une des meilleures technologies disponibles pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques à faible concentration [5].

Cependant, le charbon actif commercial possède quelques inconvénients majeurs comme le coût élevé à l'achat et à la régénération après saturation de l'adsorbant en polluant, ce qui a conduit les industriels et chercheurs à trouver d'autres alternatives autant

efficaces que le charbon et moins couteuses comme l'emploi de déchets naturels ou industriels [6].

Dans de nombreuses applications, les réseaux de neurones artificiels (RNA) se sont révélés être un outil précieux pour créer des modèles empiriques basés sur des données. Le grand nombre des articles scientifiques publiés récemment, contenant des données expérimentales sur le processus d'adsorption, il est donc d'un grand intérêt d'exploiter ces résultats disponibles dans la littérature. Ils peuvent être utilisés pour le développement, la surveillance et la conception du processus de séparation avec l'aide d'outils informatiques, où la pointe de toute technique innovante réside dans la modélisation, l'optimisation et la simulation [7].

Notre travail est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre traite des concepts fondamentaux liés à l'adsorption statique et dynamique.
- Le deuxième chapitre aborde les notions fondamentales des réseaux de neurones artificiels (RNA).
- Le troisième chapitre décrit en détail les étapes de construction d'un RNA ainsi que les modèles mathématiques permettant de prédire le phénomène d'adsorption dynamique des colorants sur des adsorbants.
- Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus par le RNA, ainsi que la comparaison entre les modèles mathématiques et le modèle optimal du RNA, afin d'identifier le modèle le plus adapté pour décrire avec précision l'adsorption dynamique.

Enfin, la conclusion de ce mémoire résume les résultats les plus significatifs, mettant en lumière l'essence de notre travail et ouvrant la voie à des perspectives de recherche en futures plus approfondies.

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR

L'ADSORPTION

I.1 Introduction

L'objectif principal des industriels est de développer un procédé de traitement à la fois efficace et économiquement viable pour éliminer une grande diversité de composés toxiques présents dans l'environnement. Plusieurs méthodes ont été explorées. L'une des techniques les plus répandues et éprouvées dans le traitement des effluents aqueux est l'adsorption [8].

En 1881, Keyser a introduit le terme adsorption pour distinguer la condensation d'un gaz à la surface d'un matériau de l'absorption, où les molécules de gaz pénètrent à l'intérieur de la matière [9].

En particulier, le procédé d'adsorption est adapté à la décontamination des composés de faible concentration ou de forte toxicité, qui ne sont pas facilement traités par des procédés biologiques. En fonction du mode de fonctionnement, l'adsorption peut être généralement classée en adsorption statique et adsorption dynamique. Adsorption statique, également appelée batch adsorption [10].

I.2 Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [11].

I.3 Types d'adsorption

Selon l'intensité des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, l'adsorption peut être de nature physique ou chimique. On distingue ainsi deux types d'adsorption : la physisorption, dominée par des forces de Van der Waals, et la chimisorption, impliquant la formation de liaisons chimiques.

I.3.1 Adsorption physique« physisorption »

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Van der Waals, analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines

du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température [12].

I.3.2 Adsorption chimique « Chimisorption »

L'adsorption chimique ou la chimisorption correspond à la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Contrairement à la physisorption, elle se caractérise par des énergies d'interaction élevées et est favorisée par une élévation de la température. Elle est considérée comme achevée lorsque tous les sites actifs de la surface ont réagi avec les molécules de l'adsorbant [13].

I.3.3 Différences entre l'adsorption physique et chimique

La différence entre les deux types d'absorption peut être expliquée dans le tableau suivant :

Tableau I.1: Différences entre l'adsorption physique et chimique [14].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5à10Kcal/mol	20à100Kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfait	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

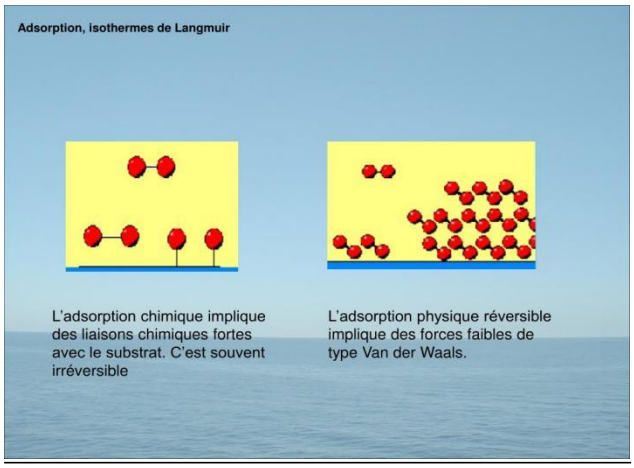


Figure I.1 : Comparaison entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique [13].

I.4 Principe

L'adsorption repose sur la capacité des solides à capturer des molécules gazeuses ou liquides à leur surface. Les molécules retenues sont appelées adsorbats ou solutés, tandis que les solides qui les absorbent sont nommés adsorbants. La surface des adsorbants comprend une partie externe et une partie interne. Et plus le réseau de pores et de trous à l'intérieur de l'adsorbant est grand et améliore ainsi l'efficacité de l'adsorption [15].

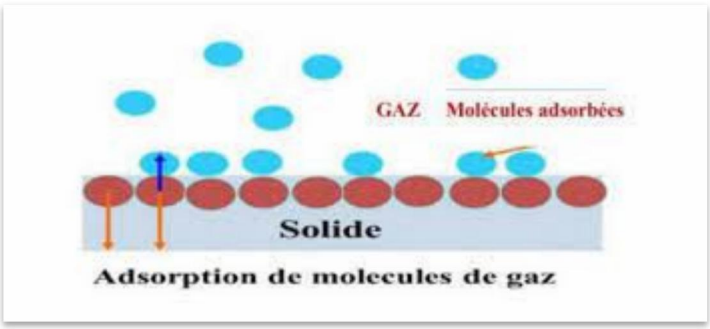


Figure I.2: Principe du phénomène de l'adsorption [15].

I.5 Effet des différents facteurs influençant l'adsorption

La compréhension de l'adsorption des liquides par les solides reste moins avancée que celle des gaz ou des vapeurs. Cela s'explique par divers facteurs rendant l'étude de ces phénomènes plus complexe. Parmi ces facteurs, on peut citer :

I.5.1 La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température [16].

I.5.2 Le pH

Le pH est un facteur qui peut influencé à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [17]. La plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides [18].

I.5.3 La surface spécifique

La surface spécifique, ou aire massique, correspond à la surface totale accessible aux atomes et molécules par unité de masse du matériau. Sa mesure permet d'optimiser le contrôle de la réactivité d'un échantillon en interaction avec d'autres substances, car la vitesse de réaction dépend de l'état de division des matériaux [19].

I.5.4 La concentration

À de faibles concentrations de colorant, les sites d'adsorption disponibles sont rapidement occupés, garantissant une efficacité d'adsorption élevée [20].

I.5.5 La nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide se réalise principalement par mélange, où l'adsorbant est introduit sous forme pulvérulente dans la solution avant d'être séparé par filtration. En milieu liquide, l'adsorption débute par l'interaction avec la surface externe de l'adsorbant. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires, dits «hydrophiles», interagissent fortement avec l'eau, tandis que les adsorbants non polaires, appelés «hydrophobes», ont une affinité moindre. Parmi ces derniers, on trouve notamment les adsorbants polymériques et carbonés [21].

I.5.6 La nature de l'adsorbat

Pour qu'une adsorption soit efficace, une affinité entre le solide et le soluté est essentielle. En général, les solides polaires adsorbent préférentiellement des composés polaires, tandis que les solides non polaires retiennent plutôt des substances non polaires. De plus, l'affinité pour le substrat augmente avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ce principe, déjà formulé par la règle de Traube, a été complété par Freundlich, qui a montré que l'adsorption des substances organiques en solution aqueuse s'intensifie

progressivement à mesure que la longueur de la chaîne augmente au sein d'une série homologue [16].

I.5.7 La Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [13].

I.6 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) [22].

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer la capacité d'adsorption des adsorbats sur l'adsorbant et le type de mécanisme d'adsorption [23].

I.6.1 Classification des isothermes d'adsorption

I.6.1.1 Classe S

(Sigmoïde) Les isothermes de cette classe se caractérisent par une concavité tournée vers le haut à faible concentration. Elles reflètent une orientation verticale des molécules d'adsorbat par rapport à la surface de l'adsorbant. Ce type d'isotherme indique une compétition entre le soluté, le solvant ou d'autres molécules présentes sur les sites d'adsorption [24].

I.6.1.2 Classe L

(Langmuir) sont les plus répandues. Elles se manifestent lorsque l'adsorption du solvant est faible, traduisant ainsi une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Dans ce cas, le soluté peut s'adsorber sur la surface de l'adsorbant soit verticalement, soit horizontalement. Cette classe est propre aux processus de chimisorption et son comportement peut être décrit par le modèle de Langmuir [24].

I.6.1.3 Classe H

Les isothermes de haute affinité représentent un cas extrême du type L. Leur partie initiale, presque verticale, traduit une interaction très forte entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce phénomène résulte principalement d'une chimisorption et, dans certains cas, d'un échange d'ions [24].

I.6.1.4 Classe C

(Partition constante) Elle est sous forme d'une ligne droite, l'adsorption est proportionnelle à la concentration, il s'agit d'un processus de physisorption [24].

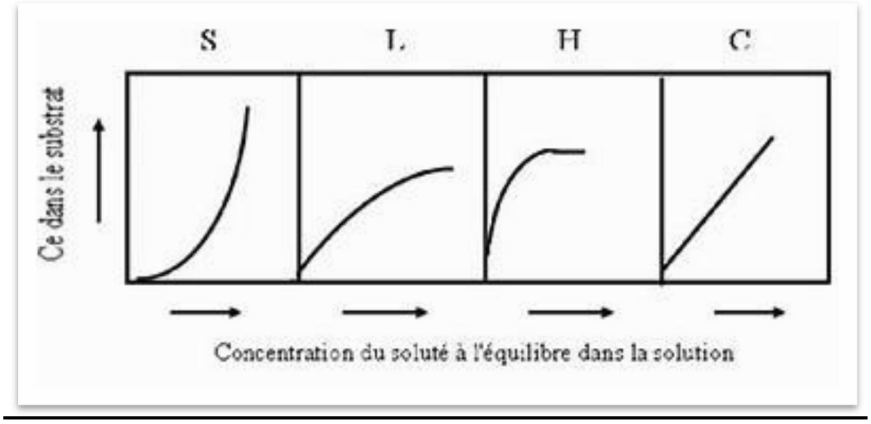


Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption [18].

I.6.2 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant correspond à la quantité de substrat (en masse ou en volume) retenue par unité de poids d'adsorbant à une température donnée. Elle dépend de plusieurs facteurs liés à l'adsorbat, tels que la taille des molécules et la solubilité dans l'eau, ainsi qu'à l'adsorbant, comme la surface spécifique, la structure, le type de particules et la composition. Elle est généralement exprimée par la relation suivante [25] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \qquad (I.1)$$

Avec :

Q ($mg.g^{-1}$) : Capacité d'adsorption du support.

C_0 ($mg.l^{-1}$) : Concentration initiale du substrat.

C_t ($mg.l^{-1}$) : Concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption.

V (l) : Volume de la solution.

m (g) : Masse du support.

I.6.3 La modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des outils importants pour comprendre la distribution des molécules d'adsorbat entre les phases solide et liquide à l'équilibre. De plus, les isothermes d'adsorption décrivent l'interaction de l'adsorbat avec l'adsorbant, y compris les caractéristiques et les types d'adsorption. L'ajustement des données est réalisé à l'aide de divers modèles afin de concevoir des systèmes d'adsorption. Dans ce but, des modèles de Langmuir (1916) et de Freundlich (1906) ont été appliqués aux données d'adsorption [26].

I.6.3.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose une énergie d'adsorption constante et est indépendant de la couverture de surface. Lorsqu'une monocouche d'adsorbat recouvre la surface d'adsorption, une adsorption maximale est observée. L'équation suivante ci-dessous est l'équation isotherme de Langmuir [26].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (I.2)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L}\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (I.3)$$

En portant $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_m K_L}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m}$ cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et K_L .

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation et définie par l'équation ci-dessous [27]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I.4)$$

Où :

- C_0 est la concentration initiale de l'adsorbât(mg/L),
- K_L est la constante de Langmuir(L/mg).

L'interprétation de R_L est la suivante :

- R_L >1: adsorption défavorable.

- R_L =1: adsorption linéaire.
- 0< R_L <1: adsorption favorable.
- R_L =0: adsorption irréversible.

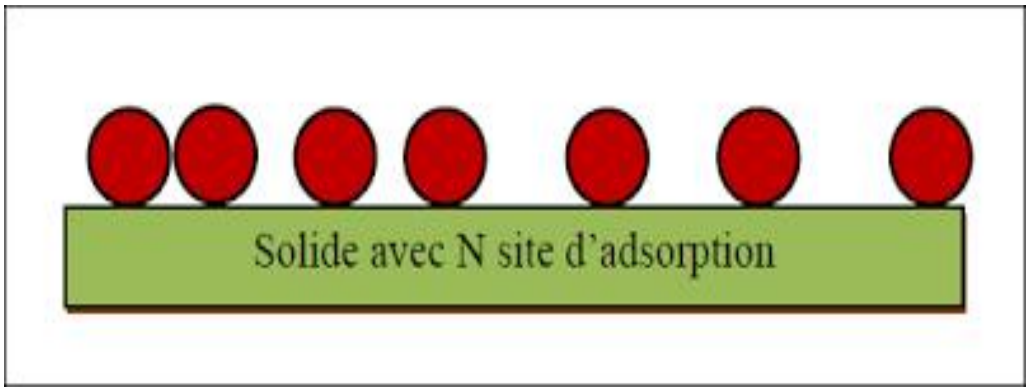


Figure I.4 : Modèle d'adsorption de Langmuir [28].

I.6.3.2 Isotherme de Freundlich

Selon le modèle de Freundlich, l'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes d'affinités variées. L'équation suivante est la forme linéaire du modèle de Freundlich [26] :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{\text{Ln } C_e}{n} \qquad \text{(I.5)}$$

Où :

- q_e est la capacité d'adsorption (mg/g),
- C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L),
- K_F est la constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption ((mg/g) (L/ mg)$^{1/n}$),
- n est un paramètre empirique indiquant l'intensité de l'adsorption. , qui varie avec l'hétérogénéité du matériau.

L'interprétation du paramètre n :

- Si $\frac{1}{n}$ est compris entre 0 et 1, l'adsorption est considérée comme favorable sur la surface.

I.6.4 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique est essentielle pour évaluer l'efficacité temporelle et le mécanisme d'un procédé. Dans une réaction fluide-solide, plusieurs étapes successives influencent la vitesse de réaction. La modélisation c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps, permet d'identifier les mécanismes régissant la vitesse d'adsorption. Quatre modèles sont couramment utilisés pour ajuster les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des systèmes étudiés : les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et Elovich [29].

I.6.4.1 Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)

Pour la constante de vitesse de sorption chimique du premier ordre [30], l'expression est décrite comme suit :

$$\frac{d\,q_t}{dt} = K_1\,(q_e - q_t) \qquad (I.6)$$

Où : L'expression est donnée par Lagergren :

K_1 : Constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption (min-1).

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant en (mg/g).

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t: Temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$ l'équation devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1\,t \qquad (I.7)$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite de ponte égal à la constante de vitesse k_1 et l'ordre à l'origine relatif à $\ln q_e$.

I.6.4.2 Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Pour la constante de vitesse du processus désorption chimique pseudo-second ordre [30], l'expression est décrite comme suit :

$$\frac{d\,q_t}{dt} = K_2\,(q_e - q_t)^2 \qquad (I.8)$$

Où :

K_2 : Constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption en $(g/mg/min)$.

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en(mg/g),

q_t: Quantité adsorbée au temps t en(mg/g).

t : Temps de contact en (min).

En intégrant ceci pour les conditions aux limites t = 0 à t = t etq_t = 0 à $q_t = q_t$, on obtient :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2\, t \qquad (I.9)$$

Peut être réorganisé pour obtenir une forme linéaire de :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2\, {q_e}^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (I.10)$$

I.6.4.3 Modèle de la diffusion intra particule

Le processus d'adsorption par les solides poreux se déroule généralement en quatre étapes [18] :

- Le transfert du soluté vers la couche limite : Le soluté se déplace depuis la solution jusqu'à la couche limite entourant la particule.
- Transport vers la surface adsorbante : Le soluté traverse la couche limite pour atteindre la surface de l'adsorbant.
- Diffusion dans la structure poreuse : Le soluté pénètre les micropores et macrospores jusqu'aux sites adsorbants.
- Interactions avec les sites actifs : L'adsorption se produit à travers divers mécanismes, incluant la complication et la précipitation.

I.6.4.4 Modèle d'ELKOVICH

L'équation d'ELOVICH basée sur l'équilibre d'adsorption est exprimée par [8] :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \mathrm{Ln}(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta} \mathrm{Ln}(t) \qquad (I.11)$$

Avec

q_t : La capacité d'adsorption en fonction du temps [mgdepolluant/gde support].

t : Le temps [min] .

