République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Yahia Farès De Médéa
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de Fin d'Etudes pour l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

THEME

Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de l'adsorption multi-composants de quelques colorants sur différents adsorbants

Réalisé par: M[lle]: AISSAT Rachida et M[lle] NOUAR Messaouda

Soutenu le, 15/05/2018 devant le jury composé de :

Dr. LAIDI Maamar	Encadreur	MCA, Université de Médéa
Pr. HANINI Salah	Co- Encadreur	Pr, Université de Médéa
Mr. EL BEY Madjid	Co- Encadreur	Doctorant, Université de Médéa
Mr. MESELLEM Yamin	Présidant de jury	MAA, Université de Médéa
Mr. BITTAM Said	Membre de jury	MAB, Université de Médéa

Remerciements

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce modeste travail

en premier lieu,

La première personne que nous tenons à remercier est le **Dr. LAIDI MAAMAR**, **Pr.HANINI SALAH**, **Mr. EL BEY MAJID** et **Mr. HANTABLI MOHAMED**, d'avoir accepté de nous encadrer, et qui nous a extrêmement aidé et encouragé tout au long de ce travail, nous lui adressons nos remerciements les plus sincères.

Nous adressons nos remercîments aux membres de jury :

Mr. MSELLEM YAMIN et Mr. BETTAM SAID pour l'honneur qu'ils nos ont fait et d'avoir accepté de juger notre travail.

Nous remercions tous les enseignants de l'université Yahia Fares qui nous ont guidés tout au long de notre vie universitaire.

A tous nos collègues et amies qui nous ont soutenu et encouragé pour terminer ce travail.

Dédicace

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 : Amro, Amine, Abd el rahime, Ayoub.

A ma sœurs : Eline.

A mon fiancé : Kamel .B

Á toutes mes amies surtout : Rachida,Djamila,zahwa ,hafida ,souhila,Akila,Hamida,Khawla, Kaltome, Maroua et radia .

A les meilleures gens que donne la joie à ma vit.

A tous la famille Nouar.

Á Toutes la promotion de génie chimiques

« Master »2017-2018.

Dédicace

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 :

Toufik,Mourad,Mansour.

A mes sœurs :

Hadjira,Bakhta,Fatma,Kadidja,Chaimaa,Noor et Mima

Amon binome Nouar Linda ainsi que sa famille.

Á toutes mes amies surtout : Asmaa,Asmaa,Djamila,zahwa ,Sarah,souhila,Sihem Khouala, Kaltoum,Fatiha.

A les meilleures gens que donne la joie à ma vit.

A tous la famille Aissat et Ben saidi.

Á Toutes la promotion de génie chimiques

« Master »2017-2018.

SOMMAIRE

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Liste Des Tableaux

Liste Des Figures

Abréviation

Introduction Générale 1

Chapitre I : Les Colorants

I-1. Introduction 3

I-2. Origine des colorants 3

I-3. Définition 4

I.4.Classification des colorants 4

I.4.1.Classification chimique 5

- Les colorants nitrés et nitrosés 5
- Les colorants azoïques 6
- Les colorants indigoïdes 6
- Les colorants xanthènes 6
- Les colorants triphénylméthanes 6
- Les colorants phtalocyanines 7
- Les colorants anthraquinoniques 7

