REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie Des Procèdes
Spécialité : Génie Chimique

Modélisation de l`adsorption des systèmes multi-composants

Réalisé par :

Mlle. BEN ASSIA Assia

Devant le jury composé de :

Pr. Latifa. KHAOUANE	Présidente
Dr. Yamina. AMMI	Examinatrice
Dr. Siham CHABA MOUNA	Promotrice
Pr. Salah. HANINI	Co-promoteur
Dr. Abdellah. IBRIR	Co-promoteur

Promotion 2022 /2023



REMERCIMENT

Avant tout, je remercie Allah pour la santé, la patience, le courage et la force qu'il m'a donné durant toutes mes années d'études.

Je tiens particulièrement à remercier mon promoteur Docteur **Chaba Mouna Siham** et à mon Co-promoteurs professeur **HANINI Salah** et Docteur **IBRIR Abdellah** pour leurs temps précieux qu'ils m'ont consacré, qui ont dirigé et suivi mon travail et qui ont toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, scientifiquement et moralement. Je remercie les membres de jury d'avoir bien voulu accepter d'évaluer ce travail, je vous en suis très reconnaissant et en espérant être à la hauteur de votre confiance.

J'adresse également mes sincères remerciements à tous les enseignants du département du génie des procédés et environnement qui ont contribué à notre formation.

Un énorme merci à tous mes amis et mes collègues d'étude sans exception, et toute personne qui m'a aidée de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail.

Dédicace

« La vie n'est pas un éclair, et un jour de réussite est un jour très cher »

Je dédie ce modeste mémoire :

A ALLAH tout puissant qui m'assistée en me donnant la force et la santé pour réaliser le présent travail.

A mes très chers parents

A mes frères : Tayeb ; Youness ; Bilal ; Mouhamed.

A toutes mes amies surtout : Ines ; Samer ; Imen ; Halima.

A tous la famille BEN AISSA.

Á Toutes la promotion de génies chimique

« Master »2022-2023. *Assia*

نمذجة امتصاص الأنظمة متعددة المكونات

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو إنشاء نموذج عصبي قادر على التنبؤ بالكميات الممتصة من خليط ثنائي (يتكون من حمض أزرق 92 والأخضر المباشر 6) على GPN (الهندسة المعمارية النانوية للبوليمرية الجوزاء) ، باستخدام الامتزاز متعدد المكونات. يتم تنفيذ هذه النمذجة باستخدام برنامج Matlab®. أظهرت النتائج أن الشبكة العصبية الثابتة المحسّنة (RNSO) لها بنية (7-18-13-2) ، مع 7 خلايا عصبية في طبقة الإدخال ، و 18 خلايا عصبية في الطبقة المخفية الأولى ، و 13 خلية عصبية في الطبقة المخفية الثانية و 2 الخلايا العصبية الإخراج. يستنسخ RNSO بأمانة البيانات التجريبية المتاحة في الأدبيات بدقة عالية: خطأ جذر متوسط التربيع (RMSE) يبلغ 2.1096 ومعامل ارتباط R^2 يبلغ 0.96. تؤكد هذه النتائج متانة النموذج العصبي الراسخ.

الكلمات المفتاحية: امتزاز متعدد المكونات، الشبكات العصبونية الاصطناعية، نمذجة، ملونات.

Modeling the adsorption of multi-component systems

Abstract

The aim of this study is to create a neural model capable of predicting the adsorbed quantities of a binary mixture (composed of acid blue 92 and direct green 6) on the adsorbent GPN (Gemini Polymeric Nanoarchitecture), using the multi-component adsorption. This modeling is carried out using a Matlab® program. The results show that the optimized static neural network (RNSO) has an architecture of (7-18-13-2), with 7 neurons in the input layer, 18 neurons in the first hidden layer, 13 neurons in the second hidden layer and 2 output neurons. The RNSO faithfully reproduces the experimental data available in the literature with high precision: a root mean square error (RMSE) of 2.1096 and a correlation coefficient R2 of 0.96. These results confirm the robustness of the established neural model.

Keywords: Multi-component adsorption, Artificial neural networks, Modeling, Dyes

Modélisation de l`adsorption des systèmes multi-composants

Résumé

Le but de cette étude est de créer un modèle neuronal capable de prédire les quantités adsorbées d'un mélange binaire (composé d'acide bleu 92 et de vert direct 6) sur l'adsorbant GPN (Gemini Polymeric Nanoarchitecture), en utilisant l'adsorption multi-composant. Cette modélisation est réalisée en utilisant un programme Matlab®. Les résultats montrent que le réseau de neurones statiques optimisé (RNSO) possède une architecture de (7-18-13-2), avec 7 neurones dans la couche d'entrée, 18 neurones dans la première couche cachée, 13 neurones dans la deuxième couche cachée et 2 neurones en sortie. Le RNSO reproduit fidèlement les données expérimentales disponibles dans la littérature avec une grande précision : une erreur quadratique moyenne (REQM) de 2.1096 et un coefficient de corrélation R2 de 0.96. Ces résultats confirment la robustesse du modèle neuronal établi.

Mots clés : Adsorption multi-composant, Réseau de neurones Artificiel, Modélisation, Colorants.

Table des matières I
Liste des figures II
Liste des tableaux III
Liste des abréviations VI
Liste des nomenclatures V
Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I.1. Introduction 3
I.2. Adsorption statique mono-composants 3
I.2.1. Définition de l'adsorption 3
I.2.2. Les différents types d'adsorption 4
I.2.2.1.Adsorption chimique (chimisorption) 4
I.2.2.2 Adsorption physique (physisorption) 4
I.2.3. Mécanisme d'adsorption 5
a. Diffusion externe 5
b. Diffusion interne 5
c. Diffusion de surface 5
I.2.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption 5
I.2.4.1 .Facteurs liés à l'adsorbant 6
a. Origine de l'adsorbant 6
b. Surface spécifique 6
c. Distribution de la taille des pores et des gains 6
I.2.4.2 Facteurs liés à l'adsorbat 6
a. Polarité 6
b. Solubilité 7
c. Dimension moléculaire 7
I.2.4.3.Les paramètres physico-chimiques du milieu 7
a. Concentration 7
b. Le pH 7
c. La température 7
c. Vitesse d'adsorption 7
I.2.5.Les isothermes d'adsorption 7
I..2.5.1. Classification des isothermes d'adsorption 8
a. Classe S 8
b. Classe L 8
c. Classe H 8
d. Classe C 8
I.2.5.2. Modèle d'isotherme d'adsorption 9
I.2.5.2.1. Modèle de Langmuir 9
I.2.5.2.2. Théorie de BET 10
I.2.5.2.3. Modèle de Freundlich 10
I.2.5.2.4. Modèle de Temkin 10
I.2.5.2.5.Isothermes de Dubinin-Radushkevish 11
I.2.5.2.6. Isothermes de Toth 11
I.2.5.2.7.Isotherme d'Elovich 12
I.3.Adsorption statique multi-composants 12
I.3.1. Modèles mono-constituant étendus en modèles multi-constituants 12
I.3.1.1. Modèles de Freundlich étendus 12
I.3.1.2. Modèles de Langmuir étendus 12
I.3.2. Modèles d'adsorption en multi-constituants 13
I.3.2.1Modèle de Langmuir 13

Table des matières

I.4. La cinétique d'adsorption 13
I.4.1. Modélisation des cinétiques 14
- Le modèle de pseudo-premier ordre 14
- Le modèle pseudo-second ordre 15

I.5. Etude thermodynamique 15
I.5.Types d'adsorbants 16
I.5.1. Charbons actifs 16
I.5.2. L'argile 17
I.5. 3. La zéolithe 17
I.5.4. Le gel de silice 18
I.6.5. Adsorbants à base de polymères 18
I.7.Domaine d'application de l'adsorption 18
I.8.Les colorants 18
I.8.1Classification des colorants 19
a. Classification technologique 19
b. Classification technique 19
c. Classification chimique 20
I.8.2.Utilisation et application des colorants 20
I.8.3 Toxicité et impact environnemental 20
I.8.3.1. Toxicité sur la santé humaine 20
I.8.3.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels 21
I.9. Définition des métaux lourds 21
I.9.1. Classification des métaux lourds 22
I.9.1.1.Les éléments trace essentiels 22
I.9.1.2. Les éléments trace non essentiels 23
I.9.2. Sources d'émission 23
I.9.2.1. Les sources agricoles 23
I.9.2.2. Les sources industrielles 23
I.9.2.3. Les sources naturelles 24
I.9.3. Toxicité des métaux lourds 24
I.9.4. Effet des métaux lourds 24
I.9.4.1. Effet sur la santé 24
I.9.4.2. Effet sur l'environnement 24
I.10. Conclusion 25

Chapitre II : les réseaux de neurones artificiels

II.1.Introduction 26
II.2. Historiques sur les réseaux de neurones 26
II.3. Les réseaux de neurones artificiels 27
II.3.1. Définition 27
II.3.2. Principe du neurone artificiel 28
II.3.3. Neurones biologiques et artificiels 29
II.3.4. Architecture des réseaux de neurone 31
II.3.4.1 Réseau de neurones non bouclés 31
II.3.4.2. Réseaux bouclés 32
II.3.5. Connexion entre les neurones 32
II.3.6. Réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches (type feedfoward) 33
II.3.7. Fonctions d'activations 34
II.3.8. Choix de la structure du réseau 35
II.3.9. Apprentissage des réseaux de neurones 35
II.3.9.1. Apprentissage supervisé (supervised learning) 35
II.3.9.2. Apprentissage non supervisé 36

II.3.10. Modélisation à l'aide de réseaux de neurones 37
II.3.10.1. Modèle « boîte noire » 37
II.3.10.2. Modèle « boite grise » ou hybride 37
II.3.11. Conclusion 38

Chapitre III : Modélisation de l'adsorption des colorants à l'aide de réseaux de neurones artificielle.

III.1. Modélisation de l'adsorption des colorants à l'aide de réseaux de neurones artificielle 39
III.1.1. Base de données 39
III.1.2. Méthodologie de calcul 39
III.1.2.1. Choix des entrées et des sorties 40
III.1.2.2. Préparation de la base de données 41
III.1.2.3. Normalisation des données 42
III.1.2.4. Dénormalisation des données 42
III.1.3. Résultats et discussion 43
III.1.3.1. Choix des paramètres de RNA 44
III.1.3.2. Concept du réseau de neurones de type feedforward 44
III.1.3.3. Nombre de couches cachées 46
III.1.4. Interprétation des résultats 51
III.1.5. Critères de performances statistiques (Analyse et évaluation d'un modèle) 54
III.5. Conclusion 55
Conclusion générale 56
Références bibliographiques 57

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption.

Figure I.1	Phénomène d'adsorption	3
Figure I.2	Phénomène de chimisorption et physisorption	4
Figure I.3	Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	5
Figure I.4	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif	6
Figure I.5	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles étal	8
Figure I.6	Modèle d'adsorption en monocouche	9
Figure I.7	Modèle d'adsorption en multicouches	10
Figure I.8	Structure du volume poreux d'un bon adsorbant	14
Figure I.9	Charbon actif, en poudre ou en granulé	17
Figure I.10	Structure élémentaire des zéolithes	17
Figure I.11	Le tableau périodique	22

Chapitre II : Les réseaux de neurones artificiels

Figure II.1	Neurone artificiel.	29
Figure II.2	Structure d'un réseau de neurone biologique.	29
Figure II.3	Schéma d'un neurone artificiel.	30
Figure II.4	Comparaison entre un neurone biologique et un neurone formel.	30
Figure II.5	Réseaux de neurones les plus utilisés.	31
Figure II.6	Schéma Réseau multicouche non bouclé classique.	31
Figure II.7	Réseau bouclé.	32
Figure II.8	Le neurone amont, j le neurone aval et Wij le poids de la connexion.	33
Figure II.9	Structure d'un réseau de neurone multicouche.	33
Figure II.10	Les modèles de fonctions d'activation.	34
Figure II.11	Principe d'apprentissage supervisé.	36
Figure II.12	Principe d'apprentissage non supervisé.	36
Figure II.13	Diagramme schématique d'un modèle neuronal « boite noire »	37

Liste des figures

Chapitre III: Modélisation de l'adsorption des colorants à l'aide de réseaux de neurones artificielle .

Figure III.1 Méthodologie de calcul de la quantité adsorbée (q_e) par les réseaux de neurones. 40

Figure III.2 Organigramme de la méthodologie de calcul du RNA. 43

Figure III.3 Réseau de neurones artificiels de type feedforward. 45

Figure III.4 la différence en termes d'erreur pour les nombres de neurones dans chaque couche cachée. 47

Figure III.5 Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 1 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 1 expérimentale pour les phases d'apprentissage, test et validation. 52

Figure III.6 Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 2 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 2 expérimentale pour les phases d'apprentissage, test et validation. 53

Liste des tableaux

Chapitre I : Génialités sur adsorption les colorants, les métaux lourds.

Tableau I.1 Donne les groupements chromophores classés par intensité décroissant 19

Chapitre III : Modélisation de l'adsorption des colorants à l'aide de réseaux de neurones artificielle

Tableau III.1 Répartition de la base de données d'entrée 41

Tableau III.2 Répartition de la base de données de sortie 41

Tableau III.3 Structure du RNA optimisé pour l'adsorption multi-composant 44

Tableau III.4 Modèle de réseau de neurones établi {(Couche entrée –1ére couche cachée)} 47

Tableau III.5 Modèle de réseau de neurones établi {[1ère Couche cachée - 2ème Couche cachée]} 48

Tableau III.6 Modèle de réseau de neurones établi {[2ème Couche cachée – couche sortie]} 51

Tableau III.7 Différentes paramètres statistiques et l'erreur obtenue par le modèle neuronal 54

AB 92 : Acide Blue 92.

BET : Brunauer, Emmett, Teller.

DG 6 : Direct green 6.

FFNN : Réseau de Neurone de Rétro-Propagation (Feed Forward Neural Network).

GPN : Nano architecture de polymère Gemini.

MSE : mean square error(l'Erreur Quadratique Moyenne)

NRMSE : normalized root mean square error **(**l'erreur quadratique moyenne normalisée)

R : Coefficients de corrélations.

$\mathbf{R^2}$: Coefficients de détermination

RMSE : Root mean square error (Racine Carrée de l'Erreur Quadratique Moyenne).

RNA : Réseau de Neurone Artificiel.

Tansig : Tangent Sigmoïde.

Liste des Nomenclatures :

a et b	Constantes de l'isotherme de Temkin
bi,bj	Paramètres de modèle de Langmuir généralisé
b_n	Biais d'un modèle linéaire
β	Une constante liée à l'énergie d'adsorption
C_0	Concentration initiale de l'adsorbat
Ce	Concentration de l'adsorbat à équilibre
Cei,Cej	Concentration des espèces i et j à l'équilibre
ΔG°	L'enthalpie libre
ΔH°	Variation de l'enthalpie
ΔS°	Variation de l'entropie
K_1	Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre
K_2	Constantes de vitesse d'adsorption pour second ordre
Ke	La constante d'équilibre d'Elovich
K_F	Constante associées respectivement à la capacité d'adsorption
K_L	C onstante de Langmuir
K_T	La constante d'équilibre de Toth.
m_T	L'exposant du modèle de Toth
n	Constante déduite du modèle de Freundlich.
q_e	Quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant .
q_{max}	Quantité adsorbée maximale nécessaire pour la monocouche
R	Constante universelle de gaz.
T	Température absolue
∂i,j	Coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce

Introduction général

La protection de l'environnement, en particulier le traitement des eaux usées, est une exigence très importante dans les communautés scientifiques et industrielles, car l'utilisation croissante de métaux et de produits chimiques dans la fabrication a conduit à la production de grandes quantités de déchets liquides qui contiennent des niveaux élevés de métaux lourds toxiques et d'autres polluants, et leur présence peut causer des problèmes environnementaux en raison de leur nature non biodégradable et persistante, les ingénieurs et les scientifiques de l'environnement sont confrontés à une tâche difficile de développer des technologies de traitement des eaux polluées appropriées et peu coûteuses.

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour éliminer les polluants, telles que des techniques biologiques, physiques et chimiques pour rendre l'eau utilisable et bénéfique pour l'environnement et les humains. Bien que l'utilisation de ces techniques soit destinée à éliminer les polluants dangereux, elles ne conviennent pas à l'élimination de faibles concentrations de métaux et de colorants, car elle peut produire des dangers à l'environnement et à la vie. Par conséquent, le processus d'adsorption est l'une des plus importantes et des meilleures de ces techniques, Il est largement utilisé dans les applications industrielles ainsi que dans la purification de l'eau, car il est considéré comme le plus approprié pour éliminer les polluants organiques et inorganiques d'eau, qui connaît une forte demande pour son utilisation, considérée comme la plus simple et la moins coûteuse, en raison de son efficacité supérieure aux autres technologies.

Les procédés d'application d'adsorption se sont développés d'une manière qui a attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de son rôle efficace dans la mise en œuvre de nombreux procédés de purification, de sorte que pratiquement aucune industrie n'est aujourd'hui dépourvue de procédés d'adsorption.

L'adsorption se produit par la formation de liaisons physiques ou chimiques entre un milieu solide poreux (adsorbant) et un mélange d'un liquide ou d'un gaz à plusieurs composants(adsorbat). De nombreux matériaux sont utilisés comme adsorbants et les plus courants sont le charbon actif, les zéolithes, les argiles, l'alumine, les résines...etc pour déterminer la concentration en polluant après le processus d'adsorption. Dans les solutions Traditionnelles, le temps de la fin du procédé d'adsorption et la régénération de l'adsorbant pollué, est estimé à partir des connaissances des exploitants sur le procédé ou par des mesures de concentrations de polluants en fin de procédé. Toutefois, cette méthode n'est appliquée que périodiquement car son coût est relativement élevé et elle ne répond pas en temps réel

aux changements pouvant survenir au niveau de la qualité de la solution purifiée. Pour pallier à ces problèmes, un modèle est développé afin de prédire la quantité adsorbée de différents colorants en solution basé sur l'approche des techniques d'intelligence artificielle. Afin de faire face à ce problème, nous proposons dans ce travail d'utiliser le modèle des réseaux de neurones artificiels

Notre mémoire de Master se compose de trois chapitres principaux, en plus d'une introduction générale :

- Le premier chapitre aborde la théorie de l'adsorption statique, avec des détails sur les phénomènes d'adsorption, les facteurs influents, les caractéristiques des molécules, les différents types d'adsorption, les isothermes et la modélisation de ces dernières.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des réseaux neurone artificiels
- Dans le dernier chapitre, nous allons présenter la méthodologie et les résultats de modélisation de l'adsorption multi-composant des colorants à l'aide de réseaux de neurones.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale en résumant l'essentiel de notre travail.