α : Le taux d'adsorption initiale en $[mg/g.\,min]$.

β: La constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption [g/mg].

I.7 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se déroule en trois étapes principales, contribuant à la vitesse globale du processus [31] [32] :

- Diffusion extra-granulaire : Transport du soluté vers la surface des grains.
- Transfert intra-granulaire : Transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, les rendant immobiles une fois adsorbées.

La figure représente un matériau adsorbant avec ses différents domaines où des molécules organiques ou inorganiques peuvent interagir avec la surface solide. Ces interactions peuvent se produire dans divers sites de surface, incluant les sites physiques et chimiques, où les molécules sont piégées ou adsorbées [18].

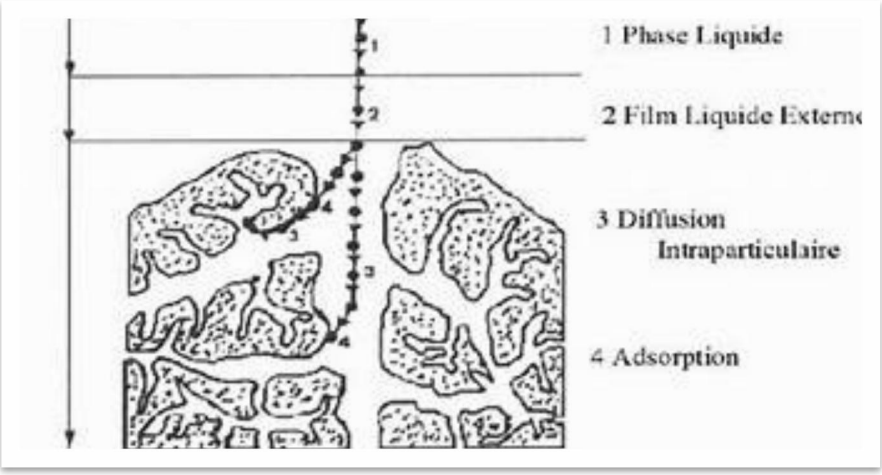


Figure I.5 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau [18].

I.8 Types d'adsorbants

I.8.1 L'argile

Le terme générique « argile » désigne un ensemble de roches sédimentaires et de minéraux cristallins riches en éléments argileux. Il n'existe pas une seule argile, mais plusieurs types, différenciés par leur structure cristallochimique, leur forme ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques [33].

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques [34].

I.8.2 La zéolithe

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux, composés de tétraèdres TO_4 (T = Si, Al) avec des atomes d'oxygène reliant les tétraèdres voisins [35]:

$$M_{n/m}^{m+}\,[Si_{l-n}\,Al_nO_2]\;\;nH_2O \qquad (I.12)$$

I.8.3 Les gels de silice

Les gels de silice sont des hydroxydes de silicium synthétiques de structure amorphe. Ils peuvent être obtenus par hydrolyse d'une solution de silicate de sodium avec un acide [36].

Les gels de silice se divisent en deux types : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2 /g [31].

I.8.4 Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [37]. On distingue deux groupes d'alumines :

Les alumines basse-température : Al_2O_3 .n H_2 O ($0 < n < 6$) obtenues par déshydratation à des températures qui n'excèdent pas 600 °C (groupe γ)

Les alumines haute-température : Al_2O_3 pratiquement anhydres obtenues par déshydratation à des températures entre 900 et 1000 °C (groupe δ).

I.8.5 Le charbon actif

Le charbon actif est un adsorbant carboné fortement poreux, hydrophobe et apolaire préparé de façon à avoir un haut degré de porosité qui lui confère une surface spécifique considérable. Il est obtenu à partir de matières végétales, de matières d'origine minérale et de matières organiques animales .Il fait partie des adsorbants les plus couramment utilisés dans de nombreuses applications en phase liquide et en phase gazeuse pour ses propriétés adsorbants liées à la porosité et à la surface spécifique. La diversité de ses applications, son impact sur le développement industriel et la santé, montrent son importance à l'heure actuelle [38].

I.8.5.1 Les différentes formes du charbon actif

I.8.5.1.1 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.177 mm comme CAP [39].



Figure I.6: Charbon actif en poudre [15].

I.8.5.1.2 Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [5]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine Nº 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille Nº 40 (0.42 mm) [39].



Figure I.7 : Charbon actif granulé [15].

I.9 Adsorption dynamique ou adsorption en lit fixe (sur colonne)

I.9.1 Généralités

L'adsorption dynamique se produit généralement dans un système ouvert où la solution d'adsorbat traverse en permanence une colonne garnie d'adsorbant. Pour l'adsorption sur colonne, comment déterminer la courbe de percé est une question très importante car elle fournit les informations de base pour la conception d'un système d'adsorption sur colonne. Sans les informations de la courbe de percé, il est impossible de déterminer une échelle rationnelle d'une adsorption sur colonne pour une application pratique. Il existe deux approches largement utilisées pour obtenir la courbe de percé d'un système d'adsorption donné : l'expérimentation directe ou la modélisation mathématique [40].

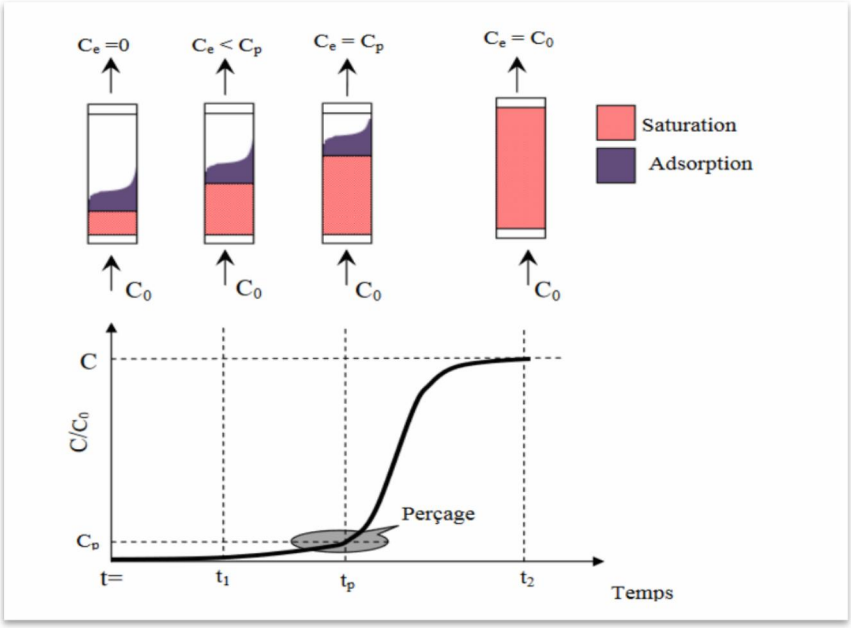


Figure I.8 : Courbe de percée pour un lit fixe [41].

C_0 : Concentration initiale.

C_p : Concentration maximale de sortie tolérée.

C_s : Concentration en sortie du lit fixe.

La forme de la courbe de percée dépend de plusieurs facteurs [41] :

➢ L'équilibre d'adsorption.

➢ La cinétique d'adsorption.

➢ Les paramètres hydrodynamiques du réacteur.

Il est important de noter que les paramètres influençant l'équilibre de l'adsorption dynamique en lit fixe sont identiques à ceux étudiés pour les réacteurs discontinus.

I.9.1.1 Méthode stochastique

Le processus se déroulant dans la colonne d'adsorption est considéré comme aléatoire, car l'évolution de la concentration dans les deux phases ne suit aucune loi prédéfinie. Par conséquent, son étude nécessite une analyse statistique approfondie [42].

I.9.1.2 Méthode mathématique

Comparativement, la modélisation mathématique est simple et facilement réalisée sans appareil expérimental nécessaire, ce qui a suscité un intérêt croissant durant les dernières décennies [40].

Dans ce contexte, l'adsorption est considérée comme un processus résultant de plusieurs étapes successives. Ces étapes sont modélisées par des équations aux dérivées partielles, dérivées des bilans de matière évoqués précédemment [42].

I.9.1.3 Méthode expérimentale (méthode de la zone de transfert de matière (ZTM))

Une approche alternative à la méthode mathématique de dimensionnement d'une unité d'adsorption repose sur le concept de la Zone de Transfert de Matière (ZTM). Développé initialement par Michael pour l'échange d'ions, ce concept a ensuite été adapté par Lukchis à l'adsorption. Il a été observé que, lors de l'adsorption dans une colonne garnie d'adsorbant (filtre), seule une partie du filtre participe activement au processus. Cette zone, dont la profondeur varie, est responsable d'environ 80 % des échanges de soluté entre les phases mobile et fixe. Appelée « Zone de Transfert de Matière », elle se déplace à une vitesse constante à travers le lit d'adsorbant jusqu'à atteindre la saturation. Le dimensionnement d'une colonne d'adsorption selon cette approche repose sur le calcul de trois paramètres intrinsèques caractérisant cette zone, lesquels peuvent être déterminés indépendamment à partir des phases solide ou liquide [42].

I.9.2 Ecoulement dans un lit fixe

Avant d'aborder la modélisation d'un écoulement piston dispersif dans un lit fixe, il est essentiel de vérifier que le lit reste en régime fixe, c'est-à-dire qu'il ne soit pas fluidisé. Pour cela, la vitesse du fluide ne doit pas dépasser une valeur seuil, appelée vitesse limite de fluidisation [41].

Le choix de l'adsorbant est principalement dicté par ses caractéristiques de porosité. On distingue deux grandes catégories d'adsorbants selon leur structure :

- **Les particules monodisperses**, qui ne présentent qu'un seul niveau de porosité. Dans ce cas, la porosité du système est essentiellement due à l'espace libre entre les particules, également appelée porosité interparticulaire (voir figure I.9). Les particules elles-mêmes sont supposées imperméables ou peu poreuses.

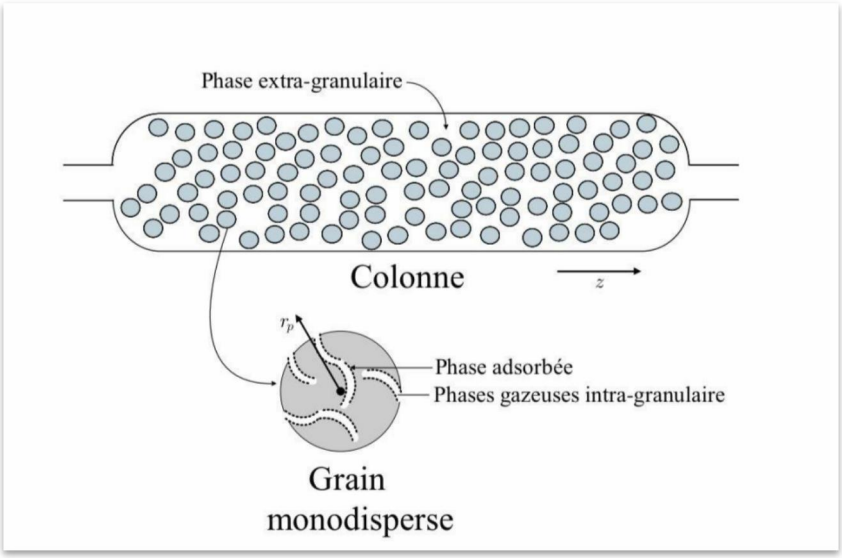


Figure I.9 : Les différentes phases présentes dans un lit d'adsorbant monodisperse [43].

- **Les particules agglomérées**, telles que les zéolithes, sont qualifiées de bidisperses car elles présentent deux niveaux de porosité internes. Le lit constitué de ces particules présente alors trois niveaux de porosité distincts (voir figure I.10) :
  - La porosité extra-granulaire, liée à l'espace libre entre les particules.
  - La macroporosité, située à l'intérieur des particules, entre les cristaux constituant les agglomérats.
  - La microporosité, propre à la structure interne des cristaux.

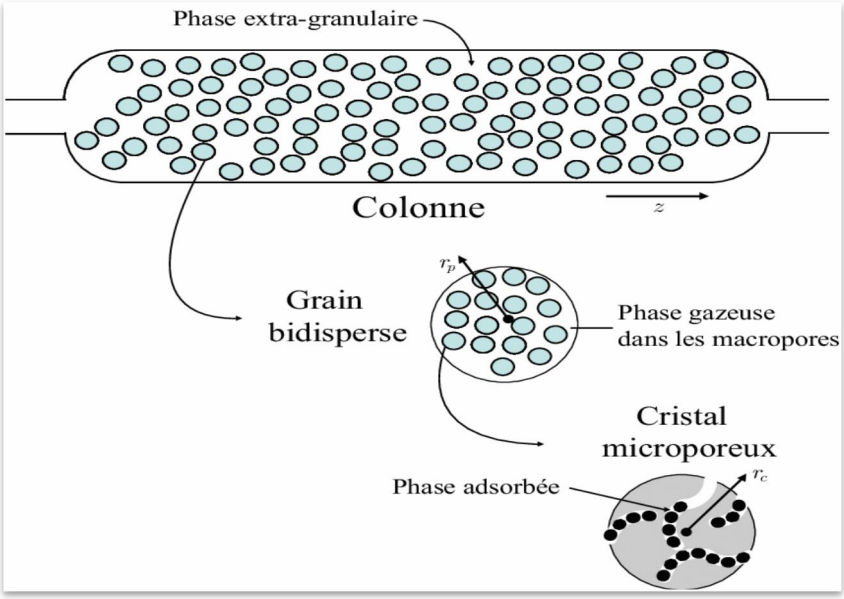


Figure I.10: Les différentes phases présentes dans un lit d'adsorbant bidisperse [43].

I.9.3 La capacité fractionnaire (F)

Elle détermine l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Notée F elle est définie comme étant la quantité qui participe réellement au phénomène d'adsorption par rapport à la quantité totale d'adsorbant. Elle peut être également définie comme étant la quantité d'adsorbat réellement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la zone de transfert de matière. Elle est calculée graphiquement par le rapport [44] :

$$F = \frac{A_Z}{A_{max}} = \frac{\int_{V_{BP}}^{V_E} (C_0 - C_i)dv}{C_0(V_E - V_{BP})} \quad (I.13)$$

Où :

A_{max} : La quantité maximale d'élimination de l'adsorbat par le filtre à l'intérieur de la zone de transfert de la matière.

A_Z : La quantité réellement éliminée à l'intérieur de la zone de transfert de matière.

V_E : Correspond au volume d'effluent traité dont la concentration est égale ou supérieure à 80% de la concentration initiale.

V_{BP}: Correspond au volume d'effluent traité dont la concentration est inférieure à 5% de la concentration initiale.

I.9.4 La hauteur de la zone de transfert de matière (Hz)

C'est dans cette portion du lit que pratiquement se déroule la majeure partie du phénomène. Elle détermine la vitesse d'élimination de l'adsorbat par l'adsorbant, Il s'agit d'un paramètre clé pour quantifier les vitesses globales d'échange [44], et son calcul s'effectue comme suit :

$$H_Z = U_Z \times T_Z \quad (I.14)$$

Uz est la vitesse de déplacement de la ZTM

$$t_Z = t_F - t_{BF} \quad (I.15)$$

Le temps requis par la ZTM, pour s'établir au sommet de la colonne, Z t peut être déterminé expérimentalement, la seule inconnue est U_Z.

A part sa période de formation, la ZTM se déplace le long de la colonne à une certaine vitesse. Par ailleurs, le temps requis pour que la ZTM traverse l'ensemble du lit d'adsorbant est déterminé selon l'équation suivante :

$$t_F - t_f = U \tag{I.16}$$

Avec :

t_F : Temps requis pour la formation de la zone d'adsorption (min).

L'adsorption n'étant pas un phénomène instantané, t_f est le temps requis pour la formation de la zone d'adsorption. Comme la vitesse du mouvement de la zone du transfert de masse est constante, par conséquent :

$$U_Z = \frac{H_Z}{t_Z} = U = \frac{H_b}{t_E - t_f} \tag{I.17}$$

La seule inconnue est le temps de formation de la ZTM, cependant il peut être estimé de la manière suivante [44]:

Si F=0, veut dire que l'adsorbant est entièrement saturé, le temps de formation (t_f) de la ZTM au-dessus du lit devrait être sensiblement égal au temps (t_Z), le temps que met cette dernière à parcourir une distance égale à sa propre profondeur.

Si F=1, alors l'adsorbant est exempt d'adsorbat, le temps de formation de ZTM devrait être très court, à la limite égale à zéro. Ces deux conditions limites sont décrites par une relation :

$$T_f = (1 - F)t_Z = (1 - F)(t_E - t_{BP}) \tag{I.18}$$

Et

$$H_Z = \frac{H_b t_Z}{t_E - t_f} = \frac{H_b(t_E - t_{BP})}{t_{BP} + F(t_E - t_{BP})} \tag{I.19}$$

Finalement en sachant que$t = V/Q$:

$$H_Z = \frac{H_b(V_E - V_{BP})}{V_{BP} + F(V_E - V_{BP})} \tag{I.20}$$

I.9.5 Vitesse de déplacement de la ZTM

Il s'agit d'un indicateur de l'état d'équilibre du processus d'adsorption en régime d'écoulement continu. Elle permet d'évaluer la vitesse de saturation du lit et dépend directement de la hauteur de la ZTM [44].