I.4.2. Classification selon le domaine d'application 7

a. Les colorants acides ou anioniques 7

b. Les colorants basiques ou cationiques 7

c. Les colorants directs 8

d. Les colorants à mordants 8

I .5- les propriétés du colorant 8

- PH 8
- Température 8

I .6-Application des Colorants 8

I.7- Toxicité et impact environnemental 9

I. 7.1- Toxicité sur la santé humaine 9

I.7.2 Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels 10

I.8-Procèdes de traitement des rejets de textiles 10

I.8.1- Méthodes biologiques 11

I.8.2- Méthodes physiques 11

a-adsorptionsur charbon actif 11

b- Filtration membranaire 11

c- Coagulation/floculation 11

I.9.3 -Méthode chimique 12

Conclusion 12

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption

II.1- Introduction 13

II.2- Définition 13

II.3- Différents types de surfaces 14

II.4-Différents types d'adsorption 15

II.4.1-L'adsorption physique (physisorption) 15

II.4.2- L'adsorption chimique (chimisorption) 15

II.5-Paramètres affectant l'adsorption 15

II.5.1-Surface spécifique 16

II.5.2-Porosité 16

II.5.3-La Nature de l'adsorbat 16

II.5.4-Polarité 16

II.5.5-PH 16

II.6-Isothermes d'adsorption 16

II.6.1-Classification des isothermes d'adsorption 17

- ❖ La classe L **18**
- ❖ La classe S **18**
- ❖ La classe H **18**
- ❖ La classe C **19**

II.7- Adsorption mono- composé **19**

- Principe **19**

II.8- L'adsorption multi composé **20**

II.9-Modèles d'isothermes mono-composant **20**

II.9.1-Isotherme de Langmuir **20**

II.9.2-Isotherme de Freundlich **23**

I.10- Modèles d'adsorption en multi-constituants **25**

I.10.1. Modèle de Langmuir **25**

II.11- Différents types d'adsorbants **25**

a- Charbon actif **26**

- La pyrolyse **26**
- L'activation **27**

b- Gels de silice **27**

c- Les polymères **27**

d- Adsorbant organique **28**

e- Adsorbants minéraux **28**

III .Conclusion **29**

CHAPITRE III: Les réseaux de neurones

III.1. Introduction **30**

III.2. Historique **30**

III.3. Le neurone biologique **31**

III.3.1. Définition **32**

III 3.2. Anatomie de neurone **32**

a. Les dendrites **32**

b. Le corps cellulaire **33**

c. L'axone **33**

III.4. Réseaux de neurones artificiels **33**

III.5. Le neurone formel **34**

III.5.1 Fonction d'activation **35**

III.5.1.1. Fonction binaire a seuil **35**

III.5.1.2. Fonction identité **36**

III.5.1.3. Fonction linéaire a seuil **36**

III.5.1.4. Fonction non linéaire **37**

a. Fonction sigmoïde exponentielle **37**

b. Fonction sigmoïde tangentielle **37**

III.5.1.5. Fonction gaussienne **38**

III.5.1.6. Sortie du neurone **38**

II.6. Classification des réseaux de neurones **39**

III.6.1. Description architecturale **39**

III.6.1.1. Les réseaux non boucles **40**

III.6.1.2. Les réseaux boucles **40**

III.6.1.3. Réseaux a architecture auto-organisée **41**

III.6.2. Structure d'interconnexion **41**

a. Réseau multicouche (ou singulier) **41**

b. Réseau à connexions locales **41**

c. Réseau à connexions récurrentes **42**

d. Réseau à connexion complète **42**

III.6.3. Apprentissage **43**

III.6.3.1Apprentisage supervisé **43**

III.6.3.2.Apprentissage non supervisé **44**

III.7. Procédure d'apprentissage **44**

III.8. Réseaux de neurone monocouche (perception) **44**

III.9. Réseaux de neurone multicouches **45**

III.9.1. Introduction **45**

III.10.2Algorithme de retroprogation du gradient **45**

a. Architecture du réseau **45**

b. Le principe **46**

III.10.3. Variante de l'algorithme de retro propagation **46**

III.11. Critère d'arrêt pour l'apprentissage **47**

III.12. Prétraitement des données **47**

III.13.Conclusion **48**

CHAPITRE IV: Modélisation de l'adsorption des colorants à l'aide de réseaux de neurone

IV.A Introduction **49**

IV.B. Méthodologie de travail **49**

IV.C. Collection de la base de données **50**

IV.D. Modélisation par RNA **51**

IV.D.1 Base de données **52**

IV.D.1.1 Choix des entrées et des sorties **52**
IV.D.1.2. Normalisation des données **54**
IV.D.1.3. Dé-normalisation des données **55**
IV.D.1.4.Choix des paramètres du RNA **55**
IV.D.1.5. Interprétation des résultats **56**
Conclusion **63**