Chapitre I

Généralités sur l'adsorption, les colorants et les métaux lourds

I.1. Introduction

L'adsorption est une méthode fréquemment adoptée aujourd'hui pour le traitement des eaux et effluents industriels. Son principe repose sur la propriété que les solides doivent fixer certains polluants (liquides ou gaz) sur leur surface, grâce à des réactions physiques et/ou chimiques. Dans ce chapitre, nous fournirons quelques connaissances de base sur l'adsorption tels que la définition, Les différents types d'adsorption et les différents facteurs qui l'influencent.

I.2. Adsorption statique mono-composants

I.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un processus de surface qui conduit au transfert d'une molécule d'une masse fluide vers une surface solide. Cela peut se produire à cause de forces physiques ou de liaisons chimiques. Habituellement, il est réversible (le processus inverse est appelé désorption) **[1].** L'adsorption sur la surface solide est que les molécules ou les atomes sur la surface solide ont une énergie de surface résiduelle due à des forces déséquilibrées. Lorsque certaines substances entrent en collision avec la surface solide, elles sont attirées par ces forces déséquilibrées et restent sur la surface solide **[2].** Dans la plupart des cas, ce processus est décrit à l'équilibre au moyen de certaines équations qui quantifient la quantité de substance fixée sur la surface compte tenu de la concentration dans le fluide. Ces équations sont appelées isothermes (les plus célèbres sont les équations de Langmuir et de Freundlich) en raison de la dépendance de leurs paramètres à la température, qui est l'un des facteurs environnementaux les plus importants affectant l'adsorption **[1],** La (figure I.1) représente le phénomène d'adsorption.

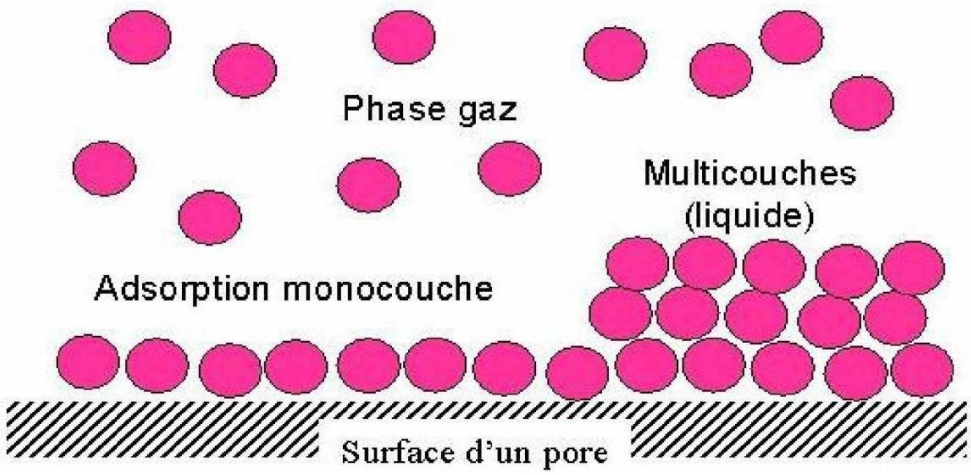


Figure I.1 : phénomène d'adsorption. **[3]**

I.2.2. Les différents types d'adsorption

Selon les différentes forces d'adsorption, le processus d'adsorption peut être divisé en deux catégories : l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

I.2.2.1. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide **[4].** La chaleur d'adsorption est relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol **[5].**

I.2 .2.2. Adsorption physique (physisorption)

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par de énergies relativement peu importantes (force de Van Der Waals) entre la matrice solide et Le substrat. C'est aussi un processus réversible et aucune modification de la structure de la molécule adsorbée n'en résulte. Ce phénomène se produit se à basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Cependant Matson et Mark préfèrent utiliser le terme d'adsorption non spécifique, due aux forces de Van Der Waals (attraction) et qui interviennent essentiellement entre la surface carbonée du support et le soluté. **[6],** la figure suivante représente le phénomène de chimisorption et physisorption.

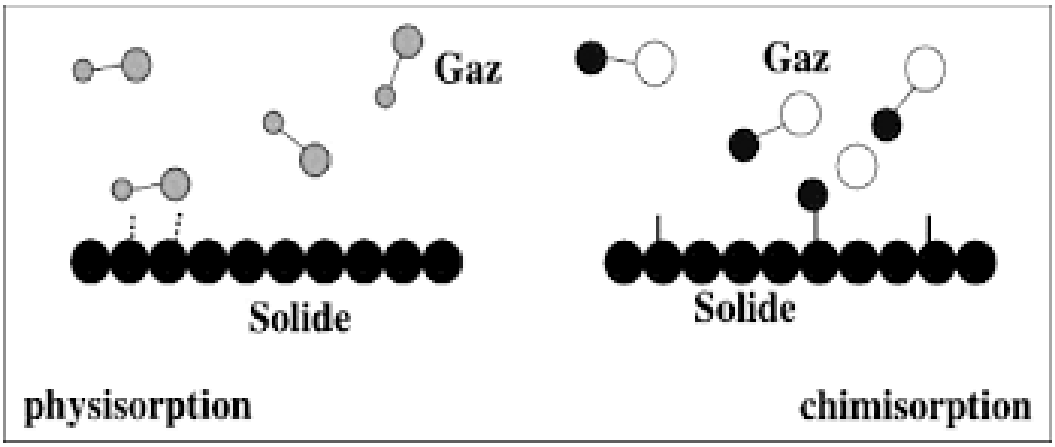


Figure I.2 : phénomène de chimisorption et physisorption. **[3]**

I.2.3. Mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes:

a. Diffusion externe

elle correspond au transfert du soluté (molécules de la Phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

b.Diffusion interne

Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.

c.Diffusion de surface

elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores**[2].**Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la figure (I. 3).

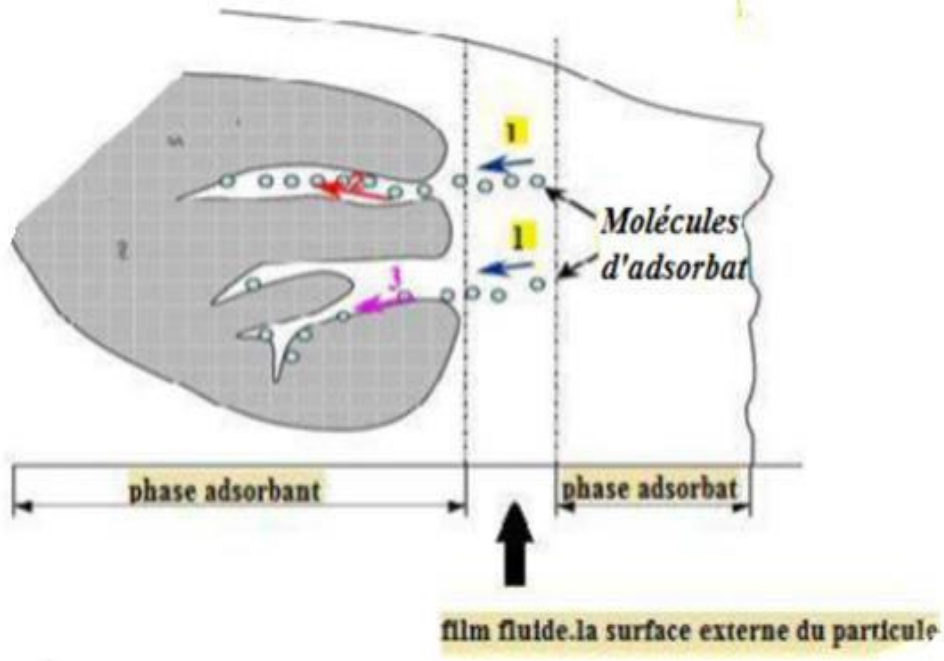


Figure I.3: Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain **[3].**

I.2.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

I.2.4.1 .Facteurs liés à l'adsorbant

a. origine de l'adsorbant

La capacité de chaque adsorbant dépend essentiellement de la nature de la matière première qui entre dans sa fabrication **[7].**

b. Surface spécifique :

L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption, elle est exprimée en m^2/g **[8].** La capacité d'adsorption est liée directement au rapport spécifique : surface/poids de corps adsorbant. Les bons adsorbants ont des surfaces spécifiques de 600 à 1500 m2/g **[9].**

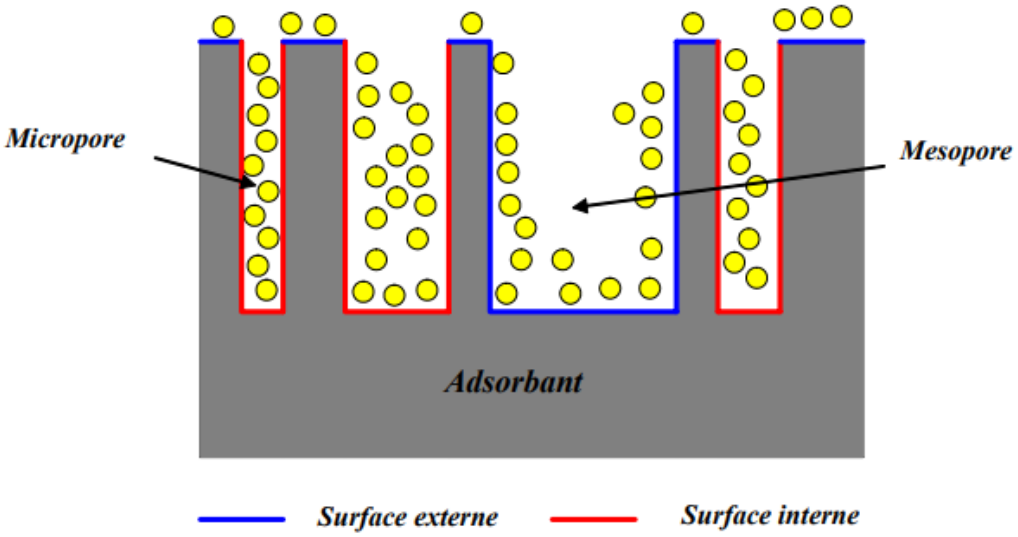


Figure I.4: représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif **[10].**

c. Distribution de la taille des pores et des gains

Est une caractéristique importante de l'adsorbant car la surface spécifique est d'autant plus élevée que le solide est divisé en particules plus petites **[11].**

I.2.4.2. Facteurs liés à l'adsorbat

a. Polarité

Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.**[3]**

b. Solubilité

Moins une substance est soluble dans le solvant ou bien l'adsorbant mieux elle est adsorbée.**[12]**

c. Dimension moléculaire

Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbat, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé. **[7].**

I.2.4.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu

a. Concentration

Pour de faibles concentrations de produit a dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative. **[13]**

b. Le pH

L'adsorption est maximum au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont minimums, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. **[14]**

c. La température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). **[15]**

d. Vitesse d'adsorption

La qualité de la dispersion du solide dans l'adsorption sur un réacteur discontinu est un facteur important comme dans tous les processus de transfert de masse. L'agitation influence la distribution de la solution aqueuse et peut également agir sur la formation d'un film externe de séparation. **[16]**

I.2.5. Les isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un liquide ou gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et de la structure poreuse du solide.

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ».**[17]**

I.2.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

On distingue 4 classes :

a. Classe S

(Sigmoïde) Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Cette classe correspond à une orientation verticale de la molécule d'adsorbat par rapport à la surface de l'adsorbant, la classe S témoigne d'une compétition entre le soluté et le solvant ou d'autres molécules en présence à la surface des sites d'adsorption.**[18]**

b. Classe L

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée lors de l'adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale.**[19]**

c. Classe H

Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté **[20]**

d. **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette class sont obtenues quand les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant **[21].** La figure I.5 représente la Classification des isothermes d'adsorption selon Giles étal.

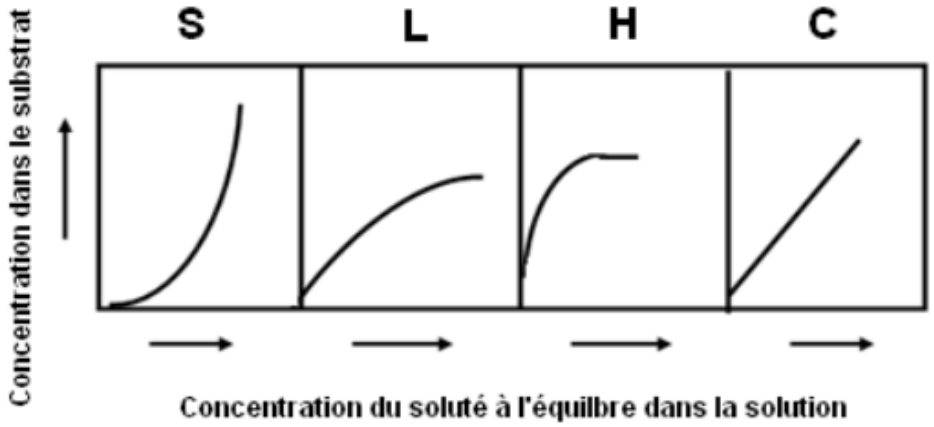


Figure I.5: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles étal. **[19]**

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante)

I.2.5.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

I.2.5.2.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est l'un des modèles les plus utilisés, il repose sur les hypothèses suivantes **[22].**

- ✓ L'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant.
- ✓ Tous les sites de surface ont la même réactivité et sont identiques.
- ✓ La réactivité est instantanée et réversible.
- ✓ Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

La forme non linéaire de ce modèle est définie par l'expression suivante :

$$\frac{qe}{qm} = \frac{K_L C_e}{1+K_L C_e} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Avec :

K_L : la constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

$\mathbf{q}_e$: la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Ce : concentration à l'équilibre (mg/L) .

La figure suivent représente le modèle d'adsorption en monocouche

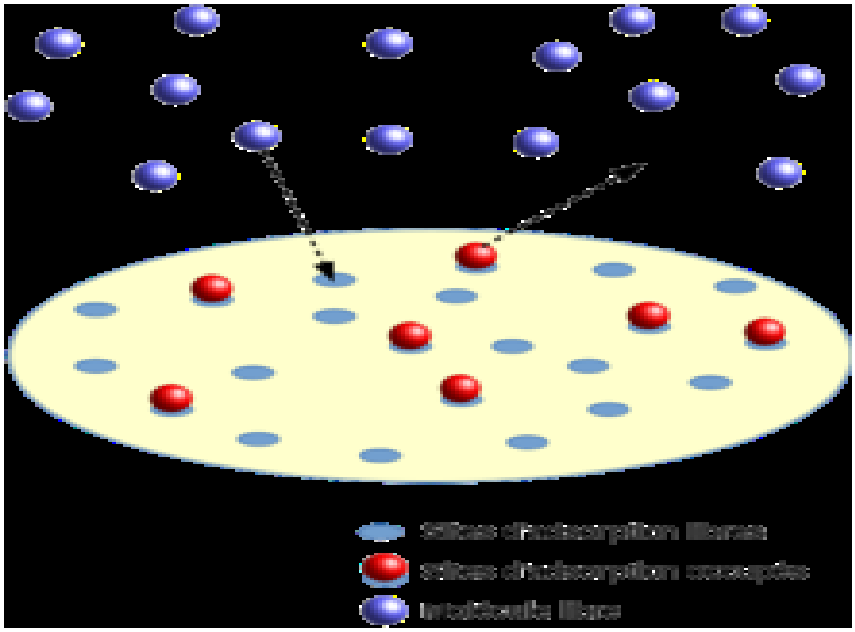


Figure. I.6 : Modèle d'adsorption en monocouche.**[3]**

I.2.5.2.2. Théorie de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir ; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante **(figure I.7). [23]**

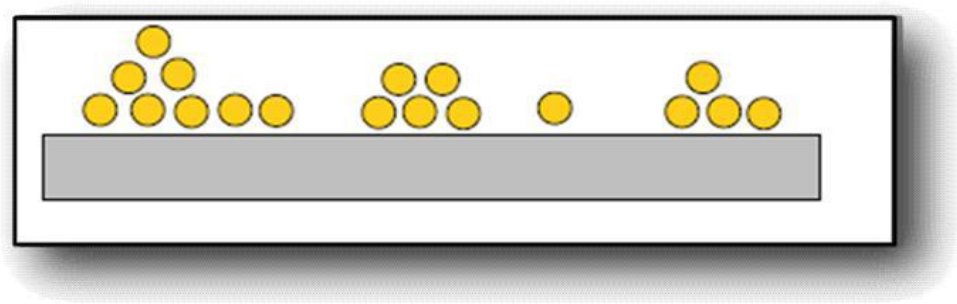


Figure I.7: Modèle d'adsorption en multicouches**. [23]**

I.2.5.2.3. Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible déplus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur l'adsorbant.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes **[24]** :

$$qe = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \textbf{(I.2)}$$

Où:

K_f, n : représentent les constantes de Freundlich.

I.2.5.2.4. Modèle de Temkin

L'isotherme de TEMKIN est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide. L'équation de TEMKIN formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquides. La forme de l'isotherme de Temkin à l'équilibre s'écrit **[21]** :

$$qe = R.Tb.\ln(a.Ce) \qquad \textbf{(I.3)}$$

Sous sa forme linéaire :

$$qe = B.\,lna + B.lnCe \qquad \textbf{(I.4)}$$

Où : avec $B=RT/b$

a et b sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant.

En posant(qe) en fonction de ($lnCe$) on obtient une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine B.lna, cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin, a et b.

I.2.5.2.5. Isothermes de Dubinin-Radushkevish

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption **[25]**. L'équation est exprimée comme suit :

$$qe = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \qquad \textbf{(I.5)}$$

L'équation (I.5) peut être linéarisée sous forme :

$$\ln qe = -\beta \varepsilon^2 \ln q_m \qquad \textbf{(I.6)}$$

Avec :

ε : Le potentiel de Polanyi ε = (R.T).ln (1 + 1/Ce).

qe: La quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g).

qm : La capacité d'adsorption (mg/g).

Ce : La concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/l).

β : Une constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/KJ^2).

R : La constante universelle des gaz parfaits (KJ/K.mol).

T : Température (K).

I.2.5.2.6. Isothermes de Toth

Toth a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites.**[26]** L'application de cette équation est plus convenable pour l'adsorption en multicouches, similairement à l'isotherme de BET qui est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir. L'équation peut être écrite comme :

$$qe = \frac{C_e q_{mT}}{\left(\frac{1}{KT} + C_e . mT\right)^{\frac{1}{mT}}} \qquad \textbf{(I.7)}$$

KT : La constante d'équilibre de Toth.

Ce: La concentration à l'équilibre (mg/l).

qmT : La capacité maximum de Toth (mg/g).

mT : L'exposant du modèle de Toth.