Elle est calculée par la relation suivante :

$$U_Z = \frac{H_b}{t_Z} = \frac{H_b Q}{V_{BP} + F(V_E - V_{BP})} \quad (I.21)$$

Où :

- H_b : Hauteur du lit (cm)
- t_Z : Temps de passage de la ZTM (min)
- Q : Débit volumique (mL/min)
- V_{BP} : Volume au point de percée (mL)
- V_E : Volume au point d'épuisement (mL)
- F : Facteur de forme de la courbe d'avance

I.9.6 Volume totale traité

Volume totale traité (V_{eff}) correspond au volume total d'effluent traité. Il est proportionnel au débit volumique (Q) donné par la relation suivante [45] :

$$V_{eff} = Qt_{total} \quad (I.22)$$

Où :

t_{total}: Temps total en min.

Q: Débit volumétrique en mL /min.

I.9.7 Quantité totale retenue

La Quantité totale retenue Qt_{total} correspond à la quantité totale retenue dans la colonne pour un débit volumique (Q), une concentration de l'adsorbat initiale C_0 et à l'instant$t$et une hauteur de lit donnée. Elle peut être estimée à partir de la relation suivante [45] :

$$q_{tot} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_0 - C)dt \quad (I.23)$$

I.9.8 Modèles mathématiques relatives à la cinétique d'adsorption en colonne

I.9.8.1 Modèle de Clark

Clark a proposé une nouvelle simulation des courbes de percée 1987. Le modèle développé par Clark repose sur les hypothèses suivantes [46] :

L'utilisation du concept de transfert de masse en combinaison avec l'isotherme de Freundlich L'écoulement.

En utilisant les lois du transfert de masse et en négligeant le phénomène de dispersion, Clark a résolu le système d'équations du transfert de masse et a obtenu la relation suivante :

$$C = \left(\frac{C_0^{n-1}}{1+Ae^{-rt}}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad \text{(I.24)}$$

Avec

$$A = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_b^{n-1}} - 1\right) e^{rtb} \quad \text{(I.25)}$$

n : Paramètre de Freundlich

A et r sont les constantes du modèle et sont obtenues à partir de l'équation suivante :

$$C^{n-1} = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_b^{n-1}} - 1\right) \quad \text{(I.26)}$$

$$Ae^{-rt} = \left(\frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C^{n-1}}\right) \quad \text{(I.27)}$$

En linéarisation cette équation, on obtient :

$$\text{Ln}\, A - rt = \text{Ln}\left(\frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C^{n-1}}\right) \quad \text{(I.28)}$$

I.9.8.2 Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est l'une des approches théoriques les plus répandues et les plus utilisées pour évaluer les performances d'une colonne d'adsorption. Il est exprimé par l'équation suivante [44] :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{th}.Q_0.M}{D} - K_{th}.C_0.t \quad \text{(I.29)}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du polluant ($mg.l^{-1}$).

C : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne ($mg.l^{-1}$).

M : Masse du biosorbant ou la biomasse (g).

K_{th}: Constante de Thomas ($l\,.\,mg^{-1}.\,h^{-1}$).

Q_0 : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse ($mg.\,g^{-1}$).

D : Débit d'alimentation en solution de la colonne ($l.\,h^{-1}$)

t : Temps de percée relative à la concentration C en sortie de la colonne (h).

Le modèle de Thomas, qui suppose une cinétique d'adsorption-désorption de type Langmuir et l'absence de dispersion axiale, est dérivé sous l'hypothèse que la force motrice du taux suit une cinétique de réaction réversible du second ordre.

I.9.8.3 Modèle de Yoon-Nelson

Le modèle Yoon-Nelson est extrêmement concis dans sa forme, supposant que la diminution de la probabilité que chaque adsorbat soit adsorbé est proportionnelle à la probabilité de son adsorption et de sa percée sur l'adsorbant. Il peut être représenté par [10] :

$$\mathrm{Ln}\frac{C}{(C_0-C)} = K_{YN}t - t_{1/2}K_{YN} \qquad (I.30)$$

Avec :

K_{YN} est la constante de vitesse de Yoon-Nelson.

I.9.8.4 Modèle de Wang

Wang et al. (2003) ont développé un modèle de transfert de masse pour décrire la courbe de percée des solutions contenant des ions Co ou Zn dans le lit fixe sur la base des hypothèses suivantes [10]. Le modèle est écrit sous le format Suivant :

$$t = t_{1/2} - \frac{1}{k_w}\mathrm{Ln}\left(\frac{1}{1-x}\right) \qquad (I.31)$$

Où x peut être exprimé comme :

$$x = \frac{C}{C_F} \qquad (I.32)$$

k_w est la constante de vitesse (min^{-1}), $t_{\frac{1}{2}}$ représente le temps nécessaire pour la biosorption de 50 % de l'adsorbant(min), et t correspond au temps de perçage(min).

I.9.8.5 Modèle d'Adams-Bohart

Pour tenir compte de l'adsorption du chlore sur un lit fixe de charbon actif dans un modèle dynamique, Bohart et Adams ont établi l'équation fondamentale décrivant la relation entre C/Co et le temps. Ce modèle, initialement conçu pour les gaz, a ensuite été transposé aux liquides en remplaçant simplement les termes de pression par des termes de concentration, car ils définissent tous deux l'activité chimique d'une solution aqueuse diluée [46]. La forme linéaire de ce modèle est:

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{C}{C_0}\right) = KC_0t - KN_0\frac{Z}{U} \qquad (I.33)$$

Avec :

C_0 et C sont respectivement les concentrations initiale et instantanée de la solution aqueuse(g/L).

K: La constante cinétique$(L/g/min)$.

N_0: La capacité d'adsorption(g/L).

Z : La profondeur du lit dans la colonne(m).

t : Le temps (min).

U : La vitesse de sortie du gaz (m/s).

I.9.8.6 Modèle BDST (Bed Depth Service Time)

Le modèle BDST est un modèle simple qui relie le temps de percée à la hauteur de la colonne en termes des concentrations opératoires et des paramètres d'adsorption. Il est exprimé par l'équation suivante [45] :

$$t = \frac{N_0H}{C_0V} - \frac{1}{K_aC_0}\mathrm{Ln}\left[\frac{C_0}{C} - 1\right] \qquad (I.34)$$

Avec :

C : Concentration en ion métallique en sortie de la colonne (mg/l).

N_0: Capacité d'adsorption par unité de volume du lit (mg/l).

V : Vitesse linéaire $(cm.h^{-1})$.

K_a : Constante de vitesse du modèle BDST $(l.mg^{-1}.h^{-1})$.

t : Temps de percée(h).

H : Hauteur du lit (cm).

C_0 : Concentration initiale de l9ion métallique en solution (mg/l).

I.9.8.7 Modèle de Hutchins

Hutchins a développé un modèle basé sur les travaux de Bohart et Adams. Ce modèle permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption et d'estimer la hauteur critique (H_C), qui représente le front d'adsorption .Ce modèle, présenté en 1973, s'exprime par l'équation suivante [47] :

$$t_P = aH + b \tag{I.35}$$

$$a = \frac{N_0}{C_0 U_0} \tag{I.36}$$

$$b = \frac{1}{K_H . C_0} \mathrm{Ln}\left[\frac{C_0}{C_P} - 1\right] \tag{I.37}$$

En posant $t = 0$, nous obtenons :

$$H_C = \frac{b}{a} \tag{I.38}$$

Avec :

t_P : Temps de percée(min).

H : Hauteur du lit (cm).

N_0 : Capacité d'adsorption du lit $(\mathrm{mg/l})$.

U_0 : Vitesse linéaire $(\mathrm{cm/min})$.

K_H: Constante de vitesse de Hutchins$(\mathrm{l/mg.\,min^{-1}})$.

C_P : Concentration de percée $(\mathrm{mg/l})$.

La capacité maximale d'adsorption (N_0) et la constante K_H ont déterminé en varions la hauteur du lit H, la pente et l'ordonnée à l' origine de la droite t_P=f (H) .

I.10 Conclusion

L'adsorption représente un domaine de recherche et de développement majeur, en raison de son rôle essentiel dans divers secteurs, tels que le traitement des eaux et les industries chimiques, ce qui en fait un sujet d'étude clé pour améliorer son efficacité et étendre ses applications.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les concepts fondamentaux de l'adsorption, en étudiant les modèles mathématiques qui la décrivent, tels que les modèles de Langmuir et de Freundlich. Nous avons également analysé les facteurs influençant l'efficacité de l'adsorption, notamment la nature de la surface spécifique, la température et la concentration du soluté. De plus, nous avons abordé l'adsorption en mode dynamique afin de mieux comprendre le comportement du processus dans des conditions réelles.

Étant donné la complexité du phénomène, l'intelligence artificielle, et en particulier les réseaux de neurones artificiels (RNA), s'est imposée comme une solution efficace pour la modélisation et la prédiction des performances des systèmes d'adsorption, grâce à sa capacité à traiter des relations non linéaires et à analyser de grandes quantités de données. Ce sujet sera exploré en détail dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II :

RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS

II.1 Introduction

Les neurones artificiels, issus des réseaux de neurones artificiels (RNA), sont des modèles informatiques inspirés du fonctionnement des neurones biologiques. Ces systèmes ont révolutionné divers domaines, dont la modélisation de phénomènes complexes dans les sciences de l'environnement et de la chimie. En particulier, les RNA sont utilisés pour prédire et optimiser les processus d'adsorption de substances chimiques, comme les colorants, sur des supports solides tels que le charbon actif. Grâce à leur capacité d'apprendre à partir de grandes quantités de données, les neurones artificiels peuvent fournir des modèles plus précis et plus efficaces que les méthodes traditionnelles, réduisant ainsi le besoin d'expérimentations longues et coûteuses.

Dans le contexte de l'adsorption d'un colorant en phase aqueuse sur du charbon actif, les réseaux de neurones artificiels permettent de simuler et de prédire le comportement du processus d'adsorption sous différentes conditions (pH, température, concentration, etc.).

Ces modèles peuvent optimiser les paramètres de l'adsorption pour améliorer l'efficacité du processus de traitement des eaux, en identifiant les conditions idéales pour l'élimination maximale du colorant. De plus, les méthodes basées sur l'intelligence artificielle offrent l'avantage d'une analyse plus rapide et plus précise des données expérimentales, offrant ainsi de nouvelles perspectives dans la conception de procédés environnementaux plus durables et moins énergivores.

II.2 Les réseaux de neurones artificiels

II.2.1 Définition des réseaux de neurones

L'origine des réseaux de neurones vient de l'essai de modélisation mathématique du cerveau humain les premiers travaux datent de 1943 et sont l'œuvre de W.M.Culloch et W. Pitts. Ils supposent que l'impulsion nerveuse est le résultat d'un calcul simple effectué par chaque neurone et que la pensée née grâce à l'effet collectif d'un réseau de neurone interconnecté.

Un réseau de neurones est un assemblage de constituants élémentaires interconnectés (appelés «neurones» en hommage à leur modèle biologique), qui réalisent chacun un traitement simple mais dont l'ensemble en interaction fait émerger des propriétés globales complexes. Chaque neurone fonctionne indépendamment des autres de telle sorte que l'ensemble forme un système massivement parallèle. L'information est stockée de

manière distribuée dans le réseau sous forme de coefficients synaptiques ou de fonctions d'activation, il n'y a donc pas de zone de mémoire et de zone de calcul, l'une et l'autre sont intimement liés. Un réseau de neurone ne se programme pas, il est entraîné grâce à un mécanisme d'apprentissage. Les tâches particulièrement adaptées au traitement par réseau de neurones sont: l'association, la classification, la discrimination, la prévision ou l'estimation, et la commande de processus complexes. Les réseaux de neurones artificiels consistent en des modèles plus ou moins inspirés du fonctionnement cérébral de l'être humain en se basant principalement sur le concept de neurone [48].

II.2.2 Historique sur les réseaux de neurones

Les réseaux de neurones artificiels sont inspirés du fonctionnement des cellules biologiques, au départ le but est la modélisation mathématique du cerveau humain. Les premiers qui proposent un modèle mathématique sont deux biophysiciens McCulloch et Pitts. Ces deux chercheurs montrèrent, en 1943, que des réseaux de neurones formels simples peuvent théoriquement réaliser des fonctions logiques, arithmétiques. Quelques années plus tard, en 1949, le physiologiste Hebb propose une formulation du mécanisme d'apprentissage, sous la forme d'une règle de modification des connexions synaptiques "règle de Hebb". Le premier réseau de neurones artificiels apparaît en 1957, grâce aux travaux de Rosenblatt qui conçoit le fameux "perceptron". C'est un réseau mono-couche basé sur la règle de Hebb et inspiré du système visuel. Ce réseau a été utilisé pour identification des formes simples et dans le calcul de certaines fonctions logiques. En 1982, Hopfield démontre l'intérêt d'utiliser des réseaux récurrents dits "feed-back" pour la compréhension et la modélisation des processus mnésiques. Ces réseaux récurrents constituent alors la deuxième grande classe de réseaux de neurones, avec les réseaux type perceptron (dits "feed-forward"). En Suite, des travaux de Hopfield, Werbos conçoit l'algorithme de rétro propagation de l'erreur qui offre un mécanisme d'apprentissage pour les réseaux multi-couches de type Perceptron (Multi-layer Perceptron). Cet algorithme de "back-propagation" a été développé et diffusé en 1986 par Rumelhart [49].

II.2.3 Modèle « boîte noire »

Le concept de "boîte noire" est en opposition avec les notions de "modèle de connaissance" ou de "modèle de comportement interne", qui se réfèrent à un modèle mathématique élaboré à partir d'une analyse physique du processus étudié. Ce modèle peut comprendre un nombre limité de paramètres ajustables, qui ont une signification physique.

Le modèle mathématique "boîte noire" est la forme la plus élémentaire et primitive de modèle, réalisé uniquement à partir d'observations et de données expérimentales. Bien qu'il puisse avoir une certaine valeur prédictive dans un domaine spécifique, il ne fournit aucune explication sur les mécanismes sous-jacents du processus étudié [50].

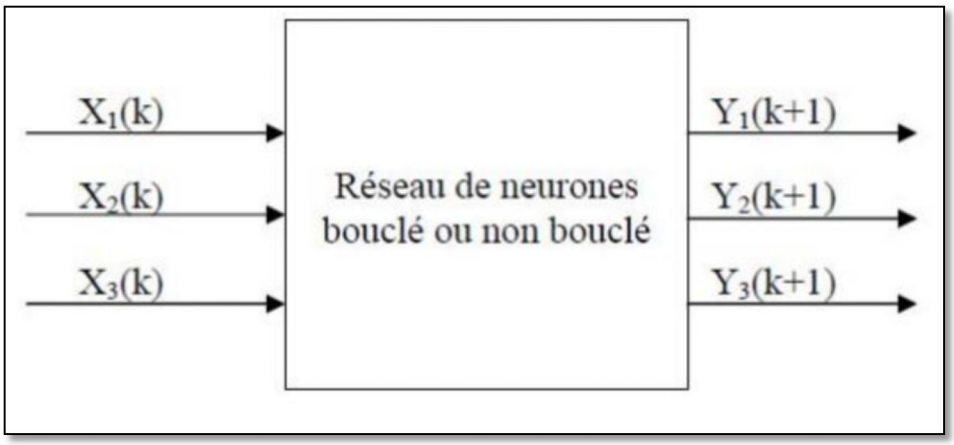


Figure II.1:Diagramme schématique d'un modèle neuronal « boite noire » [41].

II.2.4 Principe du neurone artificiel

Chaque neurone artificiel est un processeur élémentaire. Il reçoit un nombre variable d'entrées en provenance de neurones en amont ou des capteurs composant la machine dont il fait partie. A chacune de ses entrées est associé un poids représentatif de la force de la connexion. Chaque processeur élémentaire est doté d'une sortie unique, qui se ramifie ensuite pour alimenter un nombre variable de neurones en aval. A chaque connexion est associé un poids. Il est commode de représenter graphiquement un neurone comme indiqué sur la figure II.2 Cette représentation est à l'origine de la première vague d'intérêt pour les neurones formels, dans les années 1940 à 1970 [51].

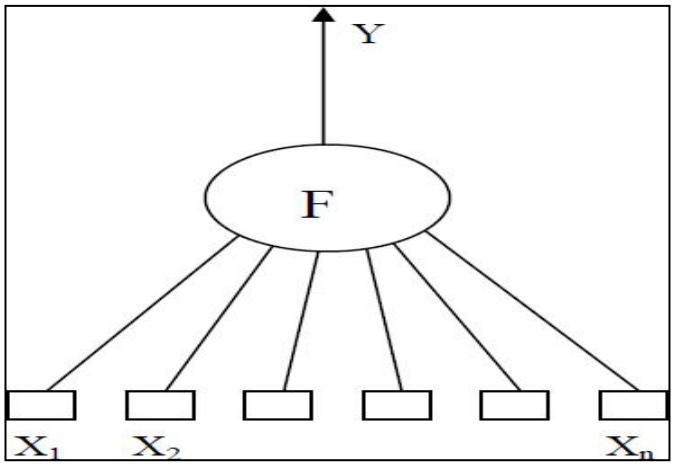


Figure II.2:Schéma d'un neurone artificiel [41].