Conclusion Générale et perspective **64**

Référence bibliographique

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante **4**

Tableau I.2 : Classification standard des colorants **5**

Tableau III.1 : Les modèles d'adsorption multi-composants **25**

Tableau IV.1. Sources de la base de données **50**

Tableau IV.2 : Paramètres étudies et la dimension de la matrice de la base de données **54**

Tableau IV.3: les fonctions d'activation **55**

Tableau IV.4. : Structure du RNA optimisé pour l'adsorption multi-composants **56**

Tableau IV.5 : Modèle de réseau de neurones établi {(Couche entrée – couche cachée)} **60**

Tableau IV.6 : Modèle de réseau de neurones établi {[Couche cachée – couche sortie]} **60**

Tableau IV.7 : Différentes coefficient et l'erreur obtenue par le modèle neuronal **61**

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure II.1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption **14**

Figure II.2 : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles **17**

Figure II.3 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir **22**

Figure II.4 : Isotherme d'adsorption $Q_e=f(C_e)$ **22**

Figure II.5: Linéarisation de l'équation de Freundlich$lnQ_e = f(lnC_e)$ **24**

Figure II.6: Courbe expérimentale de Freundlich$Q_e = f(C_e)$ **24**

Figure II.7: Formes de charbon actif, en poudre ou en granulé **26**

Figure II.8 : Modèle de l'USB **27**

Figure II.9 : Représentation des surfaces interne et externe d'un charbon actif **28**

Figure III.1. Le neurone biologique **32**

Figure.III.2. Neurone formel **34**

Figure.III.3. Fonction binaire à seuil **36**

Figure III.4. Fonction identité **36**

Figure III.5. Fonction linéaire à seuil **37**

Figure III.6. Fonction sigmoïde exponentielle **37**

Figure III.7. Fonction sigmoïde tangentielle **38**

Figure III.8. Fonction gaussienne **38**

Figure III.9. Les déférentes possibilités de classification des réseaux de neurones **39**

Figure III.10. Réseau de neurones à couches **39**

Figure III.11. Exemple de réseau de neurones non bouclé **40**

Figure III.12 : Exemple de réseau de neurones bouclé **40**

Figure III.13 : Réseau multicouche **41**

Figure III.14.Réseau à connexions locales **42**

Figure III.15. Réseau à connexions récurrentes **42**

Figure III.16. Réseau à connexion complète **42**

Figure III.17. Illustration de l'apprentissage supervise **43**

Figure III.18. Illustration de l'apprentissage non supervisé. **44**

Figure.III.19: Réseaux multicouches PMC **45**

Figure IV.1 : Méthodologie de travail **50**

Figure IV.2: Système d'adsorptions multi-composantes
tertiaires des colorants AY117, AR114, AB80 dans GAC du mélange **51**

Figure IV.3 : Système d'adsorptions multi-composantes
tertiaires des colorants BB41, BR18, BV16 dans SA du mélange **51**

Figure IV.4 : Méthodologie de calcule par réseaux de neurone **52**

Figure IV.5: Illustration du partage de la phase
d'apprentissage, validation et de test **53**

Figure IV.6 : Division de la base de données **54**

Figure IV.7 : Architecteur des réseaux des neurones multicouches optimisé **56**

Figure IV.8 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 calculée par le RNA et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test C) : pour la phase de validation **57**

Figure IV.9 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 calculée par le RNA et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test C) : pour la phase de validation **58**

Figure IV. 10 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée (q2) calculée par le RNA et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test C) : pour la phase de validation **59**

Figure IV.11 : Coefficient de détermination R^2 en fonction de différentes quantités adsorbées **61**

Figure IV.12: L'erreur MSE de différentes quantités adsorbées d'après les résultats obtenus par le modèle **61**

Figure IV.13: La quantité adsorbée calculée q_e cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale $q_e$exp (mg/g) des trois adsorbats (AY117+AR114+AB80) en fonction de la concentration en (mg/l) **62**

Figure IV.14 : La quantité adsorbée calculée q_e cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale $q_e$exp (mg/g) des trois adsorbats (BB41+BR18+BV16) en fonction de la concentration en (mg/l) **63**