I.2.5.2.7. Isotherme d'Elovich

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches **[27]**. Il est décrit par la relation :

$$\frac{qe}{\mathrm{qm}} = \mathrm{Ke\ Ce}\ e^{\left(\frac{qe}{qm}\right)} \qquad \textbf{(I .8)}$$

Avec :

Ke : La constante d'équilibre d'Elovich (l /mg).

qm : La capacité maximum d'Elovich (mg/g).

Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximum d'Elovich peuvent être calculées à partir du tracé de ln (qe /Ce) en fonction du qe.

I.3. Adsorption statique multi-composants

Lors du traitement de l'air, il est fréquent que le mélange contienne plusieurs composants qui peuvent être adsorbés. Dans ce cas, la capacité d'adsorption d'un polluant peut être influencée par des phénomènes d'adsorption compétitive, comme dans le cas de l'adsorption de vapeurs de solvant en présence d'humidité. La sélectivité de l'adsorbant est alors un facteur déterminant, car elle représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés pouvant être adsorbés. Par exemple, au sein d'une même famille de molécules, la capacité d'adsorption augmente avec la masse moléculaire. De plus grosses molécules peuvent ainsi déplacer des molécules plus petites (élution préférentielle**.[28]**

Les propriétés cinétiques et la capacité d'adsorption de divers adsorbants ont fait l'objet d'examens approfondis. Cependant, la plupart des recherches se sont concentrées sur les faibles températures (entre 273 et 400K) et les faibles pressions partielles (entre 0 et 1 bar). Les données publiées sont principalement basées sur des isothermes de corps purs. En revanche, il existe très peu d'informations sur l'adsorption de mélanges multi-composants qui reflètent davantage les conditions industrielles réelles.**[29]**

I.3.1. Modèles mono-constituant étendus en modèles multi-constituants

I.3.1.1. Modèles de Freundlich étendus

Les différents modèle existant dit de Freundlich étendu sont tous empiriques et sont généralement de la forme suivante : **[30]**

$$\mathrm{q_{e,i}} = \mathrm{K^{0}_{F,i}}.\mathrm{C_i}.\left(\sum_{\mathrm{j=1}}^{\mathrm{N}} \partial_{\mathrm{i,j}}\,.\,\mathrm{C_{e,j}}\right)^{\mathrm{n^{0}_{i-1}}} \qquad \textbf{(I .9)}$$

Avec :

∂i,j: Coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j.

$K_{F,i}^0$ et n_i^0 : Coefficient de l'isotherme (mono-constituant) de Freundlich

($qe = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$) l'espèce.

I.3.1.2. Modèles de Langmuir étendu

Bien que l'isotherme mono-constituant de Langmuir soit largement utilisé, sa linéarisation donne souvent des résultats médiocres que certains auteurs expliquent par l'existence de plusieurs types d'adsorption **[31].**

La forme étendue du modèle de Langmuir pour la compétition entre N espèces est la suivante :

$$q_{e,i} = q_{m,i}^0 \cdot \left[\frac{K_{L,i}^0 . C_{e,i}}{1+\sum_{j=1}^{N} K_{L,j}^0 C_{e,j}}\right] \qquad \textbf{(I.10)}$$

Avec :

$q_{m,i}^0$ **et** $K_{L,i}^0$ **:** Paramètres de l'isotherme mono-constituant de Langmuir.

I.3.2. Modèles d'adsorption en multi-constituants

Pour prédire les isothermes d'adsorption en multi-constituants, les mêmes approches que celles décrites dans les paragraphes précédents peuvent être utilisées.

On trouve par exemple une équation de Langmuir dérivée de l'approche cinétique et une extension de la théorie du potentiel pour décrire l'adsorption de plusieurs composés .**[32]**

I.3.2.1Modèle de Langmuir

Ce modèle s'écrit de la manier suivante :

$$n_{i,} = n_{i,Sat} \frac{b_i P_i}{1+\sum_j b_j P_j} \qquad \textbf{(I.11)}$$

Cependant les hypothèses permettant d'aboutir à cette relation étant les mêmes que pour un constituant seul (pas d'interactions entre les molécules adsorbées, etc.) il arrive souvent que les équilibres d'adsorption ne soient pas décrits correctement par cette équation.

On obtient alors les équations étendues de Langmuir-Freundlich et de Toth qui permettent de prédire avec une exactitude accrue les équilibres d'adsorption. **[32]**

I.4. La cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physique et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

1) une adsorption spécifique sur les parois des pores.

2) des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.

3) la diffusion du polluant dans le volume poreux **(figure I. 4).[33]**

La figure I.8 représente la Structure du volume poreux d'un bon adsorbant.

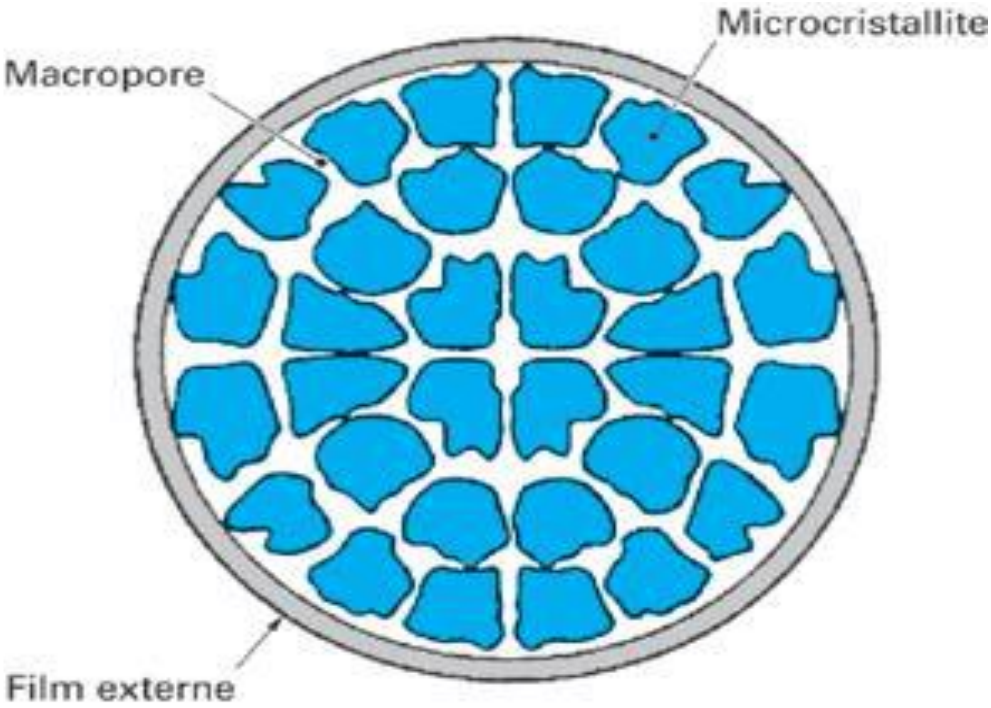


Figure I. 8: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant**.[33]**

I.4.1. Modélisation des cinétiques

- **Le modèle de pseudo-premier ordre**

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Qe et la quantité Qt adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit ce modèle n'est applicable que pour les premières minutes de l'adsorption.

L'intégration de l'équation **(I.12)** entre les instants initiaux et finaux (à t =0, qt = 0), on obtient la relation suivante **[34]** :

$$\frac{dqt}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (\mathbf{I.12})$$

Avec :

k_1 : C'est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_e : C'est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t : C'est la capacité d'adsorption au temps t (mg/ g).

L'intégration de l'équation (I.8) pour les conditions aux limites :
(qt= 0 à t=0 , et qt = q à t = t), nous donne l'équation **(I.13)**

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2{,}303} t \qquad (\mathbf{I.13})$$

- **Le modèle pseudo-second ordre**

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{dqt}{dt} = k_2(qe - qt)^2 \qquad (\mathbf{I.14})$$

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre en (g/mg/min
qe: quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),
qt : quantité adsorbée au temps t (mg/g).
t : temps de contact en (min).
La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{dt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t \qquad (\mathbf{I.15})$$

La quantité adsorbée qe et la constante de vitesse k_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe t/qt en fonction de t **[35].**

I.5. Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique **[3].**

La variation ou la transformation d'un système s'accompagné d'une variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°), cette variation dépend de l'état initial et l'état final de ΔG° =l'enthalpie libre de l'état final -l'enthalpie libre de l'état initial Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface de l'adsorbant, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide sur la surface.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad \mathbf{(I.16)}$$

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH° est donnée par la relation de Vant' Hoff :

$$\Delta G^0 = -RTLnk\text{d} \qquad \textbf{(I.17)}$$

$$\text{lnKd} = \frac{R}{\Delta \text{H}^\circ}.\frac{1}{T} + \frac{\Delta \text{S}^\circ}{R} \qquad \textbf{(I.18)}$$

Avec :

Kd = Qe/Ce ;

Kd : Constante d'équilibre.

ΔG° : L'enthalpie libre (KJ. Mole^{-1})

ΔH° : Variation de l'enthalpie (cal/mole)

ΔS° : Variation de l'entropie (J. mole^{-1} K1)

Ce : Concentration initial de l'adsorbat

C0 : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

T : Température (K)

R : Constante des gaz parfaits.

I.6.Types d'adsorbants

I.6.1. Charbons actifs

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, noyaux de fruit Rhamnus, le lignite, l'écorce de coco…). Toute matière première organique qui contient du carbone, est à priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Est un matériau carboné poreux qui possède une capacité d'adsorption élevée et qui est largement utilisé comme adsorbant dans la purification des liquides et des gaz. Les capacités d'adsorption des charbons actifs dépendent fortement de leur porosité et de leur surface spécifique [**36],** la figure suivante représente le charbon actif, en poudre ou en granulé.



Figure I.9: charbon actif, en poudre ou en granulé.**[19]**

I.6.2. L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants. **[37]**

I.6. 3. La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants avec un squelette cristallin d'aluminosilicate tridimensionnel composé de tétraèdres SiO4 et AlO4, et ont la formule générale (AlO2M, nSiO2). . Il existe plus de 100 types de zéolithes, Ils ont une structure microporeuse de cavités et de canaux qui leur confèrent des propriétés d'adsorption. Ils se présentent sous forme de poudres, de granulés ou d'extrusions. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m^2/g, mais la sélectivité est bonne **[3] ,**la figure I.10 représente la Structure élémentaire des zéolithes.

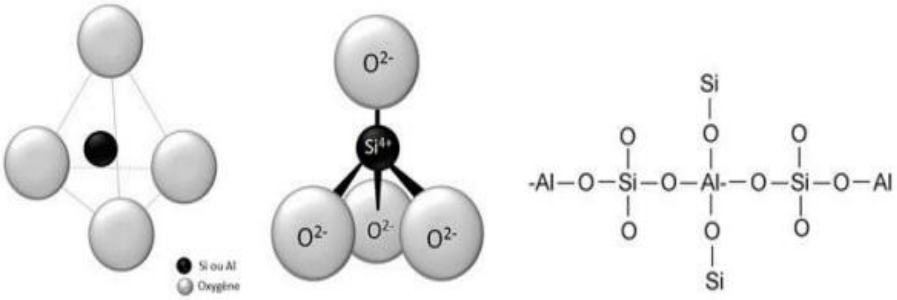


Figure I.10: Structure élémentaire des zéolithes. **[38].**

I.6.4. Le gel de silice

Le gel de silice est un adsorbant de composition chimique SiO2.nH2O. Il est utilisé pour le séchage des gaz et la séparation des Hydrocarbures **[38].**

I.6.5. Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux qui ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques et la purification des eaux**.[39]**

I.7.Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants **[40]** :

- ✓ Séchage.
- ✓ Traitement des huiles.
- ✓ Traitement des gaz.
- ✓ Industrie textile.
- ✓ Décoloration et traitement des eaux.

I.8.Les colorants

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense**.[41]**

Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. **[42]**

Groupes chromophores	Groupe auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH2)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR2)
Vinyl (-CH=CH-)	Hyroxyle (-OH)
Nitro (-NO2)	Alkoxyle (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs (-Cl)

I.8.1Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

a. Classification technologique

La classification technologique permet à l'utilisateur de comprendre le mode d'application des colorants, ainsi que leurs domaines d'utilisation, leurs propriétés (solubilité, affinité pour différents types de fibres ou matériaux, nature de la fixation, etc.). En raison de la confidentialité sur la composition chimique des colorants, il est souvent difficile de connaître leur formule exacte. Cette classification comprend trois éléments. **[43]** :

- Le nom générique de la classe d'application .
- La couleur .
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index .

b. Classification technique

En règle générale, les colorants utilisés dans l'industrie textile sont composés de groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une solubilité dans l'eau et leur permettent de se lier de manière ionique aux sites chargés du réseau polymérique du tissu **[44].**

On peut classer les colorants organiques en deux grandes catégories selon leur synthèse :

- ✓ Colorants naturels.
- ✓ Colorants synthétiques.

c. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore **[45]** Ils sont classés comme suit :

- ✓ Les colorants azoïques.
- ✓ Les colorants anthraquinoniques.
- ✓ Les colorants triphénylméthanes.
- ✓ Les colorants indigoïdes.
- ✓ Les colorants xanthènes.
- ✓ Les phtalocyanines.
- ✓ Les colorants nitrés et nitrosés.

I.8.2 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ; de décoration ; de bâtiment, de transport, textile à usage médicale … .
- -Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) .
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments) .
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) .
- Dans l'industrie des cosmétiques .
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) .
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles .
- Dans l'imprimerie (encre, papier).**[46]**

I.8.3 Toxicité et impact environnemental

I.8.3.1. Toxicité sur la santé humaine

Des études ont été menées pour évaluer les effets nocifs des colorants sur la santé humaine, et certaines d'entre elles ont mis en évidence que les colorants aminés peuvent causer des irritations de la peau et des dermatites. **[47].**

Les travailleurs des usines de fabrication de colorants de la série du triphénylméthane ont également présenté des effets similaires, tels que l'apparition d'eczéma et d'ulcères**.**

Les colorants synthétiques à base d'amines peuvent entraîner un risque de cancer, notamment de tumeurs urinaires, en particulier les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme.

Les colorants métalliques sont parmi les substances les plus dangereuses pour la santé humaine. En outre, l'utilisation répétée et prolongée de laques colorées et parfumées par les femmes pendant des années peut entraîner une granulomatose pulmonaire.

I.8.3.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible,**[48]**

I.9. Définition des métaux lourds

D’un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D’un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, Et d'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm^3.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z = 11).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm^3 de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

Donc Les métaux lourds regroupent classiquement : le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), l’étain (Sn), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le Chapitre I Synthèse bibliographique 18 molybdène (Mo), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn). L’arsenic (As), qui est un métalloïde, et le sélénium (Se), bien que non métallique, sont souvent classés comme métaux lourds à cause de leur toxicité.**[50].** La figure (I.11) représente le tableau périodique.

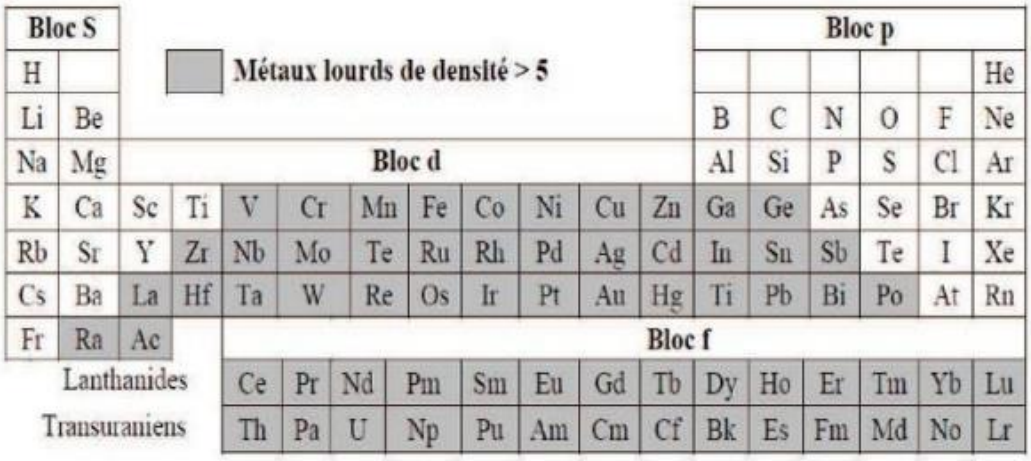


Figure I.11: Le tableau périodique [**49]**

I.9.1. Classification des métaux lourds

La classification des métaux lourds est souvent discutée, car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » comme le zinc. D'un autre côté, certains éléments ne sont pas des métaux mais des metalloïdes comme le cas de l'arsenic.

Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux Lourds celle de éléments traces métalliques.**[50]**

I.9.1.1. Les éléments trace essentiels

Un élément-trace est considéré comme "essentiel" s'il est indispensable à la vie et sa carence entraîne soit la mort de l'individu, soit de graves dysfonctionnements de son organisme. Une définition plus large considère comme "essentiel" tout élément minéral dont le manque altère une ou plusieurs fonctions de l'organisme **[51].**

Les éléments-trace sont « essentiels » s'ils répondent aux critères fixés :

- ✓ Ils sont présents dans tous les tissus sains de tous les organismes vivants
- ✓ Leur concentration dans les tissus vivants reste relativement constante.
- ✓ L'apport de l'élément lui-même prévient ou guérit les troubles causés par sa carence.

En d'autres termes, un élément est considéré comme essentiel lorsqu'une carence objective se traduit par un trouble fonctionnel et que son apport à des doses physiologiques prévient ou guérit ce trouble.

Il y a quinze oligo-éléments ou éléments-trace qui sont classés comme "essentiels" : chrome (Cr), cobalt (Co), cuivre (Cu), étain (Sn), fer (Fe), fluor (F), iode (I), lithium (Li), manganèse

(Mn), molybdène (Mo), nickel (Ni), sélénium (Se), silicium (Si), vanadium (V) et zinc (Zn)**[51]** .