II.2.5 La différence entre neurones biologiques et neurones artificiels

Un neurone formel est une représentation mathématique et informatique d'un neurone biologique. Le neurone formel possède généralement plusieurs entrées et une sortie qui correspondent respectivement aux dendrites et au cône d'émergence du neurone biologique (point de départ de l'axone). Les actions excitatrices et inhibitrices des synapses sont représentées par des coefficients numériques (les poids synaptiques) associés aux entrées. Les valeurs numériques de ces coefficients sont ajustées dans une phase d'apprentissage. Dans sa version la plus simple, un neurone formel calcule la somme des activations des entrées reçues pondérées par la valeur de connexion synaptique des neurones d'entrées auxquels il est relié. Le neurone effectue ensuite une intégration de cette activité d'entrée en appliquant à cette valeur une fonction d'activation appelée aussi fonction de transfert. Cette fonction de transfert est généralement non linéaire. La valeur finale obtenue est la sortie du neurone. Le neurone formel constitue donc l'unité élémentaire des réseaux de neurones artificiels dans lesquels il est associé à d'autres neurones pour calculer des fonctions d'apprentis-sages complexes, permettant d'associer une entrée (par exemple perceptive) à une réponse (cognitive ou motrice) [52].

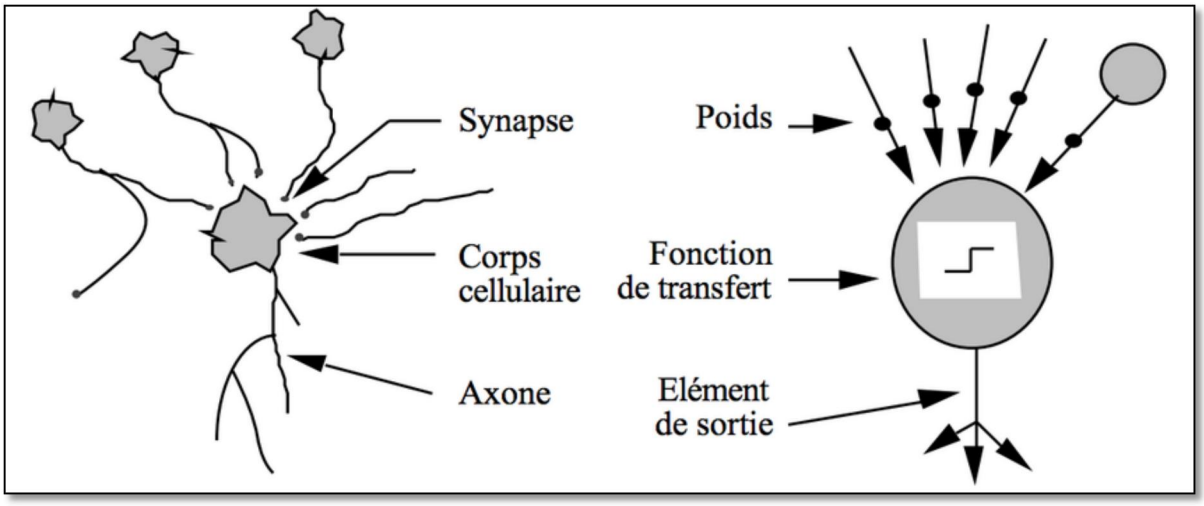


Figure II.3 : Correspondance neurone biologique / neurone artificiel [65].

II.2.6 Connexion entre les neurones

Les connexions entre les neurones qui composent le réseau décrivent la topologie du modèle. Elle peut être quelconque, mais le plus souvent il est possible de distinguer une certaine régularité.

Réseau multicouche (au singulier) : les neurones sont arrangés par couche. Il n'y a pas de connexion entre neurones d'une même couche et les connexions ne se font qu'avec les neurones des couches avales. Habituellement, chaque neurone d'une couche est connecté à tous les neurones de la couche suivante et celle-ci seulement. Ceci nous permet d'introduire la notion de sens de parcours de l'information (de l'activation) au sein d'un réseau et donc définir les concepts de neurone d'entrée, neurone de sortie. Par extension, on appelle couche d'entrée l'ensemble des neurones d'entrée, couche de sortie l'ensemble des neurones de sortie. Les couches intermédiaires n'ayant aucun contact avec l'extérieur sont appelés couches cachées [53].

II.2.7 Architecture des réseaux de neurone

On distingue deux structures de réseau, en fonction du graphe de leurs connexions, c'est-à- dire du graphe dont les nœuds sont les neurones et les arêtes les «connexions» entre ceux-ci [51] :

- Les réseaux de neurones statiques (ou acycliques, ou non bouclés).
- Les réseaux de neurones dynamiques (ou récurrents, ou bouclés).

II.2.8 Réseaux non bouclés

Un réseau de neurones non bouclé, appelé aussi réseau statique, est u n réseau dont le graphe des connexions est acyclique; il réalise une fonction algébrique non linéaire de ses entrées. Comme nous l'avons indiqué au paragraphe précédent, on utilise généralement, pour la modélisation de processus, un réseau comprenant un neurone de sortie linéaire ; un tel réseau réalise donc une combinaison linéaire paramétrée d e fonctions non linéaires paramétrées des variables. Si ces dernières sont les valeurs, décalées d'une période d'échantillonnage, d'un même signal, un tel réseau constitue un filtre non linéaire transverse à temps discret [54].

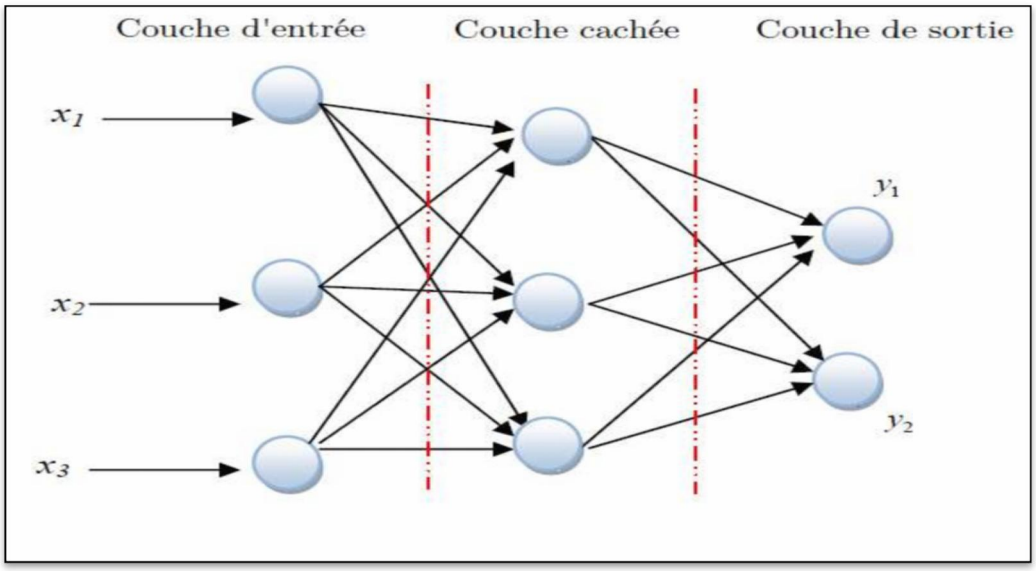


Figure II.4: Réseau non bouclé [41].

II.2.9 Réseaux bouclés

Contrairement aux réseaux de neurones non bouclés dont le graphe de connexions est acyclique, les réseaux de neurones bouclés peuvent avoir une topologie de connexions quelconque, comprenant notamment des boucles qui ramènent aux entrées la valeur d'une ou plusieurs sorties. Pour qu'un tel système soit causal, il faut évidemment qu'à toute boucle soit associé un retard : un réseau de neurones bouclé est donc un système dynamique, régi par des équations différentielles ; comme l'immense majorité des applications sont réalisées par des programmes d'ordinateurs, on se place dans le cadre des systèmes à temps discret, où les équations différentielles sont remplacées par des équations aux différences [55].

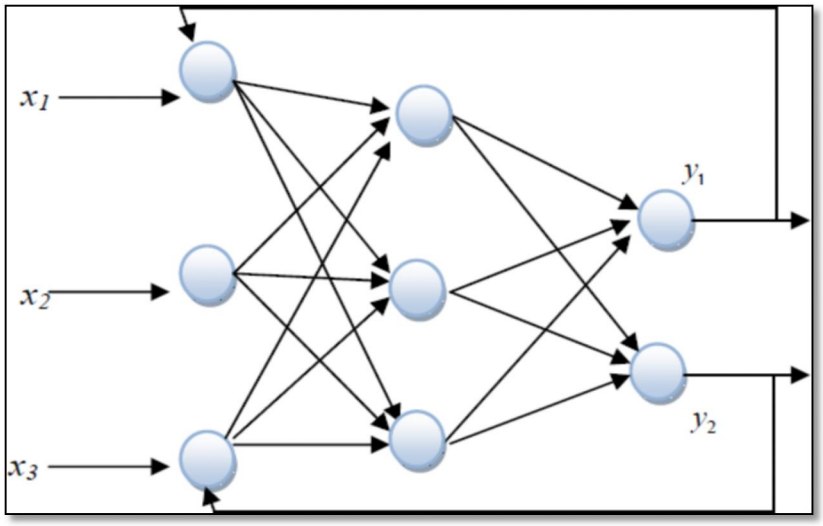


Figure II.5: Réseau bouclé [41].

II.2.10 Réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches (type feedforward)

Le réseau est constitué de plusieurs couches, comportant chacune un nombre donné d'éléments adaptatifs. Les éléments d'une seule couche ne sont pas reliés entre eux. Le neurone de chaque couche est relié à tous les neurones de la couche précédente par le biais de ses entrées et à tous les neurones de la suivante par le biais de sa sortie. Le réseau possède une couche d'entrée liée directement au vecteur d'entrée X, et une couche de sortie donnant les signaux accessibles du réseau. Les couches dont les sorties des éléments ne sont pas accessibles sont dites couches cachées. On les introduit dans le réseau pour augmenter sa capacité à simuler des fonctions de plus en plus complexes [56].

II.2.10.1 Couches d'entrée

Cette couche représente toujours une couche associée aux entrées du système, composée des cellules d'entrée qui correspondent aux k variables d'entrée.

II.2.10.2 Couches cachées

Chaque couche est composée d'un ou plusieurs neurones, dont la fonction d'activation est de la famille des sigmoïdes. Ces neurones n'ont aucun lien avec l'extérieur et sont appelés neurones cachés.

II.2.10.3 Couches de sortie

Les neurones sont reliés entre eux par des connexions pondérées ; ce sont les poids de ces connexions qui gouvernent le fonctionnement du réseau et programment une application de l'espace des entrées vers l'espace des sorties, à l'aide d'une transformation non linéaire [41].

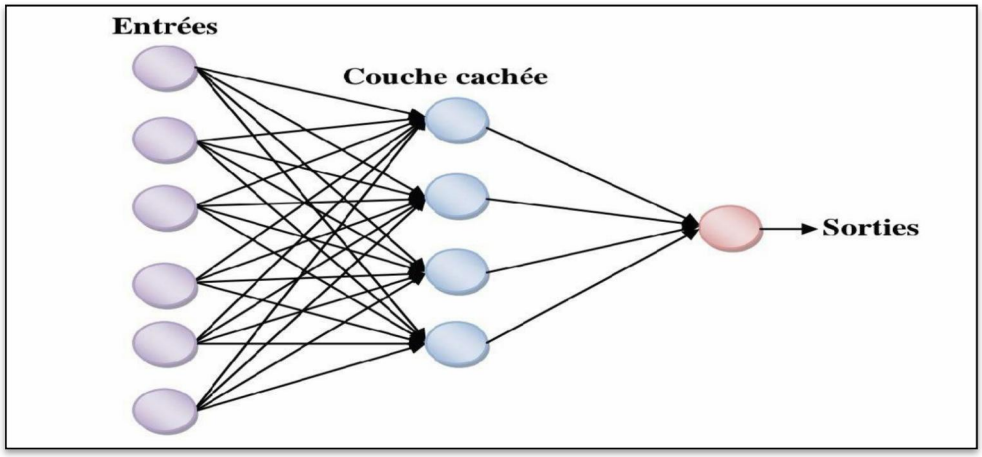


Figure II.6: Exemple d'architecture d'un PMC à n variables d'entrée, une couche cachée avec quatre neurones cachés et une couche de sortie [41].

II.2.11 Choix de la structure du réseau

La structure de réseaux de neurone artificiel est générée par divers paramètres [57] :

– Nombre de neurone de la couche d'entrée et de sortie.

– La taille ou la dimension de l'échantillon d'apprentissage.

– La quantité de bruit dans les sorties du réseau.

– La complexité de la fonction ou de la classification à faire apprendre au réseau.

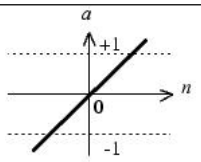
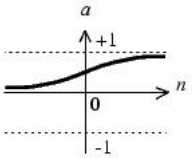
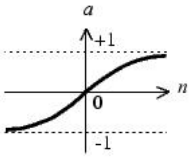
– L'architecture du réseau.

– Modèle de fonction d'activation des neurones cachés.

II.2.12 La fonction d'activation

Est une fonction mathématique responsable du type de l'information émise par le neurone, elle intervient après le calcul de la somme pondérée et l'ajout du biais, elle possède un influe profond sur les performances du réseau. D'où il est préférable de bien choisir le type de cette fonction dans chaque couche du réseau, notons que les neurones d'entrées ne possèdent pas de fonction d'activation, ils utilisent la fonction identité [58].

Tableau II.1: Fonctions de transfert usuelles, a=f(n) [58].

Nom de la fonction	Relation entrée / sortie	Graphe de la fonction	Fonction MATLAB correspondante
Linéaire	$a = n$		Purelin
Logistique (Sigmoïde logarithmique)	$a = \frac{1}{1+e^{-n}}$		Logsig
Tangente hyperbolique	$a = \frac{e^{n}-e^{-n}}{e^{n}+e^{-n}}$		Tansig

II.2.13 Apprentissage des réseaux de neurones

L'apprentissage est vraisemblablement la propriété la plus intéressante des réseaux de neurones. C'est une phase du développement d'un réseau de neurones durant laquelle le comportement du réseau est modifié jusqu'à l'obtention du comportement désiré.

L'apprentissage neuronal fait appel à des exemples de comportement. Durant cette phase de fonctionnement, le réseau adapte sa structure (le plus souvent, les poids des connexions) afin de fournir sur ses neurones de sortie les valeurs désirées. Cet apprentissage nécessite des exemples désignés aussi sous l'appellation d'échantillon d'apprentissage ainsi qu'un algorithme d'apprentissage.

Après initialisation des poids du réseau (en générale des valeurs aléatoires), il y a présentation des exemples au réseau et calcul des sorties correspondantes. Une valeur d'erreur ou de correction est calculée et une correction des poids est appliquée.

Au niveau des algorithmes d'apprentissage, il a été défini deux grandes classes selon que l'apprentissage est dit supervisé ou non supervisé (Mang-Hui, 2005). Cette distinction repose sur la forme des exemples d'apprentissages. Dans le cas de l'apprentissage supervisé, les exemples sont des couples (entrée, sortie associée) alors que l'on ne dispose que de valeurs (entrée) pour l'apprentissage non supervisé [59].

II.2.13.1 Apprentissage supervisé

L'apprentissage supervisé est une technique de modélisation prédictive qui consiste à enseigner à un algorithme à associer une entrée à un résultat tiré d'exemples connus. La première étape est la détermination d'un modèle de données étiqueté. Ensuite, de nouvelles données doivent être identifiées (Cornuéjols, 2011).Dans l'apprentissage supervisé, les classes auxquelles appartiennent les données sont connues à l'avance. Ces connaissances (données, classe d'appartenance) seront utilisées pour élaborer un modèle afin de classer les prochaines données. L'apprentissage supervisé peut-être divisé en deux sous-catégories modèles de régression ou de classification la régression consiste à estimer une réponse, tandis que la classification désigne l'appartenance à un groupe (Gagan Gupta, 2017) [60].

II.2.13.2 Apprentissage par renforcement (semi – supervisé)

L'apprentissage renforcé est une technique similaire à l'apprentissage supervisé à la différence qu'au lieu de fournir des résultats désirés au réseau, on lui accorde plutôt un grade (ou score) qui est une mesure du degré de performance du réseau après quelques itérations. Les algorithmes utilisant la procédure d'apprentissage renforcé sont surtout utilisés dans le domaine des systèmes de contrôle [61].

II.2.13.3 Apprentissage non supervisé

L'apprentissage non supervisé est aussi appelé apprentissage sans enseignant. Dans ce type d'apprentissage, la tâche consistera en la découverte de similarités entre les observations (entrées) dans une collection d'exemples, dans le but de regrouper celles-ci en sous-ensembles appelés clusters ou classes. Une technique employée consiste à implémenter des algorithmes pour rapprocher les exemples les plus similaires et éloigner ceux qui ont le moins de caractéristiques communes.