ABRÉVIATION

Abréviation

AB80	Acid Blue 80
AR114	Acid Red 114
AY117	Acid Yellow 117
BV16	Basic Violet 16
BR18	Basic Red 18
BB41	Basic Blue 41
DL50	Dose Létale
DCO	Demande Chimique en Oxygène
GAC	Granulé Activé le Carbone
MSE	Erreur quadratique moyenne
RNA	Réseaux de Neurone Artificiel
SA	Alginate de Sodium
USB	Unités Structurales de Base

تنفيذ الشبكات العصبية لنمذجة الامتصاص متعدد المكونات لبعض الأصباغ على الممتزات المختلفة

الملخص:

يعد وجود الملونات في مياه الصرف والنفايات السائلة سببا مؤثرا في اختلال التوازن البيئي، حيث تم اقتراح العديد من التقنيات للحد من هذه المشكلة. وتعُد طريقة الامتزاز الأكثر شيوعا بينها لكفاءتها وانخفاض تكاليفها.

ويتمثل الهدف من هذا العمل في نمذجة ظاهرة الامتزاز متعدد المكونات باستخدام تصافي قائمة على الذكاء الاصطناعي ،حيث اقترحنا تصميم الشبكة العصبية الاصطناعية، حيث تم جمع قاعدة بيانات من عدة مصادر (مقالات علمية) تتمحور حول الامتزاز متعدد المكونات (الثلاثي) الثابت للتنبؤ بالكميات الممتزة باستخدام برنامج MATLAB في برمجة هذا التصميم .

وتشير النتائج إلى أن الشبكة العصبية الاصطناعية (RNA) ذات بنية(3−6−7) متمثلة في 8 خلايا عصبية في طبقة المداخل؛ 6 خلايا عصبية في الطبقة المخفية و 3 خلايا عصبية في طبقة النواتج.

أما النتائج المتحصل عليها فتظُهر أن تصميم RNA أعطى دقة ومتوسط مربع الخطأ صغير **MSE= {0.2180, 1.0051, 0.2279}**

وبعد النظر في النتائج المتحصل عليها نوصي باستخدام تصميم RNA لتقدير الحركية الامتزازية لنظام متعدد المكونات (الثلاثي) .

الكلمات المفتاحية : امتزاز، متعدد المكونات،الملونات، الشبكات العصبية الاصطناعية، متوسط مربع الخطأ. الفحم النشط. الجينات الصوديوم.

Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de l’adsorption multi-composants de quelques colorants sur différents adsorbants

Résumé :

La présence des colorants dans les eaux usées et effluents industriels augmente ce qui conduit à un déséquilibre écologique. La solution de ce problème est de trouver une technique meilleure et plus efficace pour séparer ces contaminants des eaux usées. La technique de séparation la plus utilisée est la méthode d'adsorption en raison de son coût réduit et de son faible entretien.

Le but de ce travail est de modéliser le système d’adsorption multi-composant tertiaire en utilisant un modèle basé sur l'intelligence artificielle. Dans ce travail la base de données a été recueillie à partir de documents scientifiques qui contiennent la cinétique d'adsorption de

divers adsorbats sur différents adsorbants (charbon actif et alginate de sodium). Cette étude propose un nouvel algorithme de modélisation, à savoir les réseaux de neurones artificiels (RNA), pour une prédiction précise de diverses quantités de multi-composants tertiaires en utilisant des paramètres opérationnels généralement disponibles. Cette méthode a été programmée en utilisant le logiciel MATLAB. Les résultats montrent que les réseaux de neurones artificiels (RNA) ont une architecture de neurones {7-6-3} dans les couches d'entrée, cachée et de sortie respectivement.

Les résultats obtenus ont démontré que la conception RNA a donné une exactitude plus élevée et un petit moyen quadratique d'erreur **{0.2180, 1.0051, 0.2279**}

Compte tenu de la précision de la prédiction, de la stabilité du modèle et de l'efficacité de calcul, le modèle RNA est fortement recommandé pour estimer la cinétique d'adsorption d'un système multicomposant.

Mots-clés: adsorption multicomposants, colorants, réseaux de neurones artificiels, MSE ,charbon actif ,alginate de sodium.