I.9.1.2. Les éléments trace non essentiels

Certains métaux lourds, tels que le mercure (Hg), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb), ne jouent aucun rôle vital ou physiologique et sont uniquement connus pour leurs effets toxiques sur l'organisme. Ces éléments, qui ne sont pas essentiels pour les processus métaboliques, sont appelés "non essentiels" et ont généralement un seuil de concentration beaucoup plus bas pour devenir toxiques. Dans les écosystèmes aquatiques, les métaux lourds ne se dégradent pas. De plus, ils représentent un danger potentiel pour les consommateurs de produits marins en raison de leur capacité à s'accumuler dans les espèces marines, de leur élimination difficile et de leur répartition répandue dans l'environnement aquatique. **[52]**

I.9.2. Sources d'émission

I.9.2.1. Les sources agricoles

Les éléments traces métalliques sont présents dans deux catégories d'apports utilisés en agriculture : les engrais minéraux et, dans une moindre mesure, les engrais phosphatés. Ces derniers sont fabriqués à partir de minerais riches en potassium qui peuvent contenir du cadmium, ou non, selon leur provenance. **[53]**

I.9.2.2. Les sources industrielles

Les rejets industriels peuvent engendrer des formes de pollution organique (comme dans l'industrie agroalimentaire et les papeteries), chimique (dans les tanneries et les usines textiles, par exemple) ou physique (provenant des centrales thermiques qui réchauffent l'eau, ou des matières en suspension issues des mines ou de la sidérurgie). Ces rejets ont pour conséquence de modifier les niveaux de transparence et d'oxygénation de l'eau, ce qui peut entraîner l'accumulation de certains éléments toxiques dans la chaîne alimentaire, tels que les pesticides, les métaux et la radioactivité. La pollution peut également résulter d'une infiltration de composés toxiques mal stockés, de fuites dans les réservoirs ou d'accidents lors du transport de substances dangereuses, ce qui peut entraîner des concentrations dans l'eau pouvant facilement atteindre 1 g/l. **[54]**

I.9.2. 3. Les sources naturelles

Les sources naturelles qui sont significatives comprennent l'activité volcanique, l'érosion des continents et les feux de forêt. Les volcans peuvent contribuer à ces sources naturelles en émettant de grandes quantités de gaz et de matières lors d'explosions, ou en émettant de plus petites quantités de manière continue en raison de l'activité géothermique et du dégazage du magma..**[55]**

I.9.3. Toxicité des métaux lourds

Bien que les métaux lourds soient souvent présents en petites quantités dans l'eau, ils restent dangereux en raison de leur capacité à s'accumuler dans les organismes et à provoquer une toxicité. Cela pose un problème majeur pour les êtres humains car cela peut affecter tous les aspects de la vie. **[56]**

I.9.4. Effet des métaux lourds

I.9.4.1. Effet sur la santé

Les métaux lourds peuvent causer des effets toxiques à court ou à long terme en s'accumulant dans l'organisme. Ils peuvent affecter diverses fonctions corporelles, telles que le système nerveux, les reins, le foie, les voies respiratoires, et d'autres fonctions. [**54]**

Plusieurs types de métaux lourds sont extrêmement toxiques et peuvent causer la mort, notamment le mercure, qui peut être facilement absorbé par la peau, les poumons, l'estomac et l'intestin, entraînant une diminution de l'efficacité du système immunitaire.**[56]**

I.9.4.2. Effet sur l'environnement

Les métaux sont la principale cause de la pollution environnementale. La pollution de la faune entraîne des problèmes de santé car les métaux toxiques peuvent s'accumuler in vivo dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris les poissons. Des niveaux élevés de métaux dans les sols cultivables sont généralement associés à la présence de métaux dans les eaux souterraines et à l'utilisation de certains engrais et pesticides. Dans les cas les plus extrêmes, les cultures peuvent absorber des niveaux de métaux qui dépassent les limites considérées comme sûres pour la consommation humaine par l'Organisation Mondiale de la Santé, rendant les sols cultivables impropres à la consommation **[57].**

I.9.Conclusion

Parmi les nombreuses méthodes développées dans les industries de purification et de séparation, le processus d'adsorption a reçu beaucoup d'attention en raison de sa nature peu coûteuse, facile et respectueuse de l'environnement. Dans ce chapitre, nous avons essayé de rassembler toutes les informations concernant le processus d'adsorption tel que sa définition et présenter les différents types d'isothermes d'adsorption et les modèles les plus couramment utilisés sont présentés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques adsorbants d'origines différentes.

D'autre part, les efforts des scientifiques se sont concentrés sur la recherche de moyens de prédire les capacités d'adsorption et les temps de claquage des systèmes multi-composants qui doivent être soutenus et encouragés.

Chapitre II
Les réseaux de neurones artificiels

II.1. Introduction

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) constituent l'une des approches d'intelligence artificielle dont le développement se fait à travers les méthodes par lesquelles l'homme essaye toujours d'imiter la nature et de reproduire des modes de raisonnement et de comportement qui lui sont propre. Nous présentons dans ce premier chapitre un état de l'art de ces réseaux de neurones.

II.2. Historique

✓ **1890 :** W. James, célèbre psychologue américain introduit le concept de mémoire associative, et propose ce qui deviendra une loi de fonctionnement pour l'apprentissage sur les réseaux de neurones connue plus tard sous le nom de loi de Hebb.

✓ **1943 :** J. Mc Culloch et W. Pitts, laissent leurs noms à une modélisation du neurone biologique (un neurone au comportement binaire). Ceux sont les premiers à montrer que des symboliques complexes (tout au moins au niveau théorique).

✓ **1949 :** D. Hebb, physiologiste américain explique le conditionnement chez l'animal par les propriétés des neurones eux-mêmes. Ainsi, un conditionnement de type pavlovien tel que, nourrir tous les jours à la même heure un chien, entraine chez cet animal la sécrétion de salive à cette heure précise même en l'absence de nourriture. La loi de modification des propriétés des connexions entre neurones qu'il propose explique en partie ce type de résultats expérimentaux.

✓ **1957 :** F. Rosenblatt développe le modèle du Perceptron. Il construit le premier neuro-ordinateur basé sur ce modèle et l'applique au domaine de la reconnaissance de formes. Notons qu'à cet époque les moyens à sa disposition sont limités et c'est une prouesse technologique que de réussir à faire fonctionner correctement cette machine plus de quelques minutes.

✓ **1960 :** B. Widrow, un automaticien, développe le modèle Adaline (Adaptative Linear Elément). Dans sa structure, le modèle ressemble au Perceptron, cependant la loi d'apprentissage est différente. Celle-ci est à l'origine de l'algorithme de retro propagation de gradient très utilisé aujourd'hui avec les Perceptrons multicouches. particulières.

✓ **1982 :** J.J. Hopfield est un physicien reconnu à qui l'on doit le renouveau d'intérêt pour les réseaux de neurones artificiels. Il présente une théorie du fonctionnement et des possibilités des réseaux de neurones.

✓ **1983 :** La machine de Boltzmann est le premier modèle connu apte à traiter de manière satisfaisante les limitations recensées dans le cas du Perceptron. Mais l'utilisation pratique s'avère difficile, la convergence de l'algorithme étant extrêmement longue (les temps de calcul sont considérables).

✓ **1985 :** La rétro propagation de gradient apparaît. C'est un algorithme d'apprentissage adapté aux réseaux de neurones multicouches (aussi appelés Perceptrons multicouches). Sa découverte réalisée par trois groupes de chercheurs indépendants indique que « la chose était dans l'air ». Dés cette découverte, nous avons la possibilité de réaliser une fonction non linéaire d'entrée/sortie sur un réseau en décomposant cette fonction en une suite d'étapes linéairement séparables. De nos jours, les réseaux multicouches et la rétro propagation de gradient reste le modèle le plus productif au niveau des applications.**[58]**

II. 3. Les réseaux de neurones artificiels

II.3.1. Définition

Les réseaux de neurones artificiels sont des réseaux fortement connectés de processeurs élémentaires fonctionnant en parallèle. Chaque processeur élémentaire calcule une sortie unique sur la base des informations qu'il reçoit. Toute structure hiérarchique de réseaux est évidemment un réseau Haykin en propose la définition suivante :

« Un réseau de neurones est un processus distribué de manière massivement parallèle, qui a une propension naturelle à mémoriser des connaissances de façon expérimentale et de les rendre disponibles pour utilisation. Il ressemble au cerveau en deux points :

1. la connaissance est acquise au travers d'un processus d'apprentissage ;

2. les poids des connections entre les neurones sont utilisés pour mémoriser la connaissance.».**[59]**

Les neurones artificiels sont souvent utilisés sous forme de réseaux qui diffèrent selon le type de connections entre les neurones, une cinquantaine de types peut être dénombrée. En guise d'exemples nous citons : le perceptron de Rosemblat, les réseaux de Hopfield etc…..

Ces derniers sont les plus utilisés dans le domaine de la modélisation et de la commande des procédés. Ils sont constitués d'un nombre fini de neurones qui sont arrangés sous forme de couches. Les neurones de deux couches adjacentes sont interconnectés par des poids. L'information dans le réseau se propage d'une couche à l'autre, on dit qu'ils sont de type « feed-forward ». Nous distinguons trois types de couches :

Couche d'entrée : les neurones de cette couche reçoivent les valeurs d'entrée du réseau et les transmettent aux neurones cachés. Chaque neurone reçoit une valeur, il ne fait pas donc de sommation.

Couches cachées : chaque neurone de cette couche reçoit l'information de plusieurs couches précédentes, effectue la sommation pondérée par les poids, puis la transforme selon sa fonction d'activation qui est en général une fonction sigmoïde. Par la suite, il envoie cette réponse aux neurones de la couche suivante.

Couche de sortie : elle joue le même rôle que les couches cachées, la seule différence entre ces deux types de couches est que la sortie des neurones de la couche de sortie n'est liée à aucun autre neurone.**[59]**

II.3.2. 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.1)** Cette représentation est à l'origine de la première vague d'intérêt pour les neurones formels, dans les années 1940 à 1970.**[60],[61].**

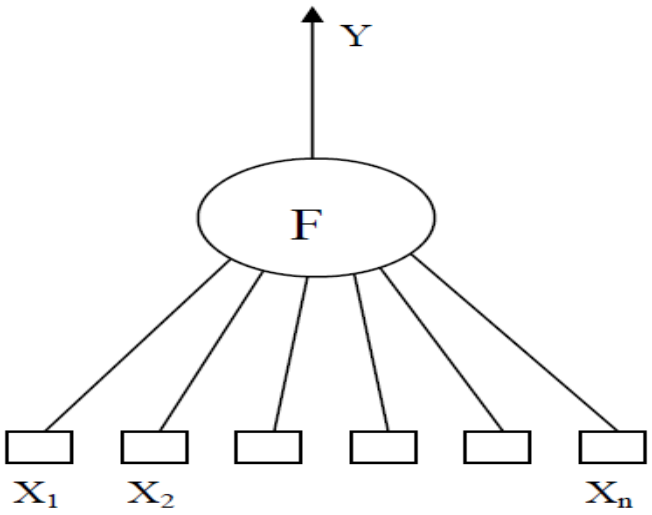


Figure II.1. Neurone artificiel. **[61]**

Le neurone réalise alors trois opérations sur ses entrées :

✓ **Pondération** : multiplication de chaque entrée par un paramètre appelé poids de Connexion.

✓ **Sommation** : une sommation des entrées pondérées est effectuée

✓ **Activation** : passage de cette somme dans une fonction, appelée fonction d'activation. La valeur calculée est la sortie du neurone qui est transmise aux neurones suivants.

II.3.3. Neurones biologiques et artificiels

Dans le cerveau humain, le neurone est l'élément de base. Il reçoit des signaux en provenance de neurones voisins, les traite, engendre, conduit et transmet l'influx nerveux à d'autres neurones**.** La figure(II.2) représente les éléments d'un neurone biologique

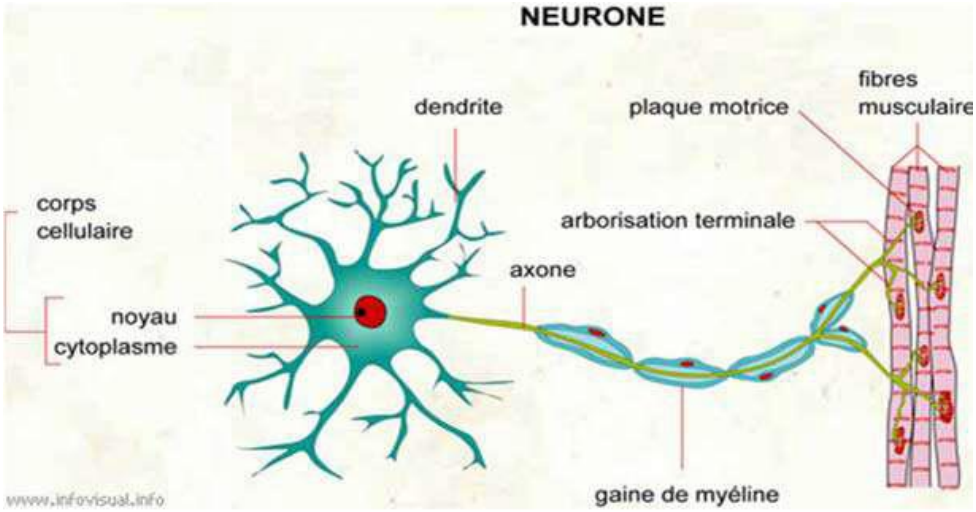


Figure II.2 : Structure d'un réseau de neurone biologique **[62].**

Le neurone est constitué de :

❖ **Les dendrites** : ce sont les récepteurs principaux du neurone pour capter les signaux qui lui parviennent.

❖ **Le corps cellulaire** : Il contient le noyau. C'est un sommateur à seuil. Il effectue une sommation des influx nerveux transmis par ses dendrites. Si la somme est supérieure au seuil, le neurone répond par un influx nerveux ou potentiel d'action qui se propage le long de son axone. Si la somme est inférieure au seuil, il reste inactif.

❖ **L'axone** : Il sert de moyen de transport pour les signaux émis par le neurone. Il se ramifie à son extrémité, là où il communique avec d'autres neurones.

❖ **Les synapses** : Ils permettent aux cellules nerveuses de communiquer entre elles. Les synapses se rencontrent surtout entre les axones et les dendrites.**[60]**

Le neurone artificiel figure(II.3) reçoit les entrées qui sont analogues aux impulsions électrochimiques que les dendrites de neurones biologiques reçoivent d'autres neurones. Il est donc un opérateur mathématique très simple qui traduit la représentation mathématique d'un neurone biologique. Il possède des entrées qui peuvent être les sorties d'autres neurones, ou des entrées de signaux extérieurs, et une sortie. La valeur de la sortie résulte du calcul de la somme des entrées, pondérées par des coefficients (dits poids synaptiques) et du calcul d'une fonction non linéaire bornée de cette somme pondérée. Cette fonction (dite fonction d'activation) est le plus souvent une fonction sigmoïde**.[63]**

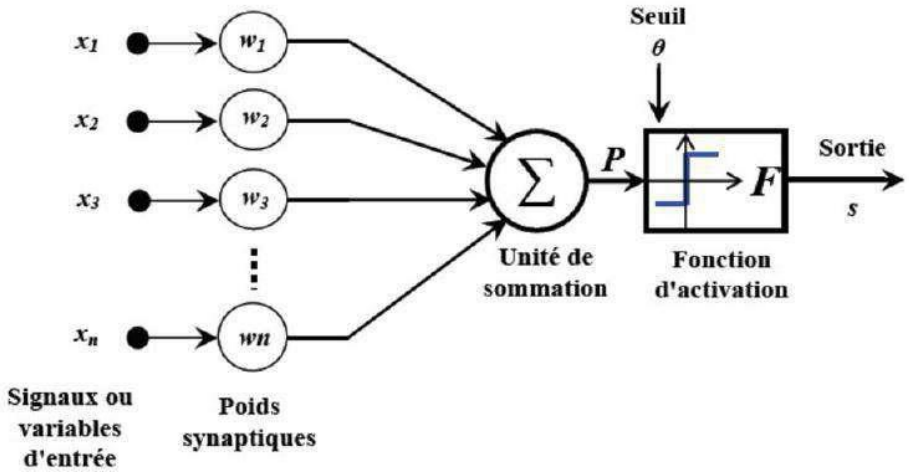
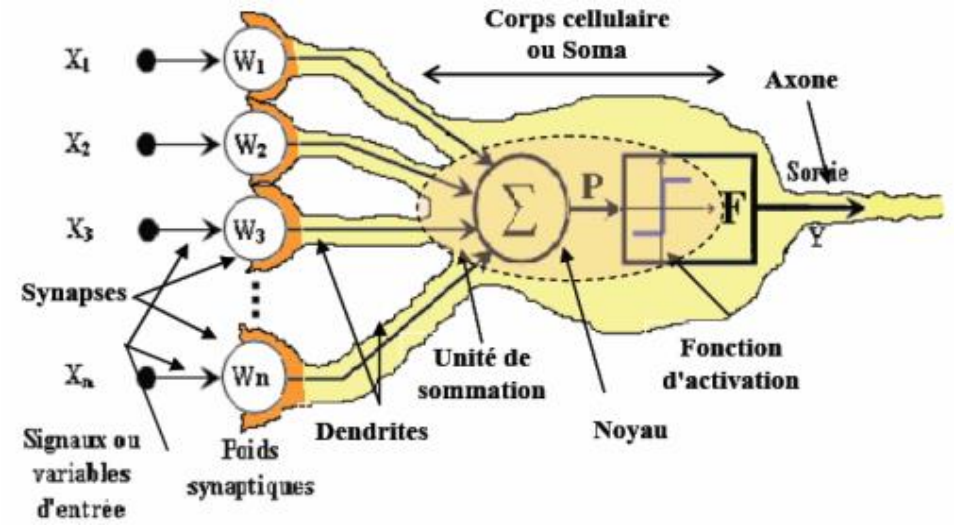


Figure II.3 : Schéma d'un neurone artificiel.

La figure (II.4) résume la correspondance entre le neurone artificiel et le neurone biologique. On remarque dans cette description schématique, que chaque composant ou constituant du neurone artificiel trouve son inspiration biologique.



FigureII.4 : Comparaison entre un neurone biologique et un neurone formel **[64]**

II.3.4. Architecture des réseaux de neurone

On distingue deux grandes familles de réseaux de neurones : les réseaux bouclés et les réseaux non bouclés **(Figure II.5).**

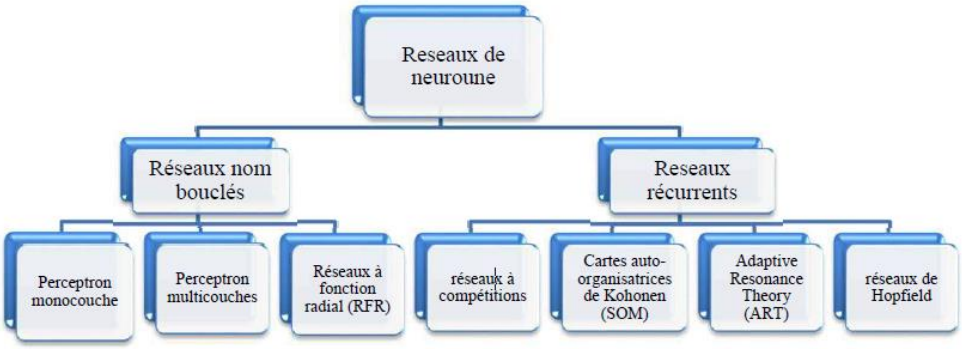


Figure II.5 : Réseaux de neurones les plus utilisés**[65]**

II.3.4.1 Réseau de neurones non bouclés

Un réseau de neurone non bouclé (dit aussi statique) est donc représenté graphiquement par un ensemble de neurones connectés entre eux, l'information circulant des entrées vers les sorties sans « retour en arrière » ; c'est-à-dire à partir d'un neurone Quelconque, en suivant les connexions, on ne peut pas revenir au neurone de départ**[66],**la figure suivante représente Schéma Réseau multicouche non bouclé classique.