Aucun expert n'est disponible pour ce type d'apprentissage, il se fait de manière totalement autonome sans l'aide d'un superviseur. L'objectif de cette technique est de procéder à une classification du type regroupement par similitude.

Parmi les algorithmes d'apprentissage non supervisé, nous citons : la k-moyenne (k-Means : recherche des plus proches voisins), le clustering hiérarchique, etc. [62].

II.2.14 Algorithme de rétro propagation

Les réseaux de neurones sont des outils fortement non-linéaires qui utilisent généralement des techniques itératives pour l'apprentissage. Les techniques les plus conseillées pour l'apprentissage des réseaux de neurones sont les algorithmes BFGS (Broyden-Fletcher Goldfarb Shanno) et SCD (Scaled Conjugate Gradient) une amélioration subtile des gradients conjugués, permettant de supprimer la minimisation unidimensionnelle, (Bishop, 1995). Ces méthodes fournissent généralement de meilleurs résultats que les algorithmes plus classiques comme la Descente de Gradient mais ils sont également généralement plus gourmands en termes de mémoire et nécessitent davantage de calculs. Ces techniques peuvent toutefois nécessiter moins d'itérations pour l'apprentissage d'un réseau de neurones compte tenu de leur taux de convergence rapide et d'un critère de recherche plus intelligent [63].

II.2.15 Les avantages des réseaux de neurones

- La capacité de modéliser des problèmes complexes.
- Une plus grande liberté et flexibilité que les approches conventionnelles.
- La capacité d'extraire l'information nécessaire à partir d'un nombre fini d'exemples.
- La capacité d'apprendre avec des données qui contiennent des bruits.
- La capacité de modéliser des problèmes qui présentent une grande variété de données multidimensionnelles [64].

II.2.16 Les inconvénients des réseaux de neurones

- Boite noire.
- Contrairement à la méthode de l'arbre de décision, le résultat est extrêmement opaque.
- Le temps nécessaire à la mise en place d'un programme de formation peut être assez long.
- Représentation complexe.
- Existe un minimum local pour la fonction de coût.
- C`est difficile d'expliquer les résultats quand on n'a pas de connaissances préalables [65].

II.2.17 Analyses statistiques

Les performances du réseau neuronal ont été évaluées à l'aide de deux indicateurs principaux : la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) et le coefficient de détermination (R^2), ainsi que le coefficient de corrélation (R). Ces deux mesures fournissent des informations essentielles sur la précision du modèle et sa capacité à prédire correctement les valeurs cibles. La REQM est utilisée pour quantifier l'écart entre les valeurs réelles et les valeurs prédites, tandis que le coefficient de détermination (R^2) permet d'évaluer dans quelle mesure le modèle explique la variance des données. Le coefficient de corrélation (R), qui est lié au R^2, mesure la force de la relation linéaire entre les valeurs prédites et réelles [41]. Les relations mathématiques pour chacune de ces mesures sont présentées ci-dessous :

$$\mathrm{REQM} = \sqrt{\frac{1}{p}\sum_{q=1}^{p}\left[(Y)_q^{exp} - (Y)_q^{predit}\right]^2} \qquad \text{(II.1)}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{q=1}^{p}\left[(Y)_q^{exp} - (Y)_q^{predit}\right]^2}{\sum_{q}^{p}\left[(Y)_q^{exp} - (Y)_n\right]^2} \qquad \text{(II.2)}$$

$$R = \frac{\sum_{q=1}^{p}\left((Y)_q^{exp} - \overline{(Y)_q^{exp}}\right) - \left((Y)_q^{predit} - \overline{(Y)_q^{predit}}\right)}{\sqrt{\sum_{q=1}^{p}\left((Y)_q^{exp} - \overline{(Y)_q^{exp}}\right)^2 \sum_{q=1}^{p}\left((Y)_q^{predit} - \overline{(Y)_q^{predit}}\right)^2}} \qquad \text{(II.3)}$$

Avec :

q : Le nombre des points des données.

Y_q^{exp}: La sortie expérimentale.

Y_q^{predit}: La sortie prédite par le RNA.

$\overline{Y_q^{exp}}$ et $\overline{Y_q^{predit}}$ sont les valeurs moyennes deY_q^{exp}, Y_q^{predit} respectivement.

II.3 Conclusion

En conclusion, l'utilisation des neurones artificiels dans la modélisation et l'optimisation des processus d'adsorption, tels que l'élimination de colorants en phase aqueuse sur du charbon actif, ouvre de nouvelles perspectives pour les sciences de l'environnement et la chimie industrielle. Ces méthodes basées sur l'intelligence artificielle

permettent d'améliorer l'efficacité des traitements, tout en réduisant les coûts et le temps nécessaires aux expérimentations. Grâce à leur capacité à analyser et à prédire avec une grande précision les conditions idéales d'adsorption, les réseaux de neurones artificiels contribuent à la mise en place de procédés de purification des eaux plus durables, plus performants et plus respectueux de l'environnement.

CHAPITRE III :
MATERIELS ET METHODES

III.1 Introduction

Avec l'essor des techniques d'intelligence artificielle, les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont de plus en plus utilisés pour la modélisation, la prédiction et la simulation des systèmes complexes. Leur capacité à extraire des relations non linéaires entre les variables, sans nécessiter une connaissance exhaustive du système étudié, en fait un outil puissant et polyvalent.

Ce travail vise à développer un modèle basé sur les RNA pour modéliser l'adsorption d'un colorant en phase aqueuse sur un charbon actif. Une comparaison avec des modèles mathématiques traditionnels sera réalisée afin de déterminer la méthode la plus performante pour prédire ce phénomène.

L'évaluation du modèle neuronal :optimisé se fera en confrontant ses résultats aux données expérimentales à l'aide de mesures statistiques telles que le coefficient de corrélation (R) et la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM).

III.2 Méthodologie de travail

La méthodologie adoptée ainsi que les étapes de développement du modèle neuronal sont illustrées sous forme d'organigramme dans la figure III.1

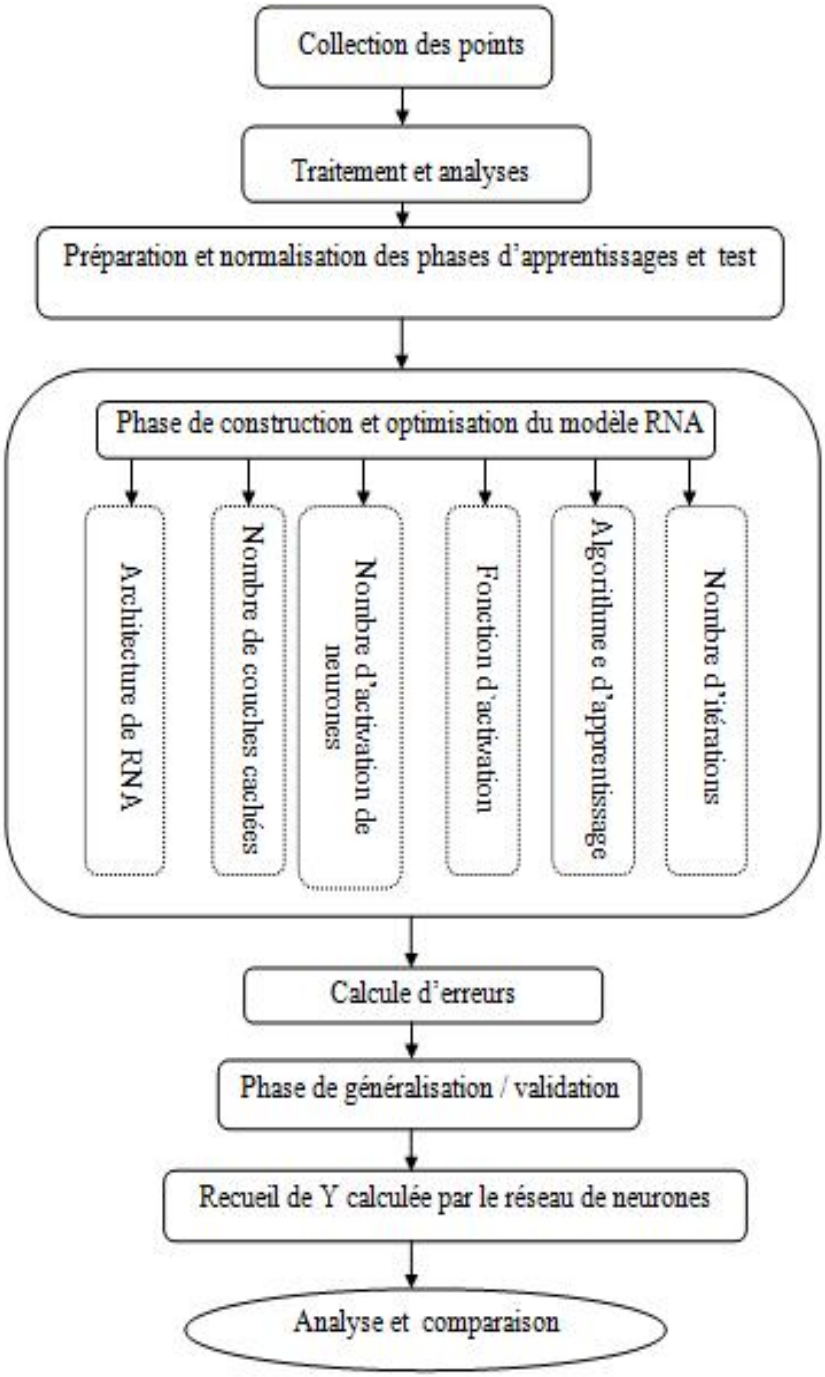


Figure III.1: Procédure de développement d'un RNA.

Les réseaux de neurones artificiels sont développés pour prédire les valeurs de la concentration réduite de (02) colorants, et utilisant (02) types de charbon actif comme adsorbant par le phénomène d'adsorption dynamique et sous des conditions opératoires différentes. La procédure de développement de RNA s'articule sur l`utilisation de logiciel de statistica (STATISTICA8.0,Tulsa;StatSoft,Inc.) comme un outil de calcul.

III.3 Modélisation neuronale d'un système organique d'adsorbat – adsorbant

Deux sous systèmes ont été adaptés pour construire un réseau de neurone artificiel. Le premier sous système adsorbant- adsorbat est Tartrazine /charbon actif PICA F22, le deuxième sous système est Le Blue 5g/charbon actif de coque de noix de coco babassu.

. Les données expérimentales ont été obtenues à partir de la littérature. En premier lieu on s'intéresse à obtenir la structure optimal du RNA qui donne une meilleure corrélation entre les données expérimentales et celles prédites par le RNA, les calculs de coefficients de corrélations (R) et racines carrées les erreurs quadratiques moyennes (REQM) ont été fait.

III.3.1 Collecte de la base des données

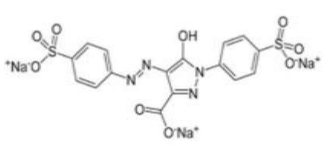
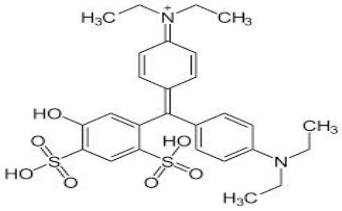
Les données expérimentales de notre système ont été tirées des articles de Krou N. J. [66] et Lopes Matta, G.K., et al [67], puis organisées sous forme de matrice de dimension (431,9). Les caractéristiques du Charbon actif (charbon commercial PICA F22, charbons charbon actif de coque de noix de coco babassu . sont présentées dans les tableaux (III.1).

Tableau III.1: Propriétés de charbon actif (PICA F22, Coque de noix de coco babassu).

Charbon Actif	**Surface spécifique (m^2 /g)**	**Diamètre de particule (mm)**	**Densité apparente (kg/m^3)**
PICA F22	985	0.8-1	933
Coque de noix de coco babassu	1160	0.56	480

L'adsorbat étudié est le Tartrazine et le Blue 5 G, dont ces propriétés sont présentées dans le tableau III.3.

Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques du Tartrazine et Blue 5G.

Propriétés	Tartrazine	Blue 5G
Formule brute	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	$C_{29}H_{20}ClN_7O_{11}S_3$
Masse molaire (g/mol)	534,36	792,14
Pka	pKa_1 = 1,8 ; pKa_2 = 8,3 ; pKa_3 = 10,8	pKa_1 =2,8 pka_2=5,3
Point de fusion (°C)	350	350
Température d'ébullition (°C)	870	279
Densité ($g.cm^{-3}$)	1,93	1.3
Structure chimique		

III.3.2 Sélection des paramètres d'entrés et de sorties du RNA

Les variables d'entrée et de sortie de cette section ont été sélectionnées en fonction des interactions entre les composés organiques, des propriétés des adsorbants et des conditions opératoires de l'adsorption dynamique. Les paramètres d'entrée influençant la capacité d'adsorption dynamique incluent (le temps (t), la surface spécifique (A), le diamètre des particules (d_p), la masse (m), hauteur du lit (H), la concentration initiale (C_0) et le débit (Q). La sortie désirée est la concentration réduite (C/C_0) de notre adsorbat et qui varie entre [0, +1]. Les paramètres d'entrés et de sortie avec ses valeurs minimales et maximale sont données dans le tableau III.4.

Tableau III.3: Paramètres d'entrés et de sorties retirées à partir des références choisies.

Analyses Statistiques	Paramètres	Unité	Minimum	Maximum	Moyenne
Entrées	Temps	min	0.5	7109.85	469.61
	Surface spécifique	m^2/g	861.5	1160	1.058×10^3
	Diamètre de particule	mm	0.56	0.9	0.6760
	Masse	g	5.639	25.63	12.45
	Hauteur du lit	m	0.155	0.18	0.1635
	Masse molaire	g/mol	534.36	669.99	623.73
	Concentration initiale	mol/m^3	0.0514	0.94	0.3713
	Le débit	l/h	0.12	0.6	0.2887
Sortie	Concentration réduite	-	0	1	0.5392

III.3.3 Préparation et division des données

La base de données globale est divisée en trois sous bases :

- Une sous base pour la phase d'apprentissage.
- Une sous base pour la phase de test.
- Une sous base pour la validation.

Tableau III.4: La répartition en pourcentage pour trois sous base.

Partition	Nombre de points	Pourcentage%
Phase d'apprentissage	303	70
Phase de validation	64	15
Phase de test	64	15
Totale	431	100

III.3.4 Normalisation partielle des données

La normalisation a été faite automatiquement par le logiciel STATISTICA entre [-1, +1].

III.3.5 Apprentissage du réseau de neurone

La base de données comprend 431 points est exploitée pour le RNA. Elle est répartie comme suit : 70 % pour la phase d'apprentissage ,15% pour la phase de validation et 15 % pour la phase de teste, ce qui résulte une partition de 303 points de données pour l'apprentissage ,64 points de données pour la phase de validation et 64 point pour la phase de teste.

La structure du RNA se compose de trois (03) couches : une couche d'entrées, une couche cachée et une de sortie. Le nombre de neurones utilisé dans la couche d'entrées est de 08, correspondant aux huit (08) paramètres d'entrée. Pour la couche de sortie, le nombre de neurones est de (01), correspondant à la concentration réduite de deux colorants, L'algorithme d'apprentissage utilisé est celui de quasi-Newton BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-shanno).

Pour obtenir un réseau de neurones optimal donnant des résultats précis aux données expérimentales, une méthodologie d'optimisation a été adoptée, par laquelle les paramètres du réseau de neurones sont optimisés en faisant varier :

- Le nombre de neurones de couche cachée (il est varié entre 8 et 40).
- La fonction d'activation.