Implementation of neural networks for modeling the multi-component adsorption of some dyes on different adsorbents

Abstract:

The presence of dyes in industrial wastewater and effluents is increasing which leads to an ecological imbalance. The solution of this problem is to find a better and more efficient technique for separating these contaminants from effluent water. The most used separation technique is the adsorption method due to its reduced cost and low maintenance.

The aim of this work is to model the tertiary multicomponents adsorption system using artificial intelligence-based models. In this work database has been collected from scientific

papers that contain the adsorption kinetic of various adsorbates on different adsorbent, activated carbons and alginate sodium. This study proposes a novel modeling algorithms, i.e. Artificial Neural Networks (ANN), for accurate prediction of various tertiary multicomponents quantities using commonly available operational parameters. This model was programmed using **MATLAB** software. Results show that the Artificial Neural Networks (ANN) has an architecture of {7-6-3} neurons in the input, hidden and output layers respectively.

Results show that the conception or RNA has a higher accuracy with a square mean error. **{0.2180, 1.0051, 0.2279**}

Considering the prediction accuracy, model stability and computational efficiency, the ANN model is highly recommended to estimate adsorption kinetic of a multicomponents system.

Keywords: Multicomponents adsorption, dyes, artificial neural networks, square mean error , activated carbon, alginate sodium.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Nous vivons sur la planète bleue, l'eau joue un rôle déterminant dans la vie des hommes, des animaux et des plantes. Mais seulement la plus petite partie, 0,3% des réserves globales en eau, sont utilisables comme eau potable, et c'est juste cette petite partie qui est en danger. Les scientifiques attirent notre attention sur l'augmentation inquiétante de la pollution des réserves d'eau potable, de plus les perspectives en matière d'eau douce ne sont pas réjouissantes puisque, de l'avis général, sa raréfaction semble inéluctable. Or, un pays qui manque d'eau est un pays qui ne peut pas se développer. D'ailleurs, la consommation en eau par habitant est désormais considéré comme un indicateur du développement économique d'un pays et selon une étude des nations unies l'eau pourrait même devenir, d'ici à 50 ans un bien plus précieux que le pétrole. C'est-à-dire toute l'importance de cette ressource qu'aucuns d'eux n'appellent déjà l'or bleu. Une réorientation radicale concernant notre environnement est donc nécessaire de toute urgence.

Sur le plan mondial le défi majeur du siècle en matière d'eau sera d'assurer la rentabilité de la gestion de l'eau pour une meilleure santé, Louis Pasteur disait déjà : "Nous buvons 90 % de nos maladies".

Chaque année, une bonne gestion de l'eau permettrait d'éviter:

- 1,4 million de décès d'enfants par diarrhée;
- 500 000 décès par paludisme;
- 860 000 décès d'enfants par malnutrition

De nos jours un tiers de l'humanité vit dans une situation dite de stress hydrique avec moins de 1700 cubes d'eau douce disponible par habitant et par an. L'eau est une substance unique parce qu'elle se renouvelle et se nettoie naturellement en permettant au polluants de s'infiltrer ou de se détruire, en diluant les polluants au point qu'ils aient des concentrations qui ne sont pas nuisibles. Cependant, ce processus naturel devient très difficile lorsqu'il y a une quantité importante de polluants qui sont ajoutés à l'eau, les gens utilisent de plus en plus des matières qui polluent nos sources d'eau potable. La liste des polluants est longue et les signes de la pollution de l'eau sont évidents. La pollution chimique par des eaux usées contenant divers polluants, tels que les colorants, sont largement utilisés dans le domaine industrielle, alimentaire, cosmétique et clinique, ainsi que dans la teinture des textiles en raison de leur stabilité chimique, de facilité de synthèse, et de polyvalence. Leur stabilité, cependant, provoque la pollution une fois qu'ils sont libérés dans l'environnement des effluents.

Il faut alors faire appel à un ou plusieurs systèmes de dépollution aquatique pour limiter au maximum les effets de cette pollution.