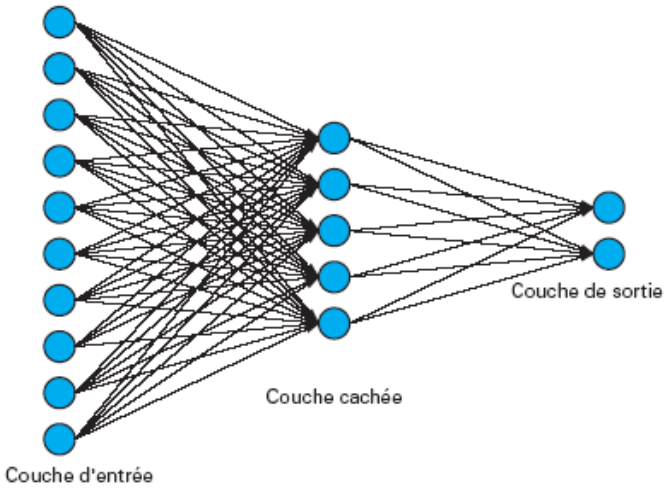


Figure II.6 : Schéma Réseau multicouche non bouclé classique.**[63]**

II.3.4.2. Réseaux bouclés

L'architecture la plus générale pour un réseau de neurones est le "réseau bouclé", dont le graphe des connexions est cyclique : lorsqu'on se déplace dans le réseau en suivant le sens des connexions, il est possible de trouver au moins un chemin qui revient à son point de départ (un tel chemin est désigné sous le terme de "cycle"). La sortie d'un neurone du réseau peut donc être fonction d'elle-même ; cela n'est évidemment concevable que si la notion de temps est explicitement prise en considération. Ainsi, à chaque connexion d'un réseau de neurones bouclé (ou à chaque arête de son graphe) est attaché, outre un poids comme pour les réseaux non bouclés, un retard, multiple entier 19 (éventuellement nul) de l'unité de temps choisie. Une grandeur, à un instant donné, ne pouvant pas être fonction de sa propre valeur au même instant, tout cycle du graphe du réseau doit avoir un retard non nul **[67],** la figure(II.7) représente réseau bouclé.

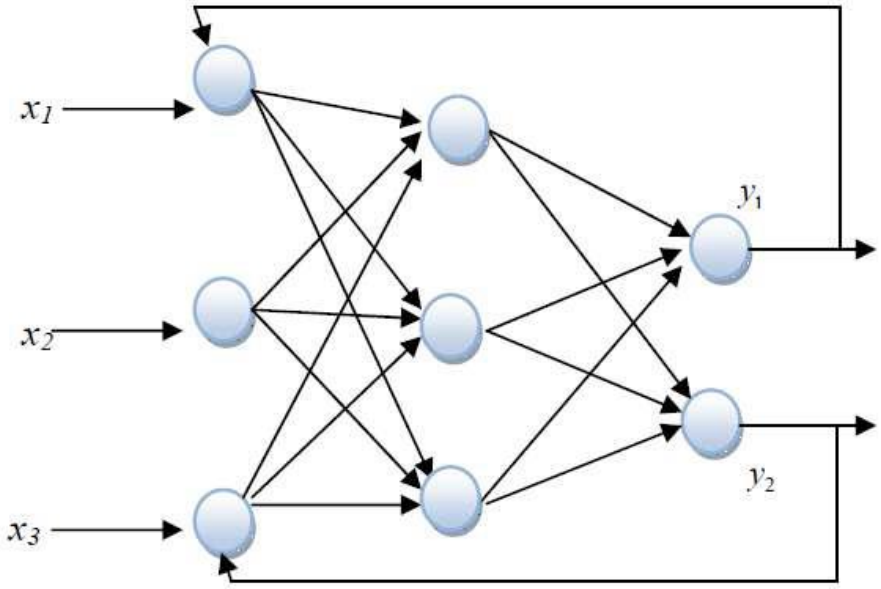


Figure II.7 : Réseau bouclé **[68].**

II.3.5. Connexion entre les neurones

La création des réseaux de neurones artificiels repose sur des connexions qui auront lieu en liant plusieurs entités. La connexion unidirectionnelle pondérée est considérée la connexion la plus simple **[69].** Elle est sous forme d'un arc relie le neurone i au neurone j par un poidsWij. Le schéma d'une connexion simple est indiqué sur **la figure (II.8).**

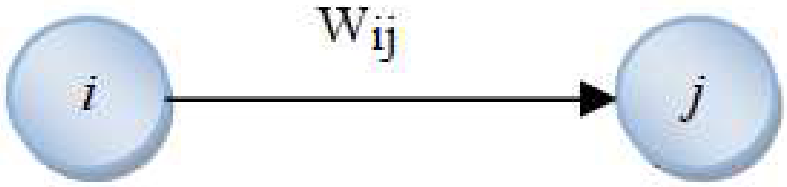


Figure II.8 : le neurone amont, j le neurone aval et Wij le poids de la connexion **[68]**

II.3.6. Réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches (type feedfoward)

L'idée principale est de grouper des neurones dans une couche. La première couche est reliée aux entrées, puis ensuite chaque couche est reliée à la couche précédente. Les neurones de la première couche sont reliés au monde extérieur et reçoivent tous le même vecteur d'entrée (c'est en fait l'entrée du réseau). Ils calculent alors leurs sorties qui sont transmises aux neurones de la deuxième couche, etc. Ces sorties ne sont pas visibles à l'extérieur du réseau, et elles sont appelées pour cette raison couches cachées. C'est la dernière couche qui produit les sorties du réseau **[70],** la figure (II.9) représente la Structure d'un réseau de neurone multicouche.

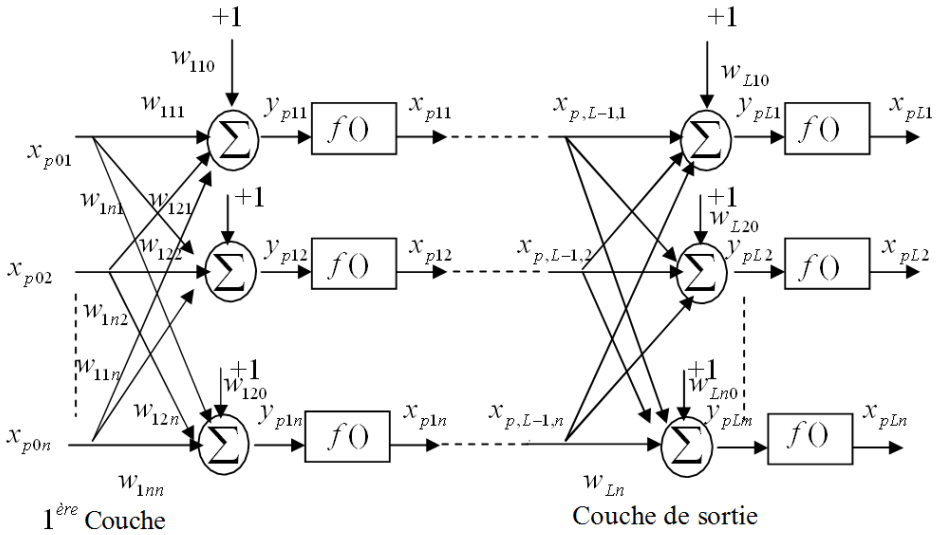


Figure II.9: Structure d'un réseau de neurone multicouche

II.3.7. Fonctions d'activations

La fonction de transfert est en général une fonction non linéaire monotone croissante, par ailleurs les fonctions de transfert sont de qualités diverses : elles peuvent être déterministes, continues, discontinues ou aléatoires. Ces fonctions sont présentées dans le tableau suivant **[71]:**

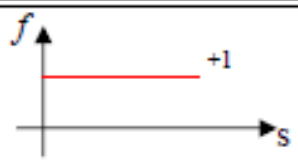
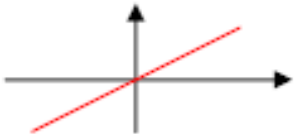
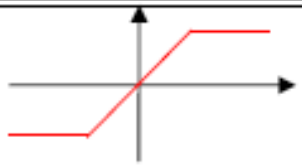
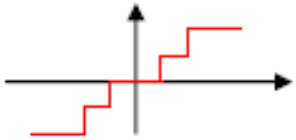
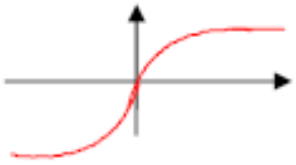
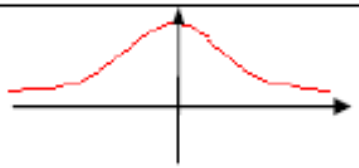
Fonction de Heaviside	
Fonction Linéaire sans saturation	
Fonction linéaire avec seuil	
Fonction a seuils multiples	
Fonction sigmoïde $\frac{1}{1+e^{-s}} = F1(s)$	
Fonction sigmoïde $f2(s) = \frac{1-e^{-s}}{1+e^{-s}}$	
Fonction de stochastique	

Figure II.10: Les modèles de fonctions d'activation

II.3.8. Choix de la structure du réseau

Les réseaux de neurones de perceptrons multicouches ont les caractéristiques suivantes **[72]:**

- Constituent d'une ou plusieurs couches cachées
- Les neurones dans les couches cachées ou dans la couche de sortie possèdent un même modèle.
- La fonction d'activation dans la couche cachée est non linéaire tandis que dans la couche de sortie est linaire pour une régression non linéaire.

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

- 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.
- L'algorithme d'apprentissage.
- La régularisation .

II.3.9. Apprentissage des réseaux de neurones

L'un des aspects les plus fascinants des réseaux de neurones est sans doute leur capacité à apprendre. L'apprentissage consiste à ajuster les poids des neurones de manière à minimiser l'écart entre les sorties du réseau et les sorties attendues. Il existe deux grandes catégories de procédures d'apprentissage : l'apprentissage supervisé et l'apprentissage non supervisé .**[73]**

II.3.9.1. Apprentissage supervisé (supervised learning)

L'apprentissage supervisé consiste à utiliser des exemples d'entrées et de sorties connues pour construire un modèle capable de prédire la sortie correspondante à une nouvelle entrée. L'objectif est de minimiser l'erreur entre la sortie prédite et la sortie réelle en ajustant les poids synaptiques du réseau. Cette procédure d'optimisation est répétée jusqu'à ce qu'un critère de performance satisfaisant soit atteint. La Figure (II.8) illustre le principe de cette méthode **[74].**

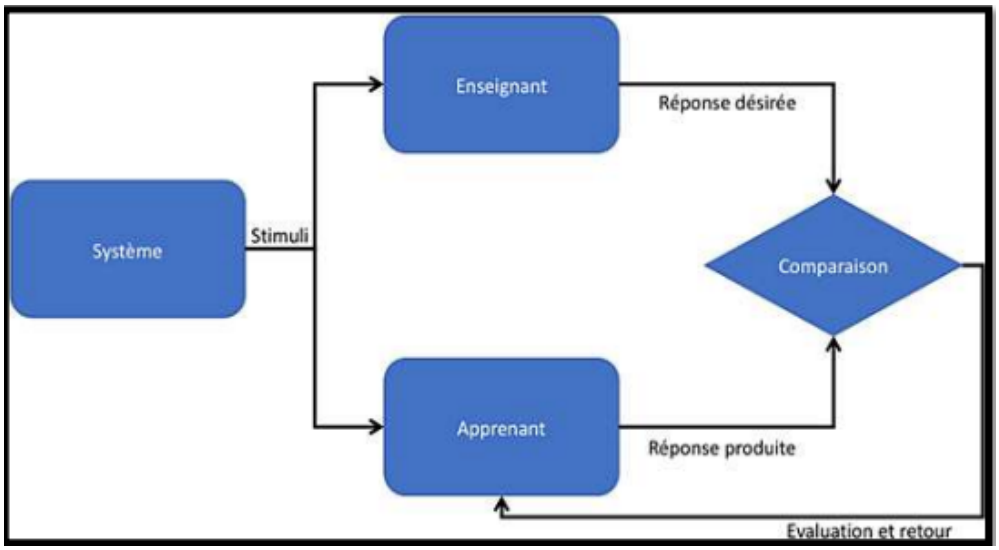


Figure II.11 : Principe d'apprentissage supervisé **[75]**.

II.3.9.2. Apprentissage non supervisé

L'apprentissage non supervisé des réseaux de neurones se base sur les données d'entrée locales sans nécessiter une sortie désirée. Le réseau lui-même organise les entrées pour minimiser un critère de performance défini. Les données d'entrée sont présentées au réseau et des catégories internes sont créées par une auto-organisation du réseau. Ce type d'apprentissage est également appelé apprentissage compétitif car il y a une compétition entre les unités du réseau pour représenter le vecteur d'entrée. La figure II.8 illustre le principe de ce mode d'apprentissage.**[76]**

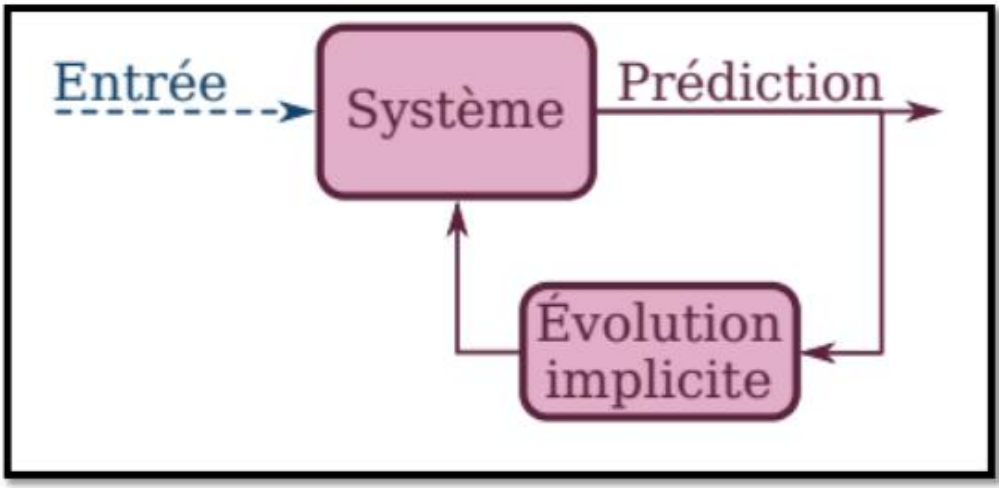


Figure II.12 : Principe d'apprentissage non supervisé **[77]**.

II.3.10. Modélisation à l'aide de réseaux de neurones

II.3.10.1. 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. Les réseaux de neurones peuvent être utilisés pour créer un modèle "boîte grise" qui est un compromis entre les modèles "boîtes noires" et les "modèles de connaissance".

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 **[67],** la figure (II.13) représente un diagramme schématique d'un modèle neuronal « boite noire »**.**

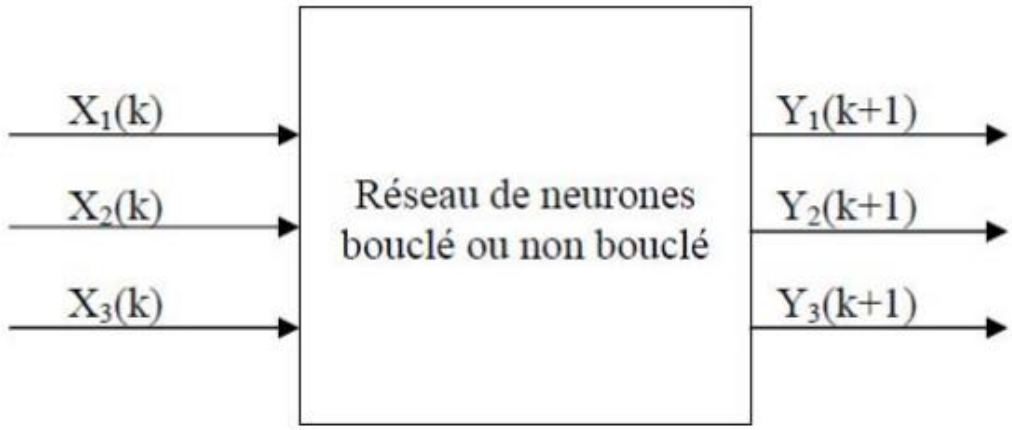


Figure II.13 : Diagramme schématique d'un modèle neuronal « boite noire »**.**

II.3.10.2. Modèle « boite grise » ou hybride

Si les connaissances existantes sur un phénomène ne suffisent pas à construire un modèle satisfaisant en utilisant des équations, on peut recourir à une modélisation "boîte grise" ou semi-physique qui combine à la fois les connaissances et les données mesurées. Cette approche permet de combiner les avantages d'un modèle de connaissance compréhensible avec la flexibilité d'un modèle qui comprend des paramètres ajustables**.[78]**

II.3.11. Conclusion

Ce chapitre a abordé les concepts fondamentaux des réseaux de neurones artificiels, notamment leur évolution historique, la distinction entre leur modèle biologique et mathématique, les types de réseaux de neurones, leurs différentes architectures et modes d'apprentissage. Il s'est également conclu par une présentation de la modélisation à l'aide de réseaux de neurones.

Chapitre III

Modélisation de l'adsorption des colorants à l'aide de réseaux de neurones artificielle.

III.1. Modélisation de l'adsorption des colorants à l'aide de réseaux de neurones artificielle :

La connaissance expérimentale de l'adsorption est souvent représentée par des grandeurs mesurables telles que la température, le temps d'équilibre ainsi que la concentration initiale du composé à adsorber, les longueurs d'ondes et la masse d`adsorbant. Bien que les RNA font partie des modèles de boites noires qui représentent une relation empirique entre des ensembles d'entrées et de sorties, le choix de variables d'entrées et de sorties est décisif pour que le modèle neuronal se rapproche des modèles déterministes. Ce chapitre est consacré à décrire la méthodologie de l`élaboration d`un modèle mathématique selon la technique des neurones artificiels pour la prédiction des concentrations des colorants d`un système multi composant afin de présenter les resultats obtenus.

Le choix des variables d'entrées et de sorties et le prétraitement des données constituent la première étape de la modélisation neuronale, l'étape suivante concerne le choix des paramètres du réseau de neurones qui vont permettre au réseau d'apprendre la relation entre les entrées et les sorties choisies à partir des données sélectionnées. La troisième étape est consacrée à l'apprentissage/validation et le test du réseau choisi. Enfin la performance du réseau peut être, éventuellement, comparée avec celles des autres types de modélisation.