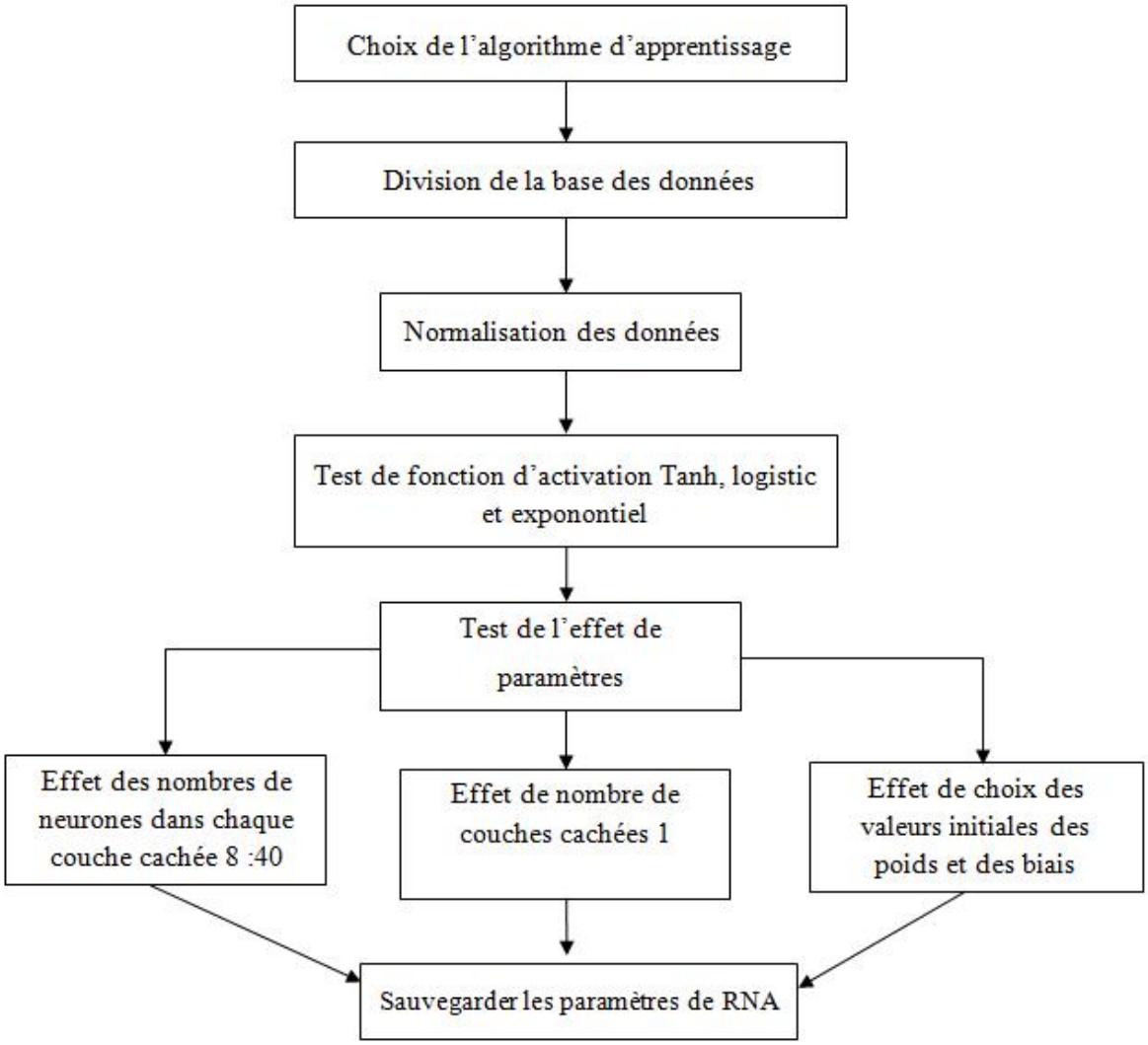


Figure III.2: Etapes d'optimisation du RNA.

III.4 Modélisation utilisant les modèles mathématiques

Deux modèles mathématiques ont été employés pour modéliser l'adsorption dynamique (le modèle de Thomas et celui de Bohart-Adams).

III.4.1 Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est le plus fréquemment cité dans la littérature (voir chapitre I). Son équation s'écrit comme suit :

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{C_0}{C}-1\right)=\frac{K_{th}.Q_0.M}{D}-K_{th}.C_0.t \qquad \text{(III.1)}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du polluant ($mg.l^{-1}$).

C : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne ($mg.l^{-1}$).

M : Masse du biosorbant ou la biomasse (g).

K_{th}: Constante de Thomas ($l\,.\,mg^{-1}.\,h^{-1}$).

Q_0 : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse ($mg.\,g^{-1}$).

D : Débit d'alimentation en solution de la colonne ($l.\,h^{-1}$)

t : Temps de percée relative à la concentration C en sortie de la colonne (h).

III.4.2 Modèle de Bohart- Adams

Bohart et Adams ont développé une équation fondamentale reliant C/Co au temps pour modéliser l'adsorption du chlore sur un lit fixe de charbon actif (voir chapitre I). Sa forme linéaire est la suivante :

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{C}{C_0}\right) = KC_0t - KN_0\frac{Z}{U} \qquad \text{(III.2)}$$

Avec :

C_0 et C sont respectivement les concentrations initiale et instantanée de la solution aqueuse(g/L).

K: La constante cinétique(L/g/min).

N_0: La capacité d'adsorption(g/L).

Z : La profondeur du lit dans la colonne(m).

t : Le temps (min).

U : La vitesse de sortie du gaz (m/s).

Les performances de RNA ont été déterminées en termes de coefficient (R) et de racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) données par les relations suivantes :

$$R = \frac{\sum_{q=1}^{p}\left(\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \overline{\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp}}\right) - \left(\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit} - \overline{\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit}}\right)}{\sqrt{\sum_{q=1}^{p}\left(\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \overline{\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp}}\right)^2 - \sum_{q=1}^{p}\left(\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit} - \overline{\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit}}\right)^2}} \qquad \text{(III.3)}$$

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{p}\sum_{q=1}^{p}\left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit}\right]^2} \qquad \text{(III.4)}$$

Où :

- q est le nombre de points expérimentaux,

- $\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp}$ représente la concentration réduite expérimentale,
- $\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit}$ est la concentration réduite prédit (calculées) par le RNA.
- $\overline{\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp}}$ et $\overline{\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit}}$ sont les valeurs moyennes des concentrations réduites expérimentales et prédites, respectivement.

III.5 Conclusion

En conclusion, ce travail a permis de développer un réseau de neurones artificiel (RNA) pour modéliser l'adsorption dynamique d'un système adsorbant-adsorbat. La comparaison avec les modèles de Thomas et de Bohart-Adams nous permet de déterminer le modèle le plus adapté pour prédire avec précision les concentrations réduites de deux colorants. En adsorption sur lit fixe. Les résultats obtenus seront présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction

Dans cette section, les résultats obtenus de la modélisation du système adsorbant-adsorbat à l'aide du réseau neuronal artificiel sont présentés, accompagnés d'une analyse de la performance du réseau par prédiction. Par ailleurs, les résultats issus de la modélisation mathématique basée sur les modèles conventionnels sont également exposés. Une comparaison entre les deux approches est réalisée à travers les valeurs des erreurs (RMSE) et des coefficients de corrélation (R), afin d'évaluer leur efficacité respective.

IV.2 Résultats et analyse de la modélisation neuronale

IV.2.1 Détermination de la structure optimale du (RNA)

Dans le domaine de la modélisation et de la prédiction, obtenir la structure optimale du modèle est essentiel pour garantir la précision et la fiabilité des résultats. Dans ce contexte, la structure optimale correspond à un coefficient de corrélation proche de 1 et des erreurs (expérimentales et calculées) proches de zéro, ce qui reflète une grande précision du modèle utilisé et la fiabilité des résultats obtenus. En se basant sur ces critères, le modèle le plus adapté sera sélectionné à partir du tableau IV.1, qui présente une évaluation des performances des différents sous- modèle.

Tableau IV.1: Modèle de RNA et les performances de chaque sous-modèle.

Sous modèles	**N° de neurones**			**Performances**		
	Couche d'entrée	**Couche cachée**	**Couche de sortie**	**Train**	**Test**	**Validation**
1	**8**	**25**	**1**	**0.911033**	**0.935212**	**0.910591**
2	8	12	1	0.895499	0.937888	0.913247
3	8	8	1	0.910450	0.932343	0.902679
4	8	8	1	0.893264	0.928903	0.904178
5	8	8	1	0.897223	0.907227	0.904012

À partir des valeurs indiquées dans le tableau IV.1, on constate que le premier sous modèle offre les meilleures performances, ayant obtenu les résultats les plus élevés par rapport aux autres sous modèles, ce qui en fait le choix le plus approprié dans ce contexte.

La structure optimale du réseau a été obtenue en utilisant **08** neurones dans la couche d'entrée et **25** neurones dans la couche cachée et **01** neurone dans la couche de sortie. Les fonctions d'activations logarithmique tangente hyperbolique (tanh) et linéaire (purelin) ont été utilisées dans les couches cachées et de sortie respectivement. L'algorithme d'apprentissage utilisé est quasi-Newton BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno).

Tableau IV.2: Structure optimale du RNA.

Algorithme d'apprentissage	**Couche d'entrée**	**Couche cachée**		**Couche de sortie**	
	Nombre de Neurone	**Nombre de Neurone**	**Fonction d'activation**	**Nombre de Neurone**	**Fonction d'activation**
Quasi-Newton BFGS	8	25	Tanh	1	Purelin

L'architecture optimale de notre modèle est présentée sur la figure IV.1.

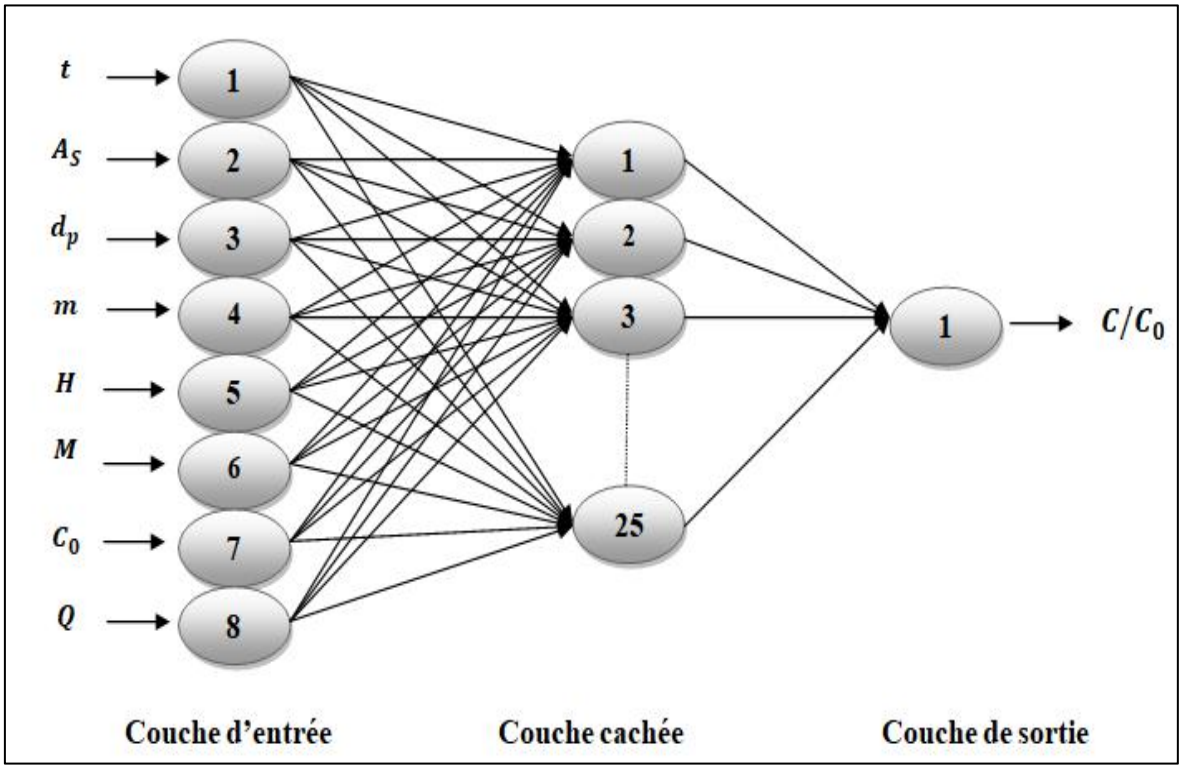


Figure IV.1: Structure optimale du modèle de RNA.

IV.2.2 Interprétation de résultats

Il convient de noter que les courbes de régression ont été tracées pour l'ensemble de la base de données, ainsi que pour les phases d'apprentissage, de test et de validation, afin d'évaluer la performance du modèle RNA dans la simulation des données expérimentales. Comme le montre la figure IV.2, la plupart des points sont proches de la première bissectrice ce qui indique une bonne concordance entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales et souligne la précision et de l'efficacité du modèle RNA.

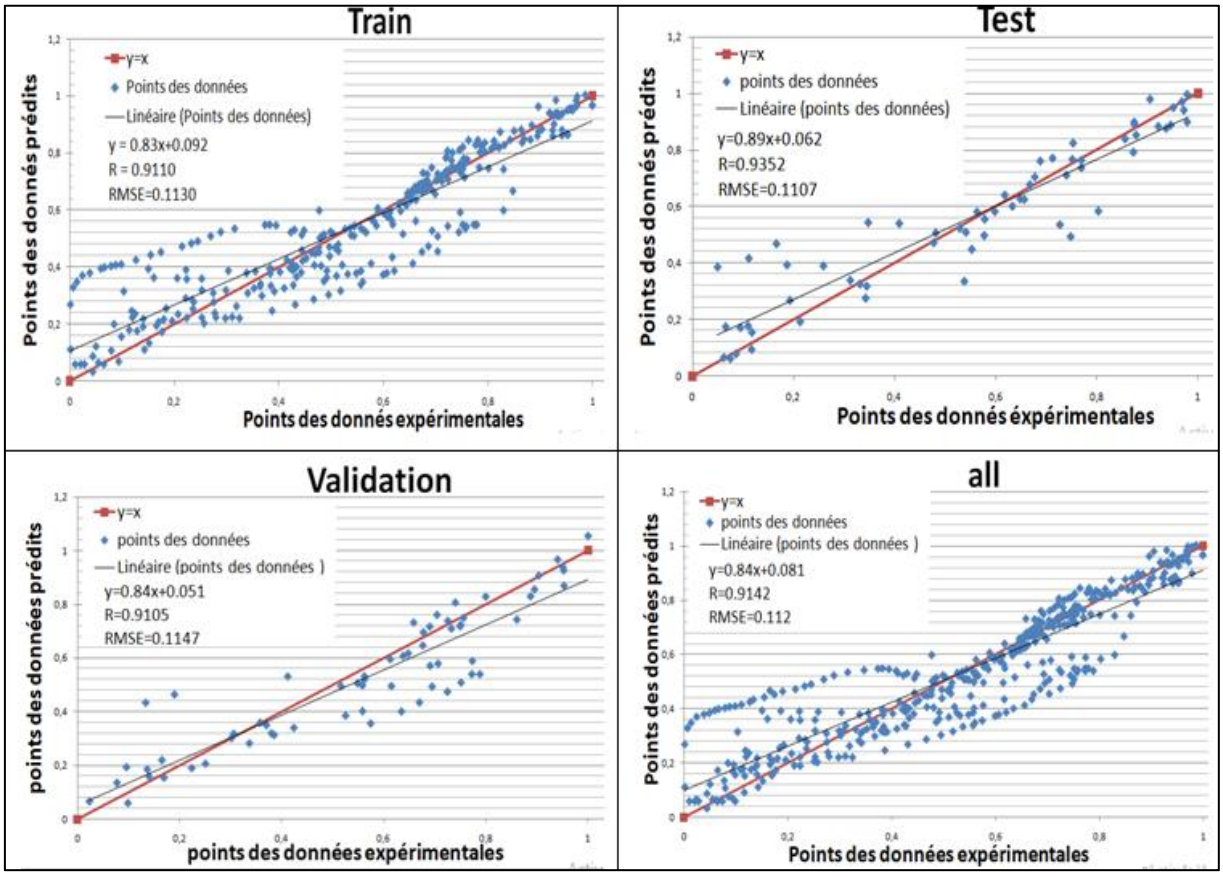


Figure IV.2 : Courbes de percées pour toute la base de données et les 3 phases (apprentissage, test et validation).

L'évaluation des performances du modèle RNA optimisé révèle une forte concordance avec les critères d'idéalité, caractérisés par des valeurs de α proches de 1, de β proches de 0, de R avoisinant 1, et une REQM quasiment nulle. Ces résultats attestent de la précision du modèle dans la prédiction des phénomènes d'adsorption dynamique, comme illustré dans le tableau IV.3. L'approche développée se distingue par sa capacité à ajuster efficacement les données expérimentales, traduisant ainsi la robustesse et la fiabilité du réseau de neurones artificiels mis en œuvre.

Tableau IV.3: Résultats en terme d'erreur (REQM) et le vecteur [α, β, R].

Phase de modélisation	RMSE	R	α	B
Apprentissage	0.1130	0.91103	0.83	0.092
Test	0.1107	0.93521	0.89	0.062
Validation	0.1147	0.91059	0.84	0.051
Totale	0.112	0.9142	0.84	0.081

IV.3 Comparaison avec les modèles mathématiques classiques

Les résultats présentés dans le tableau IV.4 indiquent que sur la base des coefficients de corrélation (R) et des erreurs quadratiques moyennes (RMSE), le modèle de Réseau de Neurones Artificiels (RNA) présente de meilleures performances, puisqu'il a montré des coefficients de corrélation plus élevés et des erreurs plus faibles par rapport aux modèles mathématiques classiques. De plus, le RNA est capable de traiter des relations mathématiques complexes et non linéaires de plusieurs courbes simultanément, contrairement aux modèles mathématiques classiques que nous avons étudiés, où chaque courbe est traitée séparément. Afin d'évaluer la précision des modèles étudiés, les valeurs de R et de RMSE ont été comparées comme illustré dans les figures IV.3 et IV.4.

Tableau IV.4: Evaluation des fonctions d'erreurs pour la comparaison entre les trois modèles (Bohart-Adams, Thomas, et RNA).