Une dépollution aquatique efficace dépendra de la prise en compte de la nature du polluant, de sa quantité, de la nature du « terrain » contaminé *(pleine mer, eaux littorales, rivière, fleuve, eaux vives, eaux stagnante)*

Les procédés physico-chimiques de traitement et d'épuration des eaux usées utilisant des produits chimiques les plus couramment utilisés sont efficaces mais posent de sérieux problèmes environnementaux et de santé. À l'heure où la demande du public en matière de produits renouvelables et biodégradables croît avec la sensibilisation à la protection de l'environnement, les matériaux d'origine biologique comme le charbon actif et l'argile apparaissent porteurs de solution.

Dans ce but, diverses techniques de purification sont utilisées : Parmi celles-ci, nous trouvons l'extraction par membrane, la coagulation-floculation, l'électrolyse, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, et l'adsorption.

Le traitement par la technique d'adsorption est de plus en plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif donne de bons rendements **[1]**, mais les argiles ont montré également un meilleur pouvoir de dégraissant et de décolorant des eaux polluées par des rejets industriels.

Le travail de ce mémoire est divisé sur quatre chapitres :

- Le premier et le deuxième chapitre présent l'impact des colorants sur l'environnement ainsi que la méthode de traitement des eaux polluées (l'adsorption) est une étude détaillée sur la théorie de l'adsorption et discussion de l'aspect physicochimique des interactions entre phases aqueuse et solide, du mécanisme et de l'équilibre de différentes isothermes et cinétiques.
- Dans le troisième chapitre nous allons parler sur les réseaux neurone artificiels.
- Dans le dernier chapitre, nous allons présenter la méthodologie et les résultats de modélisation de l'adsorption des colorants à l'aide de réseaux de neurones.

CHAPITRE I

I- Les Colorants

I-1. Introduction :

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la Propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. Les propriétés colorantes des composes organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques, [**2].**

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérogène, **[3].**

Certains des composes colores que l'on rencontre chez les végétaux et parfois chez les animaux, ont servi pendant fort longtemps à teindre les étoffes. Les secrets de leurs fabrications étaient jalousement gardes et quelques uns d'entre eux étaient si rares que leur usage était réserve aux hauts personnages, comme la pourpre antique, dont le nom finit par figurer dans les titres des familles impériales de Byzance. En effet, les membres de ces familles étaient appelés porphyrogénètes, c'est-à-dire dans la pourpre, **[3].**

Le nombre des composés colorés naturels qui peuvent effectivement servir de matières colorantes est plus faible, en teignant des étoffes de façon prolongée. L'ingéniosité des chimistes a pu de très bonne heure élargir de façon fantastique le nombre de matières colorantes dont peut disposer le teinturier et la production industrielle de ces composés peut être considérée comme le début de la deuxième révolution industrielle, la révolution chimique, **[3].**

I-2. Origine des colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent

essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels, **[4].**

I-3. Définition:

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylene, etc…). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée, **[4].**

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante, **[5].**

Groupes chromophores	Groupe auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire ($-NH_2$)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire ($-NR_2$)
Vinyl (-CH=CH-)	Hyroxyle (-OH)
Nitro ($-NO_2$)	Alkoxyle (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs (-Cl)

I.4.Classification des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières: chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent (tableau I.2).

Tableau I.2: Classification standard des colorants, **[6]**.

Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique -Colorants acides -Colorants directs -Colorants à mordants	**Colorants acquérant une chimique avant l'application** -Colorants de cuves -Colorants au soufre -Colorants azoïque
Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique -Colorants basiques	**Classe spéciale des colorants** -Colorants dispersés -Colorants solubles -Pigments -Colorants naturels

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique.

Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Un pigment consiste en une petite particule qui est insoluble dans l'environnement chimique ou il est appliqué. En d'autres mots, le pigment, pour fixer un substrat, doit être mélangé à certains additifs, **[6].**

I.4.1.Classification chimique

Une manière plus générale, les colorants peuvent être classés selon leurs groupements chromophores. Sur-ce, on obtient un bon nombre de familles chimiques et qui sont principalement les suivantes, **[6].**

- **Les colorants nitrés et nitrosés**

Des colorants formant une classe de substances très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait que leur prix est très modéré. Ceci est lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe «nitro» (-NO2) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés**), [6].**

- **Les colorants azoïques**

Des colorants caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents, **[3].**