III.1.1. Base de données :

La base de données (λ_{max}, Masse moléculaire, Concentration initiale, masse de l'adsorbant, temps, quantité adsorbée) est constituée des données expérimentales à différentes masse d'adsorbant (0.025g, 0.05g, 0.075g, 0.1g, 0.125g) ensuite à différentes concentrations initial des colorants (300 mg/l, 400 mg/l, 500 mg/l, 600 mg/l) et à différents type de sels ($NaHCO_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_4) pour deux systèmes mono-composant et multi-composants. Cette base est tiré directement à partir de l'article **[81].**

III.1.2. Méthodologie de calcul :

L'organigramme de la figure III.1 illustre le principe de calcul de la quantité adsorbé des colorants (AB_{92}et DG_6) en utilisant les RNA.

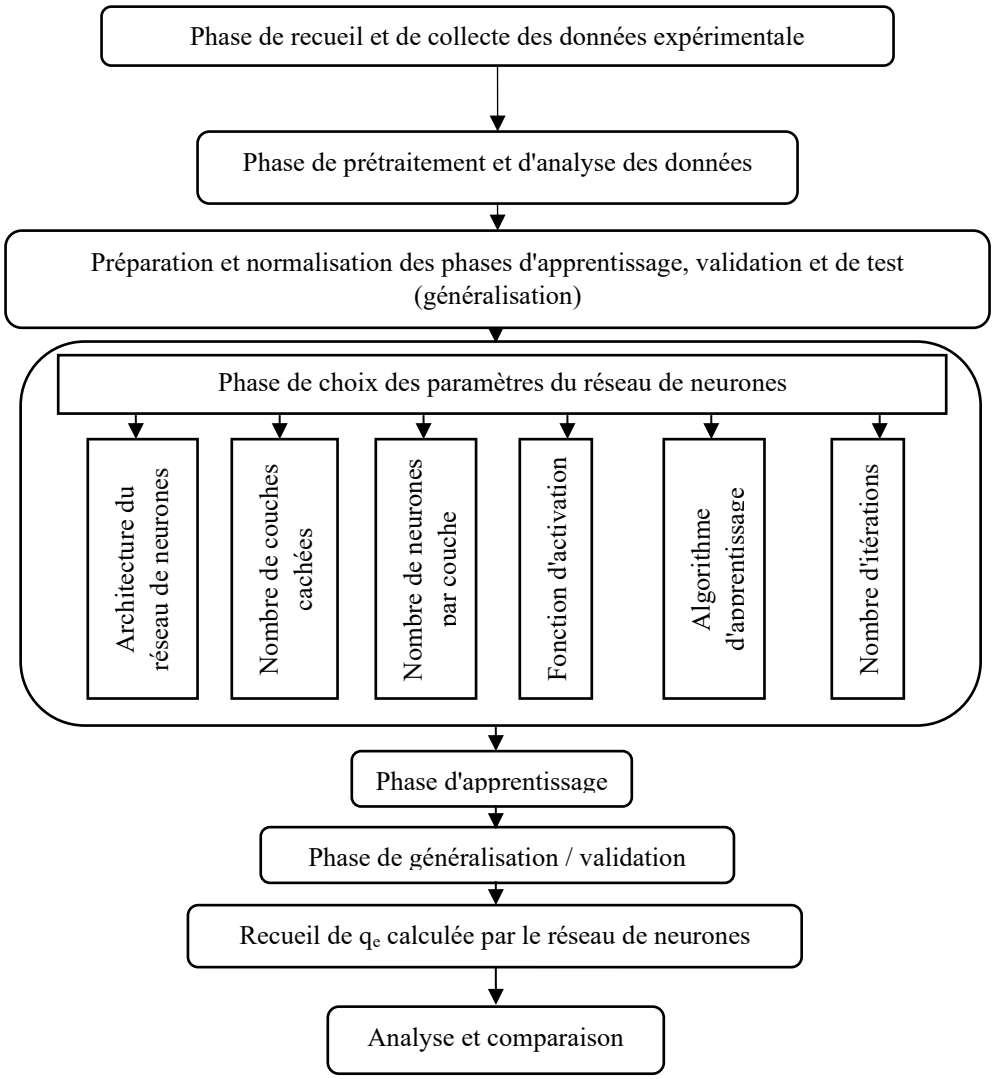


Figure III.1 : Méthodologie de calcul de la quantité adsorbée (q_e) par les réseaux de neurones.

III.1.2.1. Choix des entrées et des sorties :

Afin de rassembles les deux systèmes mono-composant et multi-composants, on a choisi comme :

➢ **Entrées** (λ_{max1}, λ_{max2}, M, [Colorant $_1$], [Colorant $_2$], m, t) tel que :

- λ_{maxi} : Les longueurs d'ondes constantes pour chaque composé.
- M : La masse moléculaire de sel utilisé.
- [Colorant$_i$] : La concentration des colorants = (300 mg/l, 400 mg/l, 500 mg/l, 600 mg/l).
- m : La masse d'adsorbant = (0.025g, 0.05g, 0.075g, 0.1g, 0.125g).
- t : Le temps d'adsorption (2.06 min - 60 min).

Ce qui donne une matrice de 7 colonnes et 350 lignes.

- **Sorties** (qe_1, qe_2) tel que :

- (q_{e1}), quantité adsorbée de premier colorant varie de 0 et 100%.
- (q_{e2}), quantité adsorbée de deuxième colorant varie de 0 et 100%.

Ce qui donne une matrice de 2 colonnes et 350 lignes.

III.1.2.2. Préparation de la base de données :

La base de données d'entrée est réalisée par une matrice rectangulaire de dimension (7, 350), répartie de la façon suivante (voir tableau III.1) :

Tableau III.1. Répartition de la base de données d'entrée.

0-100	Système mono-composant avec la variation de la masse
101-140	Système multi-composant avec la variation de la masse.
141-220	Système mono-composant avec la variation de la concentration initiale des colorants.
221-260	Système multi-composant avec la variation de la concentration initiale des colorants.
261-320	Système mono-composant avec addition des sels.
321-350	Système multi-composant avec addition des sels.

La base de sortie est réalisée par un vecteur de dimension (2, 350) répartie de la façon suivante (voir tableau III.2) :

Tableau III.2. Répartition de la base de données de sortie.

0-100	Système mono-composant avec la variation de la masse.
101-140	Système multi-composant avec la variation de la masse.
141-220	Système mono-composant avec la variation de la concentration initiale des colorants.
221-260	Système multi-composant avec la variation de la concentration initiale des colorants.
261-320	Système mono-composant avec l'addition des sels.
321-350	Système multi-composant avec l'addition des sels.

La base de donnée ainsi constituée est divisée en deux sous - bases :

- Une base d'apprentissage qui permet l'optimisation de l'architecture de RN
- Une base de test/ validation utilisée pour déterminer les performances prédictives du RN.

III.1.2.3. Normalisation des données :

Les données sont réparties en douze lignes, correspondant respectivement aux :

$\{\lambda_{max\ 1}, \lambda_{max\ 2}, M, [Colorant\ _1], [Colorant\ _2], m, t, qe_1, qe_2\}$.

Les valeurs numériques ont été normalisées afin d'améliorer l'optimisation. La normalisation se fait par ligne, chaque paramètre des entrées et de sorties (x_i) est normalisé (x_{inor}) par l'expression (Premnmx de MATLAB) suivante :

$$x_{in} = 2\ \frac{x_i - \min(x_i)}{\max(x_i) - \min(x_i)} - 1 \qquad \text{(III.1)}$$

III.1.2.4. Dénormalisation des données :

Les valeurs numériques seront tous dé-normalisées afin de représente ces valeurs a son état réelle, chaque paramètre des entrées et de sorties (x_{in}) est transformé (x_i) par l'expression (postmnmx sur MATLAB) :

$$x_i = 0.5 * (x_{in} + 1) * (\max(x_i) - \min(x_i)) + \min(x_i) \qquad \text{(III.2)}$$

L'apprentissage supervisé est retenue dans cette étude, il consiste à fournir au réseau des jeux de données d'entrées (λ_{max} 1, λ_{max} 2, M, [Colorant $_1$], [Colorant $_2$], m, t) pour lesquels on connaît les réponses souhaitées (q_{e1}, q_{e2}).

On construit alors un critère d'erreur en comparant la réponse du RNA à celle attendue {(q_{e1}, q_{e2}) expérimentale}.

La figure III.2 représente un résumé sur la méthodologie d'élaboration de calcule par le RNA.

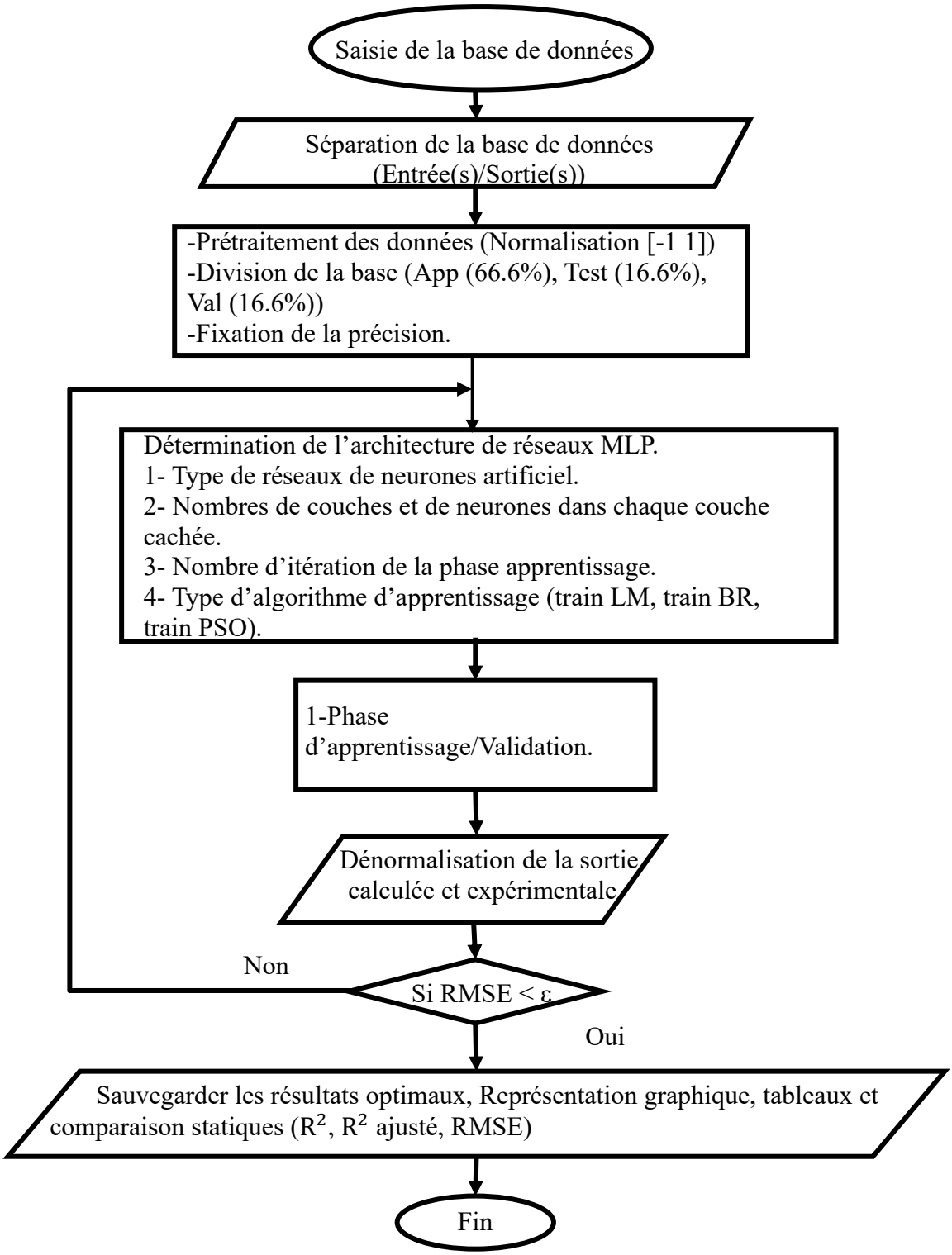


Figure III.2: Organigramme de la méthodologie de calcul du RNA.

III.1.3. Résultats et discussion :

Dans notre travail on exploite la technique de RNA, en utilisant le logiciel MATLAB 18a (programmation) afin de prédire la quantité adsorbée.

L'optimisation de l'architecture du RNA consiste à la détermination :

- Du nombre des neurones dans la couche cachée.
- De la fonction d'activation des couches cachées et de la couche de sortie.
- De l'algorithme d'apprentissage, par comparaison des performances des RN sur la base d'apprentissage, test et validation .

III.1.3.1. Choix des paramètres de RNA :

Le réseau de neurones de type feedforward (FFNN) et le type de RN par défaut du programme de langage de calcul scientifique MATLAB®.

Nous avons programmé le RNA avec une couche cachée et deux couches cachées, après une comparaison entre les erreurs on a choisi de travail avec deux couches cachées et la fonction **newff,** qui correspond au RN de type FFNN, sont choisies avec l'algorithme d'apprentissage de Levenberg- Marquardt (la fonction **trainlm** de MATLAB®), et la fonction linéaire (fonction **purelin** de MATLAB®) pour la couche de sortie.

La structure du RNA optimisé pour l'adsorption multi composants est résumée dans le tableau (II.4) .**Tableau III.3 :** Structure du RNA optimisé pour l'adsorption multi-composant.

<table>
<tr><th rowspan="2">Type du réseau</th><th rowspan="2">Algorithme d'apprentissage</th><th>Couche Entrée</th><th colspan="3">Couche Cachée</th><th rowspan="2">Couche Sortie</th></tr>
<tr><th rowspan="2">Nb. De neurones</th><th>Paramétrés</th><th>Couche Cachée 1</th><th>Couche Cachée 2</th></tr>
<tr><td rowspan="2">FFNN-BP
Fonction newff de MATLAB®</td><td rowspan="2">Levenberg-Marquardt.
Fonction trainlm de MATLAB®</td><td rowspan="2">7</td><td>Nb. de neurones</td><td>18</td><td>13</td><td>2</td></tr>
<tr><td>Fonction d'activation</td><td>Fonction tansig de MATLB®</td><td>Fonction tansig de MATLAB®</td><td>Fonction purelin de MATLAB®</td></tr>
</table>

III.1.3.2. Concept du réseau de neurones de type feedforward :

Les neurones artificiels sont arrangés en couches, où la couche d'entrée reçoit des signaux d'entrée (u_i) du monde réel et chaque couche successive reçoit les sorties pondérées ($w_{j,i}$) de la couche précédente comme son entrée résultant ainsi en un RNA de type feedforward (cas de perceptrons multicouches), dans lequel chaque sortie d'une couche est alimentée en avant à la couche qui la succède où elle est traitée. Les sorties de la dernière couche constituent

les sorties au monde réel. Le RNA représenté sur la figure III.3 a été utilisés pour modéliser la capacité d'adsorption mono et multi-composante à l'équilibre de chaque composant dans la solution.

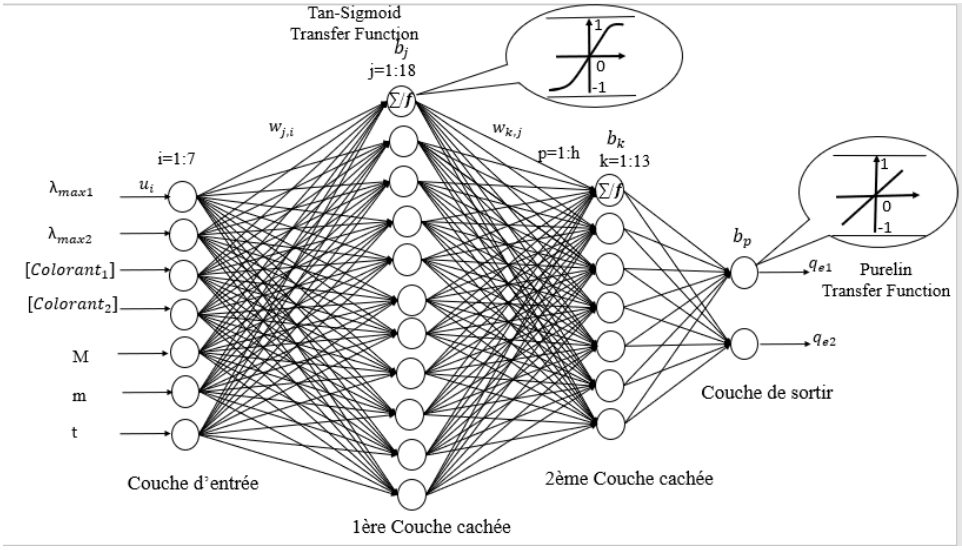


Figure III.3 : Réseau de neurones artificiels de type feedforward.

Dans un tel RNA de type feedforward un neurone, dans une couche cachée ou une couche de sortie, à deux tâches :

- Il additionne le biais aux entrées pondérés de plusieurs connexions et applique ensuite une fonction d'activation (dite aussi fonction de transfert ou encore fonction de seuillage) à cette somme comme donnée par l'équation (III.4) (pour le neurone j de la couche cachée de la figure (III.3).

$$z_j = f\left[\sum_{i=1}^{n} w_{j,i}.\, u_i + b_j\right], j = 1,2, \dots \dots \dots, m \qquad \text{(II.3)}$$

- Il propage la valeur résultante par les connexions partantes aux neurones de la couche suivante où elle subit le même processus tel que donné par l'équation (III.5) (par exemple les sorties de la couche cachée alimentée au neurone k de la couche de sortie donnent la sortie) :

$$v_k = f\left[\sum_{j=1}^{m} w_{k,j}\,.\, z_j + b_k\right], \quad k = 1,2, \dots \dots, l \qquad \text{(III.4)}$$

En combinant des équations III.4 et III.5 on obtient la relation entre la sortie v_k et les entrées du RN :

$$v_k = f\left[\sum_{j=1}^{m} w_{k,j}.\, f\left[\sum_{i=1}^{n} w_{j,i}.\, u_i + b_j\right] + b_k\right] \qquad \text{(III.5)}$$

Enfin. Il propage la valeur résultante par les connexions partantes aux neurones de la couche suivante où elle subit le même processus de calcul donné par l'équation III.7 :

$$u_p = f\left[\sum_{k=1}^{l} w_{p,k}.\, v_k + b_p\right], p = 1,2, \dots \dots, h \qquad \text{(III.6)}$$

En combinant des équations III.6 et II.7 on obtient la relation entre la sortie u_p et les entrées du RN :

$$u_p = f\left[\sum_{k=1}^{l} w_{p,k}.\, f\left[\sum_{j=1}^{m} w_{k,j}.\, f\left[\sum_{i=1}^{n} w_{j,i}.\, u_i + b_j\right] + b_k\right] + b_p\right] \qquad \text{(III.7)}$$

III.1.3.3. Nombre de couches cachées :

Le nombre de neurones dans la couche d'entrée et la couche de sortie est fixé par le nombre de variables indépendantes et dépendantes respectivement. Il n'y a pas de règles générales qui fixent le nombre de couches cachées d'un MLP pour un problème donné. Par conséquent la stratégie d'essai et erreur est la plus raisonnable. Le nombre de neurones dans chaque couche cachée est fixé par le modélisateur à partir d'un programme matlab par rapport à l'erreur qu'on a fixé, chaque architecture a été répéter 20 fois.