N° Du système	Q (L /h)	C_0 (mol /m 3)	H	Modèle de Thomas		Modèle de Bohart –Adams		RNA	
				R	RMSE	R	RMSE	R	RMSE
Système 1 (Tartrazine /charbon actif PICA F22)	0.23	0.94	0.18	0.9227	0.334	0.901	0.215	**0.990**	**0.024**
Système 2 (Le Blue 5G / charbon actif de coque de noix de coco babassu.)	0.12 0.24 0.36 0.48 0.6	0.0522	0.56	0.93	0.4301	0.9412	0.580	**0.998**	**0.013**
	0.24	0.0514 0.0783 0.1238 0.1522	0.56	0.960	0.228	0.9520	0.365	**0.995**	**0.047**

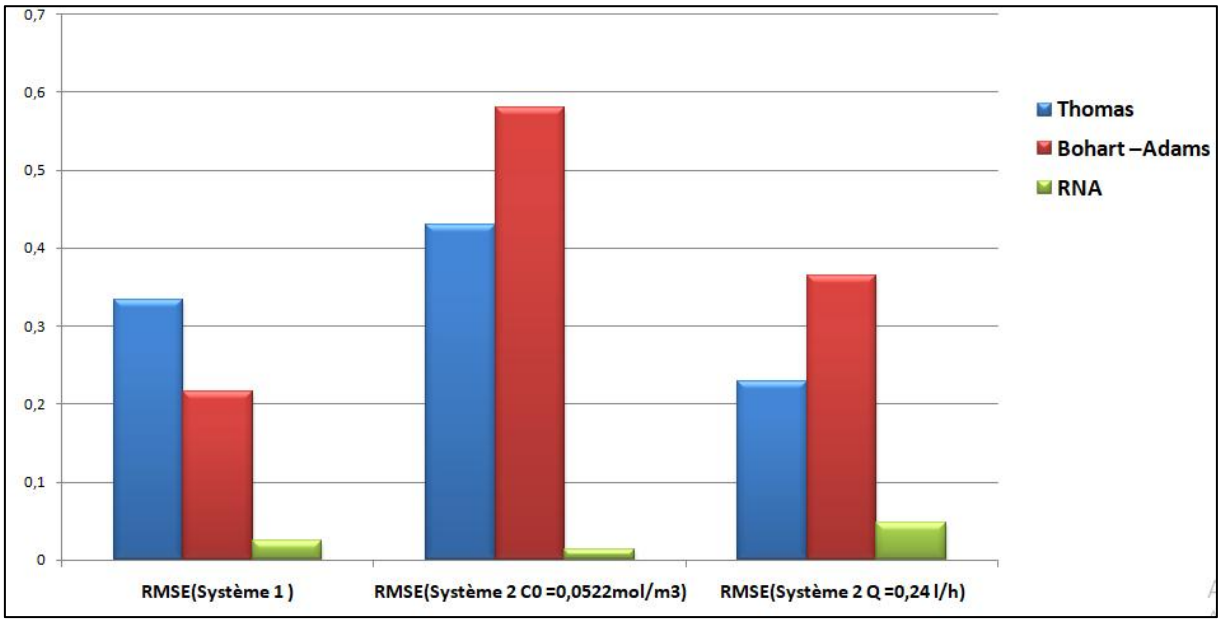


Figure IV.3: Comparaison des erreurs quadratiques moyennes (RMSE) entre le modèle de (RNA) et les modèles mathématiques classiques.

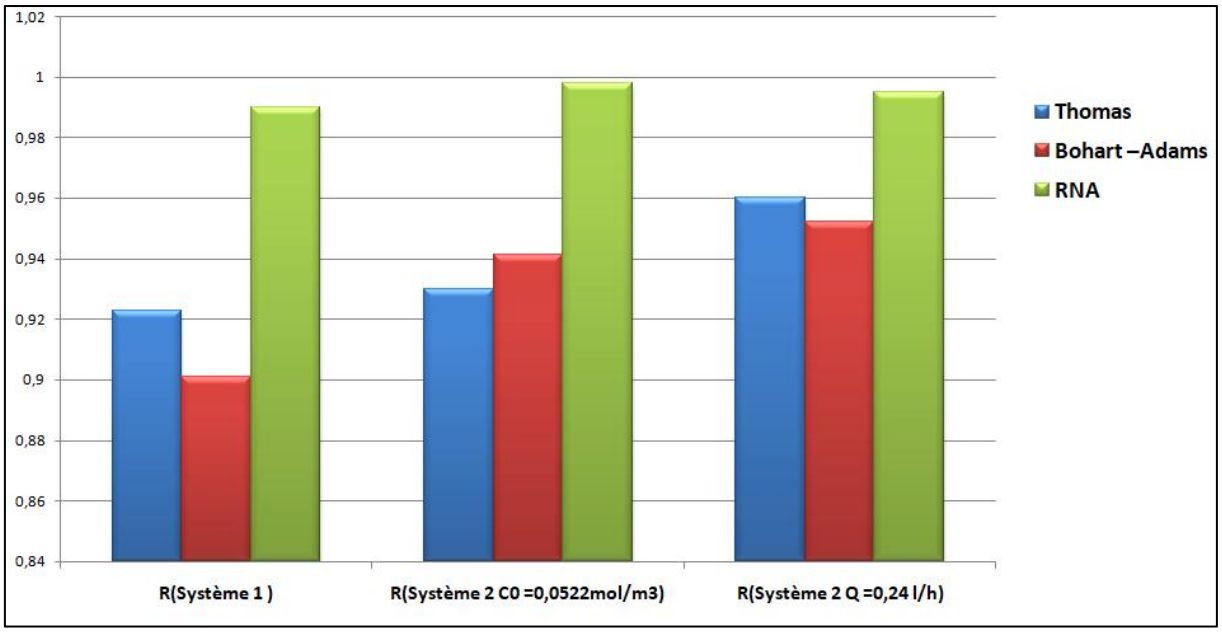


Figure IV.4: Comparaison des coefficients de corrélation (R) entre le modèle de (RNA) et les modèles mathématiques classiques.

IV.4 Analyse de sensibilité

Une analyse de sensibilité a été réalisée afin d'examiner l'influence de chaque variable d'entrée sur la prédiction de l'adsorption dynamique du deux colorants, en utilisant le logiciel STATISTICA. Cette approche permet d'estimer l'importance relative des différentes variables sur la sortie du réseau de neurones. La contribution de chaque descripteur dans le modèle RNA est illustrée dans la figure IV.5. Les résultats obtenus montrent que certaines variables ont un impact plus significatif que d'autres, ce qui souligne leur rôle clé dans l'amélioration de la précision des prédictions.

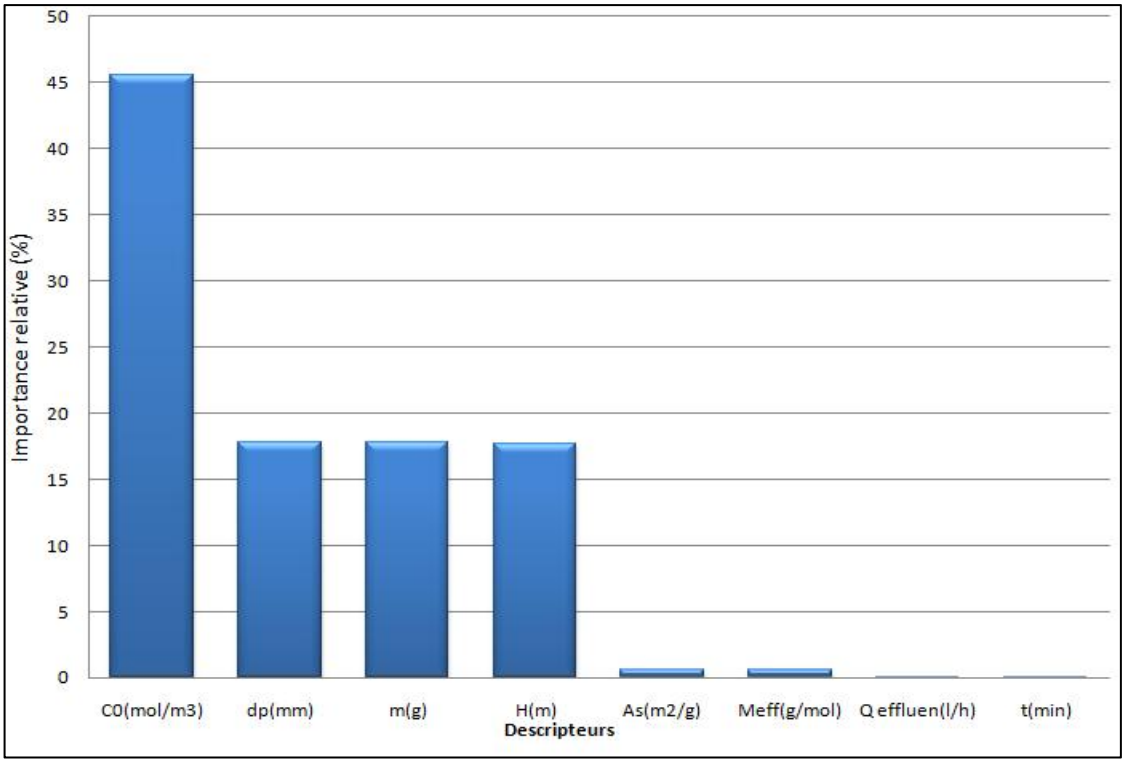


Figure IV.5: Importance relative des descripteurs dans le modèle RNA.

IV.5 Conclusion

En conclusion, les résultats de ce travail montrent l'efficacité des réseaux de neurones artificiels dans la modélisation du processus d'adsorption dynamique des colorants tartrazine et bleu 5G, en utilisant respectivement du charbon actif PICA F22 et du charbon actif de coque de noix de coco babassu.

La comparaison entre le modèle neuronal et les modèles mathématiques classiques a mis en évidence la supériorité du modèle neuronal en termes de précision des prédictions et de fiabilité.

Ce modèle représente une avancée importante pour améliorer la compréhension des phénomènes complexes et leur application dans le traitement des eaux et des systèmes environnementaux, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour les recherches futures.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le cadre de cette étude, nous avons entrepris la modélisation du phénomène d'adsorption dynamique au sein d'un système adsorbant/adsorbat en ayant recours aux techniques d'intelligence artificielle, notamment par le biais d'un réseau de neurones artificiels (RNA) de type perceptron monocouche. Pour optimiser l'apprentissage, l'algorithme de quasi-Newton BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) a été mis en œuvre avec rigueur.

La structure optimale obtenue, constituée de 08 neurones en entrée, 25 neurones dans la couche cachée et 01 neurone en sortie, a permis d'assurer un apprentissage performant, soutenu par l'utilisation de fonctions d'activation de type tangente hyperbolique (couche cachée) et linéaire (couche de sortie).

Les résultats de simulation ont révélé des valeurs remarquablement faibles de la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM), de l'ordre de 0.112 pour toute la base des données, ainsi que 0.1130, 0.1107 et 0.1147 pour les phases d'apprentissage, de test et de validation respectivement. Ces performances sont corroborées par des coefficients de corrélation (R) très élevés, 91.42% pour toute la base des données, ainsi que 91.10%, 93.52% et 91.05% pour les phases d'apprentissage, de test et de validation respectivement, traduisant ainsi une excellente adéquation entre les données expérimentales et les prédictions du modèle.

La comparaison approfondie entre le modèle neuronal développé et les modèles mathématiques classiques a clairement démontré la supériorité du RNA, tant en termes de précision que de robustesse prédictive. Contrairement aux approches conventionnelles, le modèle neuronal a su capter la complexité des relations non linéaires inhérentes au processus d'adsorption continue du deux colorants , tout en offrant la possibilité de simuler avec exactitude diverses courbes de percée.

Ainsi, cette étude met en lumière le potentiel considérable des réseaux de neurones artificiels en tant qu'outils puissants pour la modélisation des phénomènes physico-chimiques complexes. Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses pour l'élargissement de cette approche à d'autres systèmes d'adsorption et à des conditions opérationnelles variées, renforçant ainsi le rôle stratégique de l'intelligence artificielle dans le développement scientifique et industriel futur.

REFERENCES BIBILIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

[1] Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M., Tamimi, M., & Assabbane, A. (2015). Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus. Journal of Materials and Environmental Science, 6(2), 397–406.

[2] Fayoud, N., Alami Younssi, S., Tahiri, S., & Albizane, A. (2015). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. Journal of Materials and Environmental Science, 6(11), 3295–3306.

[3] Sa, D. I., Lo, J., Sa, R. G., & Correa-Murrieta, M. A. (2018).Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent.

[4] Xu, Z., Cai, J. G., & Pan, B. C. (2013).Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. Journal of Zhejiang University - Science A (Applied Physics & Engineering), 14(3), 155–176.

[5] Girgis, B., et al. (2002). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. Microporous and Mesoporous Materials, 52(2), 105–117.

[6] Nouacer, S. (2015). Adsorption : Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar - Annaba.

[7] Mesellem, Y., Abdallah, A. E. H., Laidi, M., Hanini, S., & Hentabli, M. (2021). Artificial neural network modelling of multi-system dynamic adsorption of organic pollutants on activated carbon. Kemija u industriji, 70(1–2), 1–12.

[8] Bellir, K. (2013). Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales : application dans l'imperméabilisation des C.E.T. Thèse du diplôme de docteur, Université de Constantine 3.

[9] Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse du diplôme de docteur, Université de Strasbourg (Géochimie de l'environnement).

[10] Zhe, X., Jian, G., & Bing, C. (2013).Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. Journal of Zhejiang University SCIENCE, 14, 155-176.

[11] Sun, L. M., Meunier, F., Brodu, N., & Marie-Hélène (2020). Adsorption - Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur, J 2730.

[12] AMEN. (n.d.). Adsorption - définitions et explications. Techno-Science.net.

[13] Chemirik, D., & Boumedine, H. (2022). Étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un bioadsorbant à base d'un déchet de bois. Mémoire de master, Université Abdelhamid Ibn Badis.

[14] Boulaajoul, S. (2013). Étude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60). Mémoire de master, Université Kasdi Merbeh Ouarglas.

[15] Adda, A., & Benhamida, S. (2023). Étude de l'élimination du Rouge Bemacide par le procédé d'adsorption sur un charbon actif granulaire. Mémoire de master, Université Abdelhamid Ibn Badis.

[16] Madani, M. (2014). Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Mémoire de master, Université Mohamed Khaider – Biskra.

[17] Cardot, C. (1999). Génie de l'environnement: les traitements de l'eau, procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus. Éditions Ellipses.

[18] Zahaf, F. (2017). Étude structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de doctorat en sciences, Université Mustapha Stambouli de Mascara.

[19] Gharbi, H. K., & Guentrah, K. (2021). Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile. Mémoire de master, Université Abdel Hamid Ibn Badis, Mostaganem.

[20] Teboul, F., Naceur, M. W., Cheknane, B., & Maazouzi, A. (2020).Removal of Cibacet Blue (CB) by adsorption onto an Algerian red slag. Lebanese Science Journal, 21(1), 24–36.

[21] Tessaoui, M. (2022). Élimination d'un colorant basique par charbon actif préparé. Mémoire de master, Université Abdel Hamid Ibn Badis Mostaganem.

[22] Mahboub, M., & Hafiane, N. (2020). Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir des tiges des roseaux par voie chimique. Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla.

[23] Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., & Albourine, A. (2015). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. Journal of Materials and Environmental Science, 6(4), 1049–1059. ISSN: 2028-2508.

[24] Belkhier, L., & Aoun, W. (2020). Élaboration d'un matériau organique/inorganique hydrogel nanocomposite à base du chitosane pour éliminer des polluants. Mémoire de master, Université Ibn Khaldoun Tiaret.

[25] Bouziane, N. (2007). Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine.

[26] Gecgel, C., et al. (2004). Adsorption of cationic dyes on activated carbon obtained from waste Elaeagnus stone. Adsorption Science & Technology, 34(9-10), 512-525.

[27] Fayoud, N., Alami Younssi, S., Tahiri, S., & Albizane, A. (2015). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. Journal of Materials and Environmental Science, 6(11), 3295-3306.

[28] Bouacherine, S. (2013). Élimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras.

[29] Maiza, H. (2009). Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain. Mémoire, École Nationale Supérieure Polytechnique.

[30] McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chemical Engineering Journal, 70, 115-124.

[31] Guessoum, K. (2020). Élimination du nickel (II) à base de noix d'olives. Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra.

[32] Kollar, E. (2005). Aide-mémoire Génie chimique (2ème éd.). DUNOD, pp. 364-366.

[33] Essifi, K., et al. L'argile d'Hier à Demain : la Recherche Scientifique au Service de la Valorisation des Ressources Régionales « Argiles de Type Bentonite ». Université Mohammed Premier, Oujda.

[34] Dali-Youcef, Z., et al. (2006). Élimination des composés organiques par des argiles locales. C. R. Chimie, 9, 1295-1300.

[35] Kärger, J., Vasenkov, S., & Auerbach, S. M. (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology, pp. 446-548.

[36] Chouikhi, N. (2020). Production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption PSA : optimisation numérique par approche multi-échelle. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay.

[37] Marzouk, T. (2012). Étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat, Université de Tunis El-Manar.

[38] Nko'o Abuiboto, M. C., Avom, J., & Mpon, R. (2016). Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de Moabi (Baillonella toxisperma Pierre) par adsorption d'iode en solution aqueuse. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 29(1), 51-60.