- **Les colorants indigoïdes**

Des colorants tirant leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les substances indigoïdes sont utilisées comme colorants dans le domaine du textile, comme additifs dans le domaine pharmaceutique, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales, **[3].**

- **Les colorants xanthènes**

Des colorants constituant les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est, malgré tout, bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression, **[3].**

- **Les colorants triphénylméthanes**

Des colorants qui dérivent du triphénylméthane, un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les trouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agent santifongiques chez les poissons et la volaille, **[3].**

- **Les colorants phtalocyanines**

Des colorants ayant une structure complexe et possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyano benzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ...), [**3].**

- **Les colorants anthraquinoniques**

Des colorants qui sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes «hydroxyle»ou «amino». Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose, **[3].**

I.4.2. Classification selon le domaine d'application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes, **[3].**

a. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amine des fibres textiles, **[3].**

b. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes, **[3].**

c. Les colorants directs

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonâtes. Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule, **[3].**

d. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile, **[3].**

I .5- les propriétés des colorants

- **pH**

Le pH possède un effet sur le rendement d'adsorption, les meilleurs résultats sont obtenus aux pH acides pour les adsorbats cationique et aux PH basique pour les adsorbats anioniques, en tenant compte du point isoélectrique de l'adsorbant, [**7**].

- **Température**

L'adsorption est un phénomène généralement exothermique, en pratique, il n'a pas de modification significatives dans l'intervalle de température compris entre 5 et 20°C.

La vitesse d'adsorption varie en fonction de température, généralement elle obéit à la loi d'Arrhenius, [**7].**

I .6-Application des Colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures ;

- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicinaux et cosmétiques, **[8].**

I.7- Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux, **[9].**

I. 7.1- Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs, **[9],** ont montré que les colorantsaminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usinede fabrication des colorants de la série du triphénylméthane, **[9].**

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses sont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphtalènes (chelite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, destumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie, **[9].** En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands, **[9].** D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite, **[9].**

Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années, **[9].**

I.7.2 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, 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, **[9].**

De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques…) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes…).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50 % d'espèces animales testés en expérimentation, **[9].** Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la cote Est des U.S.A, **[9].**
- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5 mg/l.
- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20 mg/l respectivement, **[9].**
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 à 2 mg/l, **[9].**
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1 mg/l, **[9].**

I.8-Procèdes de traitement des rejets de textiles

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

I.8.1- Méthodes biologiques :

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique, **[9].**

Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

I.8.2- Méthodes physiques

a-adsorptionsur charbon actif :

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur est capable d'adsorber la plupart des colorants, **[9].** Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide.

b- Filtration membranaire :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques**,** mais l'osmose inverse reste la plus répandue**.**

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" . L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, **[9],** et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

c- Coagulation/floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé

principal de traitement, **[9].** Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des flocs avec les polluants organiques.

Ces flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques, **[9].**

I.9.3 -Méthode chimique

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour

- le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations ;
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation ;
- en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique, [9**].**

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant.. ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme, **[9].**

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons pu comprendre les impacts des colorants sur l'environnement et la santé humaine d'où la nécessité de prévoir des traitements adéquats pour l'élimination de la pollution à partir de l'adsorption, et ça dans le chapitre suivant (Ch II).

CHAPITRE II

II- L'adsorption :

II.1- Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en1881,**[10].** pour différencie rentre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C.Bain. **[10].** Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption**, [10].**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques**, [11].**

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux, définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption**, [11].**

II.2- Définition:

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses**, [12].**

L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

Etape 1 : Transfert de la particule **:** Très rapide.

Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide **:** Rapide.