La figure III.4 représente la différence en termes d'erreur pour les nombres de neurones dans chaque couche cachée.

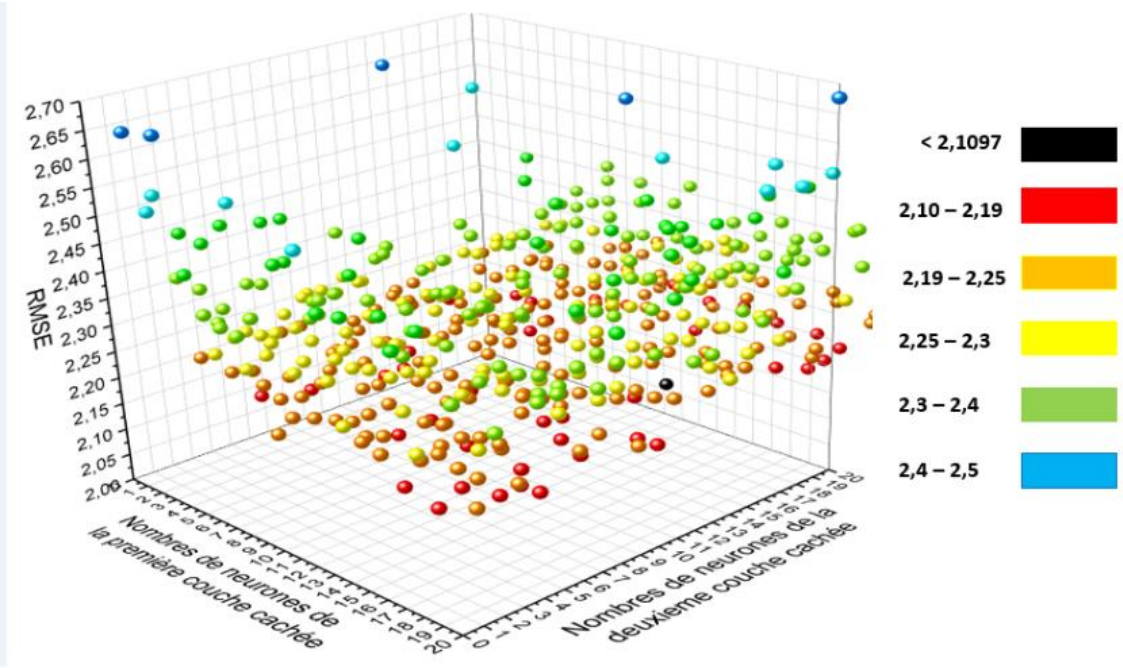


Figure III.4: la différence en termes d'erreur pour les nombres de neurones dans chaque couche cachée.

Les tableaux de III.4 à III.6 récapitulent les poids et les biais des deux couches cachées et de la couche de sortie du réseau de neurones.

Tableau III.4 : Modèle de réseau de neurones établi {(Couche entrée –1^{ére} couche cachée)}.

Connexion [couche d`entrée– 1er couche cachée]							
$W_{j,1}$	**$W_{j,2}$**	**$W_{j,3}$**	**$W_{j,4}$**	**$W_{j,5}$**	**$W_{j,6}$**	**$W_{j,7}$**	**b_j**
0.8691	-0.1768	-0.4874	1.0698	0.8376	0.3318	0.6448	-2.1103
-0.9453	0.3610	1.5599	0.5938	-1.2803	-0.1922	0.2944	1.6872
1.0949	0.3768	0.8857	-0.3070	-0.3356	-0.2001	1.3586	-1.6396
0.4963	-0.6560	0.7022	-0.7034	-0.9819	-1.4182	-0.1510	-1.7011
-1.1246	0.8271	1.3275	0.0987	0.2927	0.5076	0.1633	1.1292
-0.7644	1.0364	0.0066	0.2310	-0.6852	-1.1350	-1.1270	1.0668
1.2997	-0.1488	1.1223	-0.2961	0.3764	-0.4198	1.1459	-0.9419

-0.1615	-0.5353	-1.0753	-1.0404	0.3443	1.0802	0.7384	-0.5123
-0.8494	0.2743	-1.3193	-1.2742	0.1101	0.7636	-0.2756	0.2584
0.2987	0.2908	-0.5107	0.9292	0.5089	-1.3466	-0.9514	-0.1326
-0.9695	0.7136	-0.7248	-1.1327	0.7566	0.8896	0.6221	-0.3006
-0.8546	-0.2727	0.7706	-1.0993	-0.2958	1.0622	0.6791	-0.2954
-0.6504	1.2324	-0.5567	-0.0985	0.6582	-0.8973	-0.8987	-0.2464
0.4905	-1.0272	-0.8294	-0.4041	-1.3574	-0.7930	0.6701	0.8603
0.8974	0.4887	0.9953	-0.8709	-0.3717	-1.1162	0.1631	1.0789
0.9100	-0.6840	-0.6028	1.0258	-1.3692	-0.6163	0.1096	1.2728
0.3746	0.5583	-1.1246	-0.8172	1.4200	0.5428	0.5890	1.3328
0.1107	0.0837	-0.0110	1.0735	-0.2747	1.6379	-0.4989	1.9297

Tableau III.5 : Modèle de réseau de neurones établi {[1ère Couche cachée - 2ème Couche cachée]}.

Connexion [1èr couche cachée – 2ème couche cachée]							
Matrice des poids	1	2	3	4	5	6	7
$\mathbf{W_{1,j}}$	0.1086	0.5217	-0.4645	0.0108	0.0152	-0.5238	0.4782
$\mathbf{W_{2,j}}$	-0.6562	0.5915	0.2109	-0.3885	-0.0977	-0.3073	-0.3402
$\mathbf{W_{3,j}}$	-0.0621	0.5624	0.0099	0.5589	0.2072	-0.5049	0.2789
$\mathbf{W_{4,j}}$	0.5336	0.1693	0.4627	0.3786	0.5172	-0.0229	0.3122
$\mathbf{W_{5,j}}$	0.4687	-0.5318	0.4345	0.5465	-0.2109	0.0937	-0.1061

$W_{6,j}$	-0.0482	0.0577	0.5710	-0.2072	0.2099	-0.0265	-0.1728
$W_{7,j}$	-0.3278	0.1234	0.1084	0.3305	-0.3302	-0.2564	-0.5435
$W_{8,j}$	0.2110	-0.4110	0.3588	-0.4980	0.6778	0.1723	-0.0947
$W_{9,j}$	-0.3212	0.3937	0.1057	0.2436	-0.1376	-0.5739	-0.5943
$W_{10,j}$	-0.5105	0.5907	0.0387	-0.4088	-0.4772	0.2061	0.0415
$W_{11,j}$	0.1200	-0.4278	-0.3421	0.0896	-0.2095	0.0059	-0.1073
$W_{12,j}$	0.5106	0.0135	-0.2369	0.3627	0.5578	-0.5670	0.0389
$W_{13,j}$	-0.3523	0.3023	-0.3328	0.1461	-0.1932	-0.2109	-0.3921

Connexion [1ère couche cachée – 2ème couche cachée]							
Matrice des poids	8	9	10	11	12	13	14
$W_{1,j}$	-0.2830	0.1392	-0.4549	-0.0299	0.4395	0.4328	-0.2157
$W_{2,j}$	0.1840	0.4142	-0.1962	0.4142	0.5847	0.3756	-0.0996
$W_{3,j}$	-0.1621	-0.3991	0.1590	-0.0325	0.1459	0.6450	-0.2959
$W_{4,j}$	0.7300	0.5411	0.1591	0.2951	0.1207	0.1518	-0.2905
$W_{5,j}$	0.3251	0.3763	-0.8818	-0.4991	-0.1046	-0.3884	0.6289
$W_{6,j}$	-0.3144	-0.3073	-0.2980	0.0916	0.3665	-0.6396	-0.4299
$W_{7,j}$	-0.5156	0.1905	-0.2736	-0.5835	0.4345	-0.0608	-0.5083
$W_{8,j}$	0.0586	-0.3926	-0.2305	-0.0942	0.2670	-0.2641	0.4565
$W_{9,j}$	0.4029	0.1889	-0.3020	0.2822	0.1529	-0.4433	0.4870

$W_{10,j}$	-0.3487	0.4332	-0.1138	-0.3658	-0.4386	-0.1684	0.0972
$W_{11,j}$	0.0924	0.5194	-0.3526	-0.4926	-0.5449	-0.1622	0.3875
$W_{12,j}$	-0.0278	0.5251	0.3181	0.0548	0.4049	0.2306	0.0891
$W_{13,j}$	-0.2624	0.4924	0.5408	-0.6677	0.1870	-0.4239	0.4194

Connexion [1ère couche cachée – 2ème couche cachée]					
Matrice des poids	15	16	17	18	**Vecteur des biais (b_k)**
$W_{1,j}$	0.4738	-0.3923	0.0648	-0.5399	-1.6140
$W_{2,j}$	-0.4249	-0.5643	0.0876	-0.4467	1.4314
$W_{3,j}$	0.3294	-0.0816	-0.4345	-0.2267	1.5327
$W_{4,j}$	0.0271	0.1826	0.5056	0.3784	-1.1865
$W_{5,j}$	-0.0816	-0.4484	0.3392	0.2275	-0.8582
$W_{6,j}$	-0.0484	-0.4833	-0.3122	-0.5059	0.6902
$W_{7,j}$	-0.0766	0.7173	0.3759	0.6835	0.4408
$W_{8,j}$	-0.1057	-0.6119	0.5937	0.4023	-0.5222
$W_{9,j}$	-0.3121	-0.2355	-0.1936	0.8973	0.2758
$W_{10,j}$	-0.1603	0.3885	-0.5510	0.0760	0.0858
$W_{11,j}$	-0.5141	-0.3800	-0.0160	0.3108	0.0034
$W_{12,j}$	-0.5623	-0.6228	-0.2329	0.3690	0.1651
$W_{13,j}$	0.1198	-0.0967	-0.0365	0.7197	-0.5192

Tableau III.6 : Modèle de réseau de neurones établi {[2ème Couche cachée – couche sortie]}.

Connexion [2ème couche cachée - couche de sortie]								
poids	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
$W_{1,k}$	-0.2468	0.4442	-0.7800	0.3800	-0.9322	0.0639	0.7464	0.7597
$W_{2,k}$	0.4834	0.6538	-0.0270	0.6670	-0.6368	0.3468	0.6395	0.0673

Connexion [2ème couche cachée - couche de sortie]						
poids	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**Vecteur des biais (b_k)**
$W_{1,k}$	-0.2405	0.1448	-0.5271	0.0405	0.2798	-0.0868
$W_{2,k}$	-0.5572	0.2298	0.5080	0.3780	-0.4166	-0.2941

III.1.4. Interprétation des résultats :

Les résultats de performances du modèle du réseau de neurones établies pour les phases d'apprentissage, test et validation pour la quantité adsorbée 1 est présenté sur la figure III.5 montre bien que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression approchant l'idéal [α (pente), β (ordonnée à l'origine), R^2 (coefficient de régression)] = [0.94, 2.8, 0.94]. La figure III.6 montre la courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 2 calculée par le RNA avec la quantité adsorbée 2 expérimentale que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression approchant l'idéal [. 0.97, 1.2, 0.96].

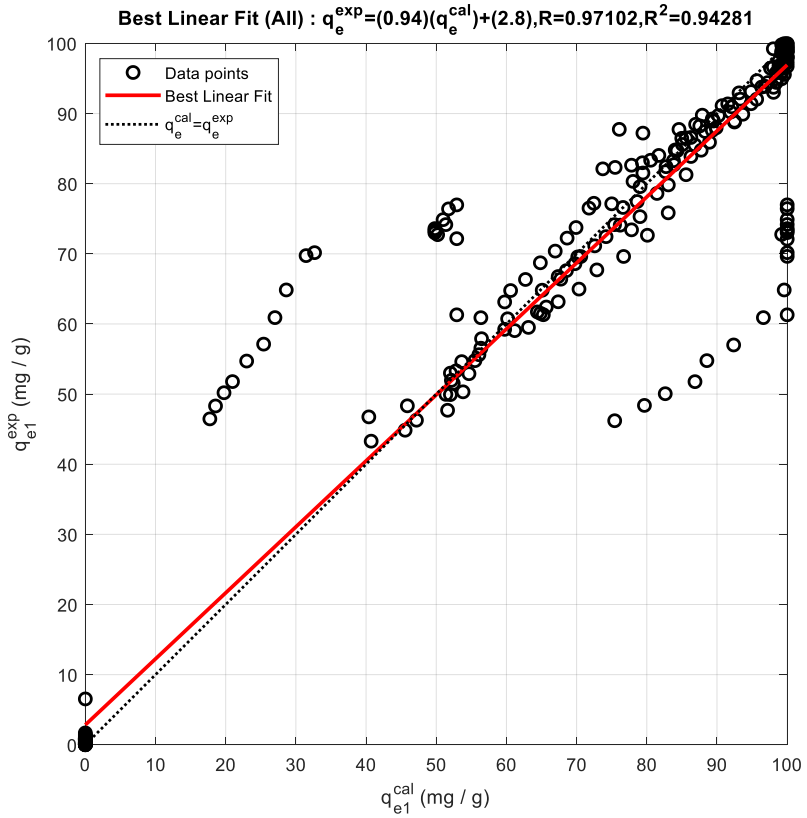


Figure III.5: Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 1 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 1 expérimentale pour les phases d'apprentissage, test et validation.

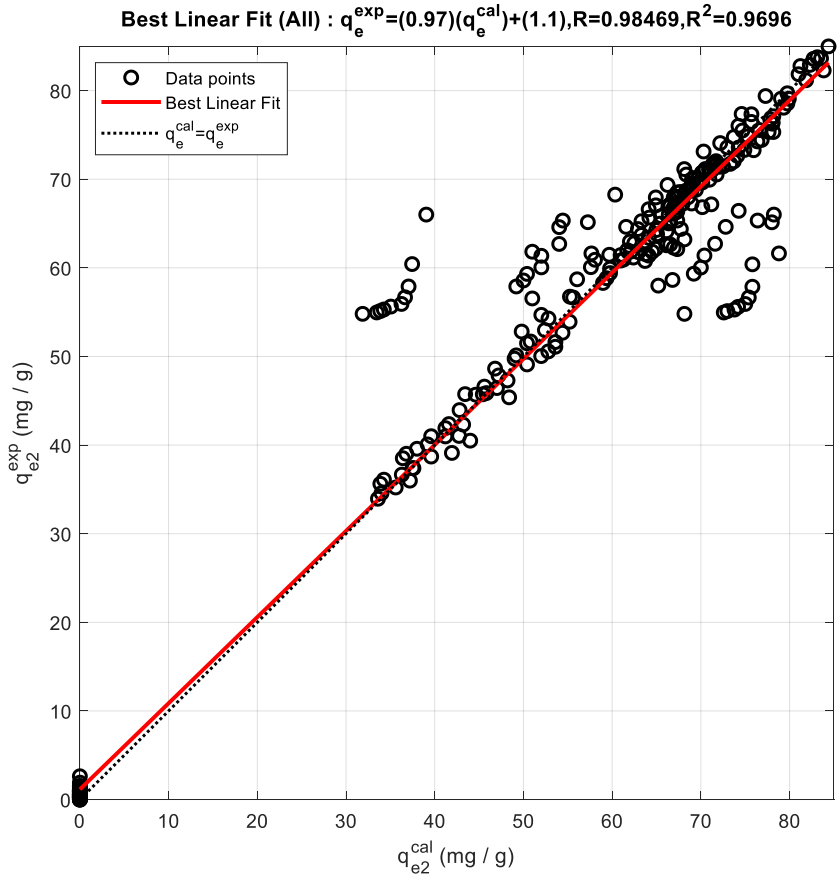


Figure III.6 : Courbe

de régression linéaire de la quantité adsorbée 2 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 2 expérimentale pour les phases d'apprentissage, test et validation.

Pour analyser plus précisément et avec avantages les performances du RNA, la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) est calculée pour les deux adsorbat. Les résultats de calcul sont indiqués par le tableau III.7, le RNA montre d'une part la prédiction de calcul de la quantité adsorbé des deux adsorbats (q_e), et d'autre part la robustesse du modèle neuronal,

Tableau III.7 : Différentes paramètres statistiques et l'erreur obtenue par le modèle neuronal.

Etape	Quantité	m	B	R	R^2	MSE	RMSE	NRMSE	RMSE Moyen
ALL	qe 1	0.94	2.8	0.94	0.94	5.2130	2.2832	3.1318	2.1096
	qe 2	0.97	1.1	0.98	0.96	3.7480	1.936	3.0620	
Apprentissage	qe 1	0.94	2.7	0.97	0.94	4.7041	2.1689	0.2367	1.8236
	qe 2	0.97	1	0.98	0.97	2.1853	1.4783	0.0332	
Test	qe 1	0.94	2.8	0.97	0.94	47.2780	6.8759	0.1728	5.4234
	qe 2	0.96	1.5	0.97	0.95	15.7656	3.9706	0.0107	
Validation	qe 1	0.93	3.4	0.96	0.93	54.1019	7.3554	0.2196	4.9875
	qe 2	0.97	1.3	0.98	0.96	6.8623	2.6196	0.9312	

III.5. Critères de performances statistiques (Analyse et évaluation d'un modèle)

➢ La fiabilité et la précision des modèles, développés à partir des méthodes d'intelligence artificielle, reposent sur divers indices statistiques. L'évaluation des modèles proposés dans cette étude a été organisée à l'aide de huit critères de performances statistiques afin de tester le pouvoir prédictif. Les indices d'évaluation couramment utilisés comprennent l'erreur quadratique moyenne (MSE), la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE), l'erreur quadratique moyenne normalisée (NRMSE), le coefficient de corrélation (R) et le coefficient de détermination (R^2), sont donnés par les équations (III.8) à (III.12) : **[82 ,83, 84,85,86,87,88,89 ,90,91,92,93]**

$$MSE = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^{n} (Y - Y_{cal})^2 \qquad \text{(III. 8)}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^{n} (Y_{cal} - Y)^2} \qquad \text{(III. 9)}$$

$$NRMSE = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^{n} (Y - Y_{cal})^2}{\left(\sum_{i=1}^{n} Y\right)^2}} \qquad \text{(III. 10)}$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{n} ((Y - \bar{Y}) * (Y_{cal} - \bar{Y}_{cal}))}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (Y - \bar{Y})^2 * \sum_{i=1}^{n} (Y_{cal} - \bar{Y}_{cal})^2}} \qquad \text{(III. 11)}$$

$$R^2 = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} ((Y - Y_{cal})^2)}{\sum_{i=1}^{n} ((Y - \bar{Y})^2)}\right) \qquad \text{(III. 12)}$$

III.1.5. Conclusion :

Notre travail de mémoire a pour but de modéliser un système d'adsorption binaire (AB92et DG6) sur l'adsorbant (GPN) en utilisant les RNA. Le réseau de neurone statique optimisé a été trouvé après les phases d'apprentissage, test et validation avec un coefficient de régression R^2= [0.94, 0.96] pour les deux sorties et une erreur quadratique moyenne (RMSE)= 2.1096, ces résultats confirme la robustesse du modèle neurone établie.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude traite la modélisation de l'adsorption à plusieurs composants par la méthode des réseaux de neurones artificiels qui fait partie des nouvelles techniques sous l'égide de l'intelligence computationnelle ou des sciences cognitives.