[39] Hamad, T. (2020). Synthèse, mise en forme et caractérisation de nouveaux matériaux pour le traitement d'effluents par différents procédés. Thèse de doctorat, Université Yahia Farès de Médéa.

[40] Boucherdoude, A. (2019). Préparation de supports adsorbants par encapsulation pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem.

[41] Guir, L. (2024). Modélisation de l'élimination du phénol à partir d'une phase aqueuse par une méthode d'intelligence artificielle. Mémoire de master, Université Yahia Farès de Médéa.

[42] Namane, A. (2006). Adsorption et biodégradation du phénol par Pseudomonas aeruginosa immobilisé sur du charbon actif en grain. Thèse de doctorat, École Nationale Polytechnique, Algérie.

[43] Leinekugel Le Cocq, D. (2004). Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P. S. A.). Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, France.

[44] Hamouche, A. (2012). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, Algérie.

[45] Sediri, M. (2017). Contribution à la modélisation de l'adsorption dynamique : étude comparative. Thèse de doctorat, Université Yahia Farès de Médéa.

[46] Ghribi, A., & Chlrndi, M. (2011).Modeling of fixed bed adsorption: Application of the adsorption of orange dye. Asian Journal of Textile, 4, 161-171.

[47] Kumar, R., Bhatia, D., Singh, R., Rani, S., & Bishnoi, N. R. (2011).Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass Trichoderma viride in a continuous packed bed column. Int. Biodeterior. Biodegradation, 65, 1133-1139.

[48] Liabes, D., 2017. Les Réseaux de Neurones Artificiels. [en ligne] Sidi Bel Abbès: University. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/319939107

[49] Guellal, A., 2015. Contribution à l'étude et à l'implémentation des commandes en temps réel pour MAS. Thèse de doctorat, École Nationale Polytechnique.

[50] Ben Assia, A., 2023. *Mo*délisation de l'adsorption des systèmes multi-composants. Mémoire de fin d'études de Master, Université Yahia Fares de Médéa.

[51] Ammar, M.Y., 2007. Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition Batch/Continu. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.

[52] Martiel, M., 2016. Réseaux de neurones biologiques et artificiels : vers l'émergence de systèmes artificiels conscients. Bruxelles : De Boeck Supérieur. (Collection Neurosciences et cognition - LMD).

[53] Touzet, C., 1992. Les Réseaux de Neurones Artificiels : Introduction au connexionnisme. EC2. Collection de l'EERIE, dirigée par N. Giambiasi.

[54] Oussar, Y., 1998. Réseaux d'ondelettes et réseaux de neurones pour la modélisation statique et dynamique de processus. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France.

[55] Dreyfus, G., (sans date). Les Réseaux de Neurones. École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI), Laboratoire d'Électronique, Paris.

[56] Boussaoud, B. & Chaib, S., 2002. Identification et commande par réseaux de neurones – Application : bioréacteur. Projet de fin d'études, École Nationale Polytechnique.

[57] Saïfour, K. & Feddak, F., 2022. Utilisation d'une méthode d'intelligence artificielle pour la modélisation d'un procédé de traitement des eaux. Mémoire de Master, Université Yahia Fares de Médéa.

[58] Aissougui, I. & Dahemechi, T.N., 2023. Modélisation des micromachines/capteurs en utilisant les réseaux de neurones artificiels. Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 – Guelma.

[59] Hammouche, M.S., 2012. Identification d'un modèle fractionnaire à l'aide des réseaux de neurones. Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.

[60] Belloum, F., 2023. Apprentissage artificiel pour la détection des fuites et gestion des réseaux d'alimentation en eau potable. Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 – Guelma.

[61] Ben Youcef, Y., 2020. Simulation par les réseaux de neurones du comportement dynamique d'un réacteur continu parfaitement agité. Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah – Ouargla.

[62] Azzi, S. & Boudjemai, L., 2018. Mise en œuvre de l'apprentissage profond pour la détection de Fake News. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

[63] Boukeffa, M.A. & Hemissi, Y., 2024. Modélisation des paramètres liés au dessalement d'eau de mer. Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar – Annaba.

[64] Hakkoum, N. & Haoued Mouissa, A., 2017. Modélisation du comportement dynamique d'un système chimique par les réseaux de neurones. Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah – Ouargla.

[65] Rezgane, A. & Bedda, M.R., 2023. Détection et classification des défauts dans les réseaux électriques par les réseaux de neurones. Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah – Ouargla.

[66] Krou, N.J. (2010) Étude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse.

[67] Matta, G.K.L., Barros, M.A.S.D., Lambrecht, R., Silva, E.A. **et** Lima, O.C.M. **(**2008) Dynamic Isotherms of Dye in Activated Carbon**,** vol. 11, n° 3, p. 365–369.

ANNEXES

Annexe 1 : Valeurs des poids et biais du réseau neuronal (structure 8-25-1).

Connection 8-25-1	Weight values
Var1 --> hidden neuron 1	76,6223
Var2 --> hidden neuron 1	-9,0275
Var3 --> hidden neuron 1	-3,3200
Var4 --> hidden neuron 1	-3,2521
Var5 --> hidden neuron 1	-3,1809
Var6 --> hidden neuron 1	-8,9842
Var7 --> hidden neuron 1	17,2254
Var8 --> hidden neuron 1	-3,6499
Var1 --> hidden neuron 2	-0,1304
Var2 --> hidden neuron 2	3,4299
Var3 --> hidden neuron 2	-3,6757
Var4 --> hidden neuron 2	-3,7341
Var5 --> hidden neuron 2	-3,6935
Var6 --> hidden neuron 2	3,4272
Var7 --> hidden neuron 2	-13,9426
Var8 --> hidden neuron 2	-5,7182
Var1 --> hidden neuron 3	12,7490
Var2 --> hidden neuron 3	20,3949
Var3 --> hidden neuron 3	-2,8916
Var4 --> hidden neuron 3	-3,0039
Var5 --> hidden neuron 3	-2,9038
Var6 --> hidden neuron 3	20,4691
Var7 --> hidden neuron 3	2,5414
Var8 --> hidden neuron 3	6,8474
Var1 --> hidden neuron 4	10,8371
Var2 --> hidden neuron 4	6,3141
Var3 --> hidden neuron 4	-5,8161
Var4 --> hidden neuron 4	-5,8551
Var5 --> hidden neuron 4	-5,8750
Var6 --> hidden neuron 4	6,3029

Var7 --> hidden neuron 4	-8,9568
Var8 --> hidden neuron 4	7,1008
Var1 --> hidden neuron 5	13,3893
Var2 --> hidden neuron 5	9,1647
Var3 --> hidden neuron 5	-2,7813
Var4 --> hidden neuron 5	-2,7171
Var5 --> hidden neuron 5	-2,7294
Var6 --> hidden neuron 5	9,1913
Var7 --> hidden neuron 5	-4,1021
Var8 --> hidden neuron 5	3,6502
Var1 --> hidden neuron 6	2,2350
Var2 --> hidden neuron 6	3,6531
Var3 --> hidden neuron 6	-3,6230
Var4 --> hidden neuron 6	-3,6544
Var5 --> hidden neuron 6	-3,6237
Var6 --> hidden neuron 6	3,6897
Var7 --> hidden neuron 6	-0,5252
Var8 --> hidden neuron 6	-8,2203
Var1 --> hidden neuron 7	45,2856
Var2 --> hidden neuron 7	4,9094
Var3 --> hidden neuron 7	3,6455
Var4 --> hidden neuron 7	3,6712
Var5 --> hidden neuron 7	3,6526
Var6 --> hidden neuron 7	4,8488
Var7 --> hidden neuron 7	20,8741
Var8 --> hidden neuron 7	4,5697
Var1 --> hidden neuron 8	2,0922
Var2 --> hidden neuron 8	2,3806
Var3 --> hidden neuron 8	-3,1542
Var4 --> hidden neuron 8	-3,1860
Var5 --> hidden neuron 8	-3,1223
Var6 --> hidden neuron 8	2,4079
Var7 --> hidden neuron 8	0,9368

Var8 --> hidden neuron 8	-1,2917
Var1 --> hidden neuron 9	125,8632
Var2 --> hidden neuron 9	10,6107
Var3 --> hidden neuron 9	7,4548
Var4 --> hidden neuron 9	7,3779
Var5 --> hidden neuron 9	7,3352
Var6 --> hidden neuron 9	10,5850
Var7 --> hidden neuron 9	-5,2557
Var8 --> hidden neuron 9	-4,9900
Var1 --> hidden neuron 10	3,9701
Var2 --> hidden neuron 10	0,2030
Var3 --> hidden neuron 10	-1,2961
Var4 --> hidden neuron 10	-1,1735
Var5 --> hidden neuron 10	-1,1676
Var6 --> hidden neuron 10	0,2082
Var7 --> hidden neuron 10	0,8622
Var8 --> hidden neuron 10	14,3493
Var1 --> hidden neuron 11	29,6730
Var2 --> hidden neuron 11	-5,2717
Var3 --> hidden neuron 11	-2,7581
Var4 --> hidden neuron 11	-2,7293
Var5 --> hidden neuron 11	-2,7086
Var6 --> hidden neuron 11	-5,3043
Var7 --> hidden neuron 11	20,5128
Var8 --> hidden neuron 11	0,7604
Var1 --> hidden neuron 12	275,8069
Var2 --> hidden neuron 12	-6,3551
Var3 --> hidden neuron 12	22,6219
Var4 --> hidden neuron 12	22,6857
Var5 --> hidden neuron 12	22,6214
Var6 --> hidden neuron 12	-6,3276
Var7 --> hidden neuron 12	-79,5538
Var8 --> hidden neuron 12	-0,2591

Var1 --> hidden neuron 13	100,8805
Var2 --> hidden neuron 13	1,9960
Var3 --> hidden neuron 13	-19,7571
Var4 --> hidden neuron 13	-19,7621
Var5 --> hidden neuron 13	-19,7594
Var6 --> hidden neuron 13	2,0168
Var7 --> hidden neuron 13	26,6213
Var8 --> hidden neuron 13	28,3458
Var1 --> hidden neuron 14	26,4541
Var2 --> hidden neuron 14	0,5515
Var3 --> hidden neuron 14	-3,7768
Var4 --> hidden neuron 14	-3,8256
Var5 --> hidden neuron 14	-3,7363
Var6 --> hidden neuron 14	0,5053
Var7 --> hidden neuron 14	2,5359
Var8 --> hidden neuron 14	8,7887
Var1 --> hidden neuron 15	8,3772
Var2 --> hidden neuron 15	15,2916
Var3 --> hidden neuron 15	-1,3715
Var4 --> hidden neuron 15	-1,4322
Var5 --> hidden neuron 15	-1,4190
Var6 --> hidden neuron 15	15,3539
Var7 --> hidden neuron 15	3,4418
Var8 --> hidden neuron 15	7,5445
Var1 --> hidden neuron 16	42,4359
Var2 --> hidden neuron 16	15,7077
Var3 --> hidden neuron 16	-19,0866
Var4 --> hidden neuron 16	-19,1272
Var5 --> hidden neuron 16	-19,1173
Var6 --> hidden neuron 16	15,6968
Var7 --> hidden neuron 16	-6,3653
Var8 --> hidden neuron 16	46,8652
Var1 --> hidden neuron 17	-52,4992

Var2 --> hidden neuron 17	21,2346
Var3 --> hidden neuron 17	3,1418
Var4 --> hidden neuron 17	3,1696
Var5 --> hidden neuron 17	3,1147
Var6 --> hidden neuron 17	21,1771
Var7 --> hidden neuron 17	-17,3832
Var8 --> hidden neuron 17	24,5384
Var1 --> hidden neuron 18	9,1082
Var2 --> hidden neuron 18	14,7317
Var3 --> hidden neuron 18	-4,8702
Var4 --> hidden neuron 18	-4,8432
Var5 --> hidden neuron 18	-4,8119
Var6 --> hidden neuron 18	14,6822
Var7 --> hidden neuron 18	1,9156
Var8 --> hidden neuron 18	11,4514
Var1 --> hidden neuron 19	39,6367
Var2 --> hidden neuron 19	11,3863
Var3 --> hidden neuron 19	-4,7768
Var4 --> hidden neuron 19	-4,7254
Var5 --> hidden neuron 19	-4,7644
Var6 --> hidden neuron 19	11,4293
Var7 --> hidden neuron 19	8,9281
Var8 --> hidden neuron 19	18,2282
Var1 --> hidden neuron 20	37,0542
Var2 --> hidden neuron 20	5,4663
Var3 --> hidden neuron 20	-0,8607
Var4 --> hidden neuron 20	-0,8344
Var5 --> hidden neuron 20	-0,8093
Var6 --> hidden neuron 20	5,4164
Var7 --> hidden neuron 20	8,0146
Var8 --> hidden neuron 20	6,2920
Var1 --> hidden neuron 21	117,4038
Var2 --> hidden neuron 21	1,8856

Var3 --> hidden neuron 21	-21,0524
Var4 --> hidden neuron 21	-21,0476
Var5 --> hidden neuron 21	-21,0623
Var6 --> hidden neuron 21	1,8500
Var7 --> hidden neuron 21	25,5620
Var8 --> hidden neuron 21	32,3750
Var1 --> hidden neuron 22	30,6471
Var2 --> hidden neuron 22	16,9800
Var3 --> hidden neuron 22	-0,3544
Var4 --> hidden neuron 22	-0,3314
Var5 --> hidden neuron 22	-0,3536
Var6 --> hidden neuron 22	16,9832
Var7 --> hidden neuron 22	7,9692
Var8 --> hidden neuron 22	4,5839
Var1 --> hidden neuron 23	2,1171
Var2 --> hidden neuron 23	-0,9564
Var3 --> hidden neuron 23	-3,3435
Var4 --> hidden neuron 23	-3,3825
Var5 --> hidden neuron 23	-3,4478
Var6 --> hidden neuron 23	-0,9664
Var7 --> hidden neuron 23	2,3253
Var8 --> hidden neuron 23	3,6143
Var1 --> hidden neuron 24	35,6390
Var2 --> hidden neuron 24	0,3093
Var3 --> hidden neuron 24	-3,6267
Var4 --> hidden neuron 24	-3,6819
Var5 --> hidden neuron 24	-3,6804
Var6 --> hidden neuron 24	0,2754
Var7 --> hidden neuron 24	33,5390
Var8 --> hidden neuron 24	7,1792
Var1 --> hidden neuron 25	61,1402
Var2 --> hidden neuron 25	-1,2408
Var3 --> hidden neuron 25	-6,4607

Var4 --> hidden neuron 25	-6,4152
Var5 --> hidden neuron 25	-6,4615
Var6 --> hidden neuron 25	-1,2372
Var7 --> hidden neuron 25	2,1405
Var8 --> hidden neuron 25	21,2747
input bias --> hidden neuron 1	-12,2319
input bias --> hidden neuron 2	-0,2563
input bias --> hidden neuron 3	17,5073
input bias --> hidden neuron 4	0,5086
input bias --> hidden neuron 5	6,4417
input bias --> hidden neuron 6	0,0844
input bias --> hidden neuron 7	8,4745
input bias --> hidden neuron 8	-0,7955
input bias --> hidden neuron 9	17,8887
input bias --> hidden neuron 10	-1,0464
input bias --> hidden neuron 11	-8,0678
input bias --> hidden neuron 12	16,2917
input bias --> hidden neuron 13	-17,7743
input bias --> hidden neuron 14	-3,1713
input bias --> hidden neuron 15	13,9024
input bias --> hidden neuron 16	-3,3746
input bias --> hidden neuron 17	24,3149
input bias --> hidden neuron 18	9,8097
input bias --> hidden neuron 19	6,5916
input bias --> hidden neuron 20	4,5072
input bias --> hidden neuron 21	-19,2506
input bias --> hidden neuron 22	16,7437
input bias --> hidden neuron 23	-4,3667
input bias --> hidden neuron 24	-3,4390
input bias --> hidden neuron 25	-7,7115
hidden neuron 1 --> Var9	-0,3649
hidden neuron 2 --> Var9	-5,5210
hidden neuron 3 --> Var9	-3,9362

hidden neuron 4 --> Var9	14,9655
hidden neuron 5 --> Var9	-2,4242
hidden neuron 6 --> Var9	1,3392
hidden neuron 7 --> Var9	-17,3917
hidden neuron 8 --> Var9	8,9861
hidden neuron 9 --> Var9	9,2088
hidden neuron 10 --> Var9	-3,7096
hidden neuron 11 --> Var9	0,4954
hidden neuron 12 --> Var9	27,8738
hidden neuron 13 --> Var9	10,0201
hidden neuron 14 --> Var9	7,1958
hidden neuron 15 --> Var9	2,4642
hidden neuron 16 --> Var9	-22,9904
hidden neuron 17 --> Var9	11,8089
hidden neuron 18 --> Var9	4,1675
hidden neuron 19 --> Var9	-8,1327
hidden neuron 20 --> Var9	2,6671
hidden neuron 21 --> Var9	-9,1678
hidden neuron 22 --> Var9	-20,1791
hidden neuron 23 --> Var9	-5,3585
hidden neuron 24 --> Var9	-3,1006
hidden neuron 25 --> Var9	-1,1400
hidden bias --> Var9	-1,9874