Nous avons présenté les étapes faites pour prédire avec précision les quantités d'adsorbants dans un mélange binaire (acide bleu 92, vert direct 6) en utilisant Gemini Polymeric Nanoarchitecture (GPN) comme adsorbant.

Dans notre travail la modélisation de l'adsorption à plusieurs composants repose sur l'utilisation d'un réseau de neurones de type perceptron multicouches (une couche d'entrée, deux couches cachées, une couche de sortie). Le principal avantage de ces modèles est leur capacité à résoudre les relations complexes non linéaires entre différents systèmes.

Pour la recherche de cette topologie nous avons adopté la stratégie d'essai et erreur, suggérée par plusieurs auteurs comme étant la stratégie la plus raisonnable.

L'architecture du réseau de neurones optimal obtenu est de (7-18-13-2), composée de 7 neurones dans la couche d'entrée, 18 neurones dans la première couche cachée, 13 neurones dans la deuxième couche cachée et 2 neurones en sortie. La fonction d'activation tangent sigmoïde a été utilisée dans la couche cachée, tandis que la fonction d'activation purlin a été utilisée dans la couche de sortie. L'algorithme d'apprentissage de Levenberg-Marquardt a été adapté pour entraîner le modèle. Les résultats ont montré que notre modèle est robuste, avec un REQM de 2 ,1et un coefficient de détermination R^2 de 0,96.

Références bibliographique

[1] : Artioli ,Y. « *in* Encyclopedia of Ecology » ,*book, (2008)* .

[2] : Physicochemical technologies for HRPs and risk control Haidong Hu, Ke Xu, in High Risk Pollutants in Wastewater,(2020).

[3] : Hamida, M, N. « Etude de l'adsorption du cadmium sur un charbon actif issu d'algue marine », Mémoire de master, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2022).

[4] : Sips ,R..J. Chem, Phys,16, 490-495, (1984)

[5] : Hinderso, H, S. Ismadji, F, Wicaksana, N, Mudjijati, and N ; Indraswati. « Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto granular activated carbon », Journal of Chemical Engineering Data, 46: 788-791 **,** (2001) .

[6] : Gouarir, B. « Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. Mémoire de magister », Université Constantine 1 », (2017).

[7] : Smaili, L. « Elimination du fer total par des algues vertes" spirogyra". Mémoire de master. Université Mohamed Khider de Biskra. (2020).

[8] : Edeline F. « L'épuration physico-chimique des eaux », théorie et technologie, 4eme éditions, CEBEDOC, spril, Liége, p280-287, (1998).

[9] : SAGEP. « Traitement de potabilisation des eaux de surface adsorption sur Charbon actif », (eau de parie) : Document publié par la société anonyme de gestion des eaux de Parie (SAGEP), conf 2006/62, p8-56, (2006).

[10] : Slasli, M, A. « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel. (2002).

[11] : Louaar, D. « Elimination des ions ferriques en solution aqueuse par adsorption d'une argile Naturelle », Mémoire de master, Université Larbi ben m'hidi Oum Elbouaghi, (2017).

[12] : Larakeb, M. « Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).

[13] : Belayachi.A. « Elimination d'un colorant anionique par adsorption, Electrocoagulant, Fenton », Thèse de Doctorat. Université Abdelhamid Ibnbadis, Mostaganem,(2016).

[14] : Guedida, A. « Etude des performances du charbon actif pour l'élimination d'un anti-inflammatoire stéroïdien en solution synthétique », Mémoire de Master. Université Mohamed khider –Biskra. (2022).

[15] : Douadi, M, Medakene, A. « Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif ». Mémoire de Master. Université kasdi merbah Ouargla. (2017).

[16] : Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A.,. « Removal of Cd (II) and Pb(II)ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris ». J. Hazard, Mater, (2003)

[17] : D j id el. T. « Étude de la préparation d'un charbon actif a partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels », Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2011).

[18] : Belkhier, L, Aoun, W. « Elaboration d'un matériau organique/inorganique hydrogel nano composite à base du chitosane pour éliminer des polluants ». Mémoire de Master, université ibn Khaldoun Tiaret, (2020).

[19] : Aissat, R., Nouar, M. « Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de l'adsorption multi-composants de quelques colorants sur différents adsorbants ». Mémoire de master, Université Yahia Fares, Médéa (2018).

[20] : Alouane, K., Saidoun, M . « Modélisation de l'adsorption multi-composants par la méthode machine à vecteurs de support », Mémoire de mastère. Université Yahia Fares, Médéa, (2021).

[21] : Khoualdi, A., Medjani, A. « Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile », Université Larbi ben m'hidi Oum el bouaghi, (2016).

[22] : Langmuir, I. « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum ». J. Am. Chem. Soc. 40 (9), 1361-1403. (1918).

[23] : Sedira, N. « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Mémoire de Magister, Université Mohamed chérif Massaadia Souk - Ahras, (2013).

[24] : Kherrazi, Z., Nassar, K. « Valorisation des déchets de palmiers dattiers par l'adsorption des colorants », Mémoire de Mastère, Université Ahmed draia-ADRAR, (2022).

[25] : Hadj salah, N. **«** Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe ». Thésée de doctorat, Université de Grenoble, Université Mentouri (Constantine, Algérie)). (2012).

[26] : Gherbi**,**N **.** « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels ». Thèse de Doctorat, Université de Ferhat Abbas Setif. (2008).

[27] : Yettou A. « Modélisation de l'adsorption multi-composants. Etude comparative »,Thèse de Doctorat ,Université Yahia Fares de Médéa, (2021).

[28] : Marsteau S. « Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail », Inst. Natl. Rech. Sécurité, (2006).

[29] : Ettlili N. « Procédé d'adsorption avec régénération électrique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion », Thèse Dr, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, (2008).

[30] : Mardini, F. Al.. « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organique naturelles ». Thèse Dr. Université de Poitiers, France,(2006)

[31] : Boulkrah, H .« Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », Mémoire de Magister. Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. ,(2008).

[32] : Clausse, M. « Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing adsorption) à chauffage et refroidissement indirects »,Thèse Doctorat., Université Libre de Bruxelles,Belgique,(2006) .

[33] : Yahia, H., Boukhbizat, B. « L'effet de déférents processus de modifications d'un biosarbant : caractérisation et application ». Mémoire de mastère. Université Yahia Fares de Médéa, (2021).

[34] : Masmoudi, T. « Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques. Application à deux effluents résiduaires », Thèse de doctorat, Université Mohamed khider Biskra, (2018).

[35] : Hachemi, F. Mortad, W Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot. Mémoire de Master. Universite abou-bekrbelkaid – Tlemcen, (2019).

[36] : Ben hamida M, Belkacem. « Mesure des performances des charbons actifs à base de résidus agricoles visant à l'élimination des polluants en solutions aqueuses ». Mémoire de mastère. Université Mohamed Kheider de Biskra, (2022) .

[37] : Chouit, A.H. Habireche. M. « Utilisation des matrices naturelles et traitée pour la purification des eaux potables ». Mémoire de Mastère ,Université Yahia Fares De Médéa,(2016).

[38] : Bounif, R. « Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène », Mémoire de mastère, Université de Bouira. (2017).

[39] : Lakehab, R, Bensalah, Y. I. « Cinétique d'adsorption de chrome sur un charbon actif issu des pailles de roseaux », Mémoire de Master. Université M'hamed Bougara-Boumerdes. (2017).

[40] : Naidj, S, Benseid. « Traitement d'une eau polluée par adsorption ». Mémoire de Mastère, Université Mohamed Boudiaf - m'sila. (2020)

[41] : Attouti, S. « Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants », Thèse de doctorat, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, (2013).

[42] : Lamri N, "Elimination du colorant orange 2 solution aqueuse par voie Photochimique et par adsorption", Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, (2010).

[43] : Babouche. S, Boughabri. « Dégradation électrochimique d'un colorant industriel en utilisant du feutre de carbone », Mémoire de Master, Universite Mohamed el-Bachir El-Ibrahimi bordj Bou-Arreridj, (2018).

[44] : Dore , M.. « Chimie des oxydants et traitement des eaux ». Edition Paris, (1989).

[45] : Madani, M. « 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. (2014)

[46] : Bentahar Y. « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaine :application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, France,(2016).

[47] : Harrelkas F. « couplage des procédés membranaires aux technique physicochimiques ou biologiques pour traitements des rejets liquides de l'industrie textile », Thèse de doctorat, Université Marrakech, Maroc, (2008).

[48] : Meguellati, R, Yallaoui, A. « Optimisation de l'élimination d'un colorant alimentaire Optimisation de l'élimination d'un colorant alimentaire », Mémoire de Mastère ,Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj, (2021).

[49] : Dellache, K., Boudjedjou, M. « Utilisation des argiles dans la l'élimination des métaux lourds (Plomb) », Mémoire de master, Université Mohamed Seddi Benyahia– Jijel. (2019).

[50] : Hafdallah, B, Necib, A. Abaidia, K. « Etude de la toxicité des métaux lourds sur les êtres vivants ». Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi-Tébessa. (2022).

[51] : Picaud, C. « *Oligo*-éléments: excès, carences et conseil officinal » .Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2017).

[52] : Messahli, I., Saidani, A., Salmi,L . « Effets toxiques des métaux lourds sur les micro algues aquatiques » ,Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel ,(2020).

[53] : Medjdoub. A. « Utilisation des Matériaux Synthétisé a base de la Biomasse Marine dans l'adsorption des Métaux Lourds », Thèse de doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2022).

[54] : Benkhadra, N. Benhedjaz, A. « Etude comparative du pouvoir adsorbant des deux argiles: Le DD3 et la Bentonite »,Mémoire de Master, Universite Larbi Ben M'hidi Oum elbouaghi. (2019).

[55] : Derkaoui, F., Hamzi, F. « Elimination des métaux lourds par adsorption sur un biomatériau ». Mémoire de Master, Université Yahia Farès de Médéa, (2020).

[56] : Lauwerys, R .« Toxicologie industrielle et intoxications professionnelle » ,(1999).

[57] Dietrich Klinghardt M. « Les métaux lourds et leurs effets sur la santé », Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurichi. (1998).

[58] : Bouhafna, S. « Commande par DTC d'un moteur asynchrone apport des réseaux de neurones », Mémoire de Magister, Université de Batna 2,(2013).

[59] : Ghani, S. « Prédiction des propriétés physiques des hydrocarbures par réseaux de neurones artificiels», Diplôme de ingénieur d'état en génie chimique. Ecole nationale polytechnique. (2008).

[60] : Ammar, MY. « Mise en oeuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de

cinétiques réactionnelles envue de la transposition Batch/Continu », Thèse de Doctorat de l'I.N.P. Toulouse, Fance, (2007)

[61] McCulloch Warren S. and Pitts Walter. « A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity, Bulletin of mathematical biophysics », vol. 5, pp. 115–133,(1944).

[62] : Minsky, M.,Papert, S. « An introduction to computational geometry », Cambridge tiass., HIT, 479, 480, (1969).

[63] : Mehiri, K., Benali, H. « Commande hybride neuronale appliquée à la machine synchrone à aimants permanents ». Mémoire de Master. Université Dr Yahia Fares de Médéa, (2014).

[64] : Amiche, G., Benrouissi, A. « Modélisation neuronale du coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans les liquides ioniques utilisant les profiles sigma comme descripteurs moléculaires », Mémoire de Master, Universite Yahia Fares de Médéa, (2017).

[65] : Bouzidi A. « Méthode des réseaux de neurones pour le calcul des coefficients pertinents des phénomènes de transport : Viscosité ; Conductivité et Diffusion moléculaire des gaz », Mémoire de Magister, Université Yahia Fares de Médéa, (2006).

[66] : Talbi ,M. L. « Analyse et traitement du signal électrocardiographique (ECG) », Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2011).

[67] : Dreyfur ,G. « Réseaux de neurones : Méthodologie et application », édition Eyrolles, (2004).

[68] : Baouche, R. « Prédiction des paramètres physiques des couches pétrolifères par analyse des réseaux de neurones et analyse faciologique », Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara. Boumerdès, (2015).

[69] : Poggio T,. Girosi, F. « Network for approximation and learning procceedings of the IEEE ».vol. 78,n°9.p. 1481-1497,(1990).

[70] : Cherif, A. « Réseaux de neurones, SVM et approches locales pour la prévision des séries temporelles ». Thèse de Doctorat, Université Fançois Rabelais de Tours, France,(2013).

[71] : Chebaki,E. « Modélisation neuronale du transistor GAA MOSFET nanométrique ». Mémoire de Magistère, Université de Batna 2, (2011).

[73] : Salmi, O, Bouhafs, M. « Surveillance et diagnostic des systèmes électromécaniques par l'analyse fonctionnelle et le réseau de neurone Artificiel », Mémoire de Master Université Mohamed BOUDIAF - de M'sila, (2021).

[74] : Saïfour,K., Feddak, F. « Utilisation d'une méthode d'intelligence artificielle pour la modélisation d'un procédé de traitement des eaux »,Mémoire de Master , **U**niversité Yahia Fares de Médéa,(2022).

[75] : Hassoun M. H. « Fundamentals of Artificial Neural Networks », Mit Press, Massachusetts, USA, (1995).

[76] : Ayou, K. Modélisation de l'indice de réfraction du sang », Mémoire de Master, Université Yahia Fares de Médéa, (2021).

[77] : https://images.app.goo.gl/n1AKAwJpQGkpMqVr7, (Consulter le 16/3/2021).

[78] : Kherbache.S, Ben Labiod, A. « Prédiction des Propriétés Optiques du Sang par Les Réseaux de Neurones Artificieles », Mémoire de Master**,**Université Yahia Fares de Médéa. (2022).

[79] : https://images.app.goo.gl/xzxQbnyS8Q42P4vN6, (Consulter le 18/3/2021).

[80] : Oussar, Y. « Réseaux d'ondelettes et réseaux de neurones pour la modélisation statique et dynamique de processus » , Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI,(1998).

[81] : Mahmoodi, N.M., Abdi, J., Najafi, F. « Gemini polymeric nanoarchitecture as a novel adsorbent: Synthesis and dye removal from multicomponent system » , J, Colloid Interface Sci,(2013).

[82] : Hezave, A.Z., Lashkarbolooki, M. «A new simple correlation for calculating solubility of drugs in supercritical carbon dioxide». J. Theor. Comput. Chem., (2013).

[83] : Reynel-avila, H.E., Bonilla-petriciolet, A., De, G., Reynel-avila, H.E.,. « Analysis and modeling of multicomponent sorption of heavy metals on chicken feathers using Taguchi ' s experimental designs and artificial neural networks. Desalin. Water Treat».(2015).

[84] El bey, M., Laidi, M., Yettou, A., Hanini, S., Ibrir, A., Hentabli, M., Ouldkhaouaa, H.(2021a). Practical Artificial Neural Network Tool for Predicting the Competitive

Adsorption of Dyes on Gemini Polymeric Nanoarchitecture. Journal of Chemists and Chemical Engineers, 70(9–10), 481–488.

[85] El bey, M., Laidi, M., Yettou, A., Hanini, S., Ibrir, A., Hentabli, M., Ouldkhaouaa, H.(2021b). Praktični alat umjetne neuronske mreže za predviđanje kompetitivne adsorpcije bojila na polimernoj nanoarhitekturi gemini. Journal of Chemists and Chemical Engineers, 70(9–10), 481–488.

[86] H. Bouzemlal, M. Boumahdi, S.Hanini, M. Laidi, A.Ibrir, M. Roubehie Fissa, N. B. (2023).New method of prediction of climatic conditions by artificial neural networks (case of the province of Médéa). Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 9(4),1419–1428.

[87] Ibrir, A, Kerchich, Y., Hadidi, N., Rebhi, R. (2021). EVvaluation and prediction of the effects of the dispersion of (VOCs) on the population in urban air using ANSYS CFX.

Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 7(4), 2135–2142.

[88] Ibrir, Abdellah. (2022). Contribution À L'Étude En Trois Dimensions (3D) De La Dispersion D'Un Polluant Gazeux Dans Un Milieu Urbain. Yahia Fares de Medea Algerir.

[89] Ibrir, Abdellah, Kerchich, Y., Hadidi, N., Merabet, H., Hentabli, M. (2021). Prediction of the concentrations of PM1, PM2.5, PM4, and PM10 by using the hybrid dragonfly-SVM algorithm. Air Quality, Atmosphere and Health, 14(3), 313–323.

[90] Ibrir, Abdellah, Ouldkhaoua, H. (2017). Modélisation neuronale et empirique de l'adsorption d'un système multi composants. Yahia Fares de Medea.

[91] Khadidja, S., Feddak, F. (2022). Utilisation d'une méthode d'intelligence artificielle pour la modélisation d'un procédé de traitement des eaux. Yahia fares de Medea.

[92] Moumen, R., Laidi, M., Hanini, S., Hentabli, M., Ibrir, A. (2023a). Multicomponent Adsorption Capacity Forecasting Based on Support Vector Machine with Dragonfly Algorithm. Journal of Chemists and Chemical Engineers of Croatia, 72(3–4), 169–178.

[93] Moumen, R., Laidi, M., Hanini, S., Hentabli, M., Ibrir, A. (2023b). Predviđanje kapaciteta višekomponentne adsorpcije metodom potpornih vektora uz algoritam Dragonfly. Journal ofChemists and Chemical Engineers of Croatia, 72(3–4), 196–178.