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration **:** Lente**.**

Etape 4 : Adsorption dans un micropore **:** Très rapide**, [12].**

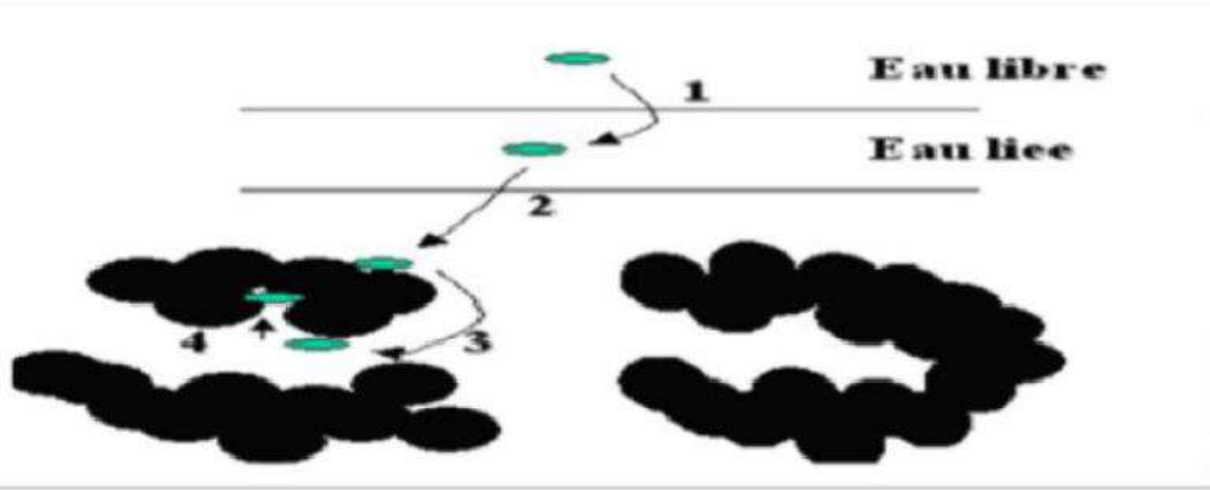


Figure II.1: Etapes décrivant le phénomène d'adsorption, **[11].**

II.3- Différents types de surfaces.

Le terme «adsorption» se réfère à de nombreux phénomènes mettant en jeu des interfaces. Les processus seront assez différents suivant les interfaces observées. L'interface peut être clairement définie comme la zones spatiale entre deux phases volumiques où les diverses propriétés physiques constantes (densité, composition, etc.) dans chacune des deux phases varient continûment .Cette définition nécessite la définition même de la phase volumique, **[13].**

Nous remarquerons simplement que l'existence des trois phases usuelles, solide, liquide et vapeur, impose 5 types d'interface :

gaz-solide
gaz-liquide
liquide-solide
liquide-liquide
solide-solide

D'après notre définition, on pourrait s'attendre à avoir également des interfaces vapeur/vapeur, mais en fait ces deux phases sont inter pénétrables, ce qui lie la notion d'interface à celle de «phases non miscibles».Cette remarque introduit l'idée de la taille des interfaces .De même que l'on par le d'une phase quand on a un nombre de molécules de l'ordre de la mole ,de même, la notion d'interface sera associée à des phénomènes «visibles» donc

d'un ordre de grandeur molaire. Le contact de deux molécules n'est pas considéré comme une interface .L'interface est une grandeur macroscopique, [**13].**

II.4-Différents types d'adsorption:

II.4.1-L'adsorption physique (physisorption):

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des 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 Matsonet 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, **[10].**

II.4.2- L'adsorption chimique (chimisorption):

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 Kcal/mole. Ce processus se produit à hautes températures, de plus, il est caractérisé par son irréversibilité. Comme pour la physisorption Matsonetal préfère employer le mot d'adsorption spécifique, qualifiant le phénomène qui résulte de la présence de groupements fonctionnels oxygénés, se trouvant sur les contours de tout le réseau cristallin. Dans ces conditions, ces derniers peuvent être à l'origine de l'interaction se produisant entre les diverses molécules organiques et la surface du matériau (charbon actif), conduisant, en fin, à la formation de complexes, **[10].**

Cependant, la distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile, **[10].**
En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.
Aussi, on note que la matière adsorbant la plus citées et la plus utilisées est le «charbon actif» et c'est cette structure que nous allons essayer de détailler dans ce qui suit, **[10].**

II.5-Paramètres affectant l'adsorption:

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après, **[11].**

II.5.1-Surface spécifique:

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique ne représente pourtant qu'une potion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité, **[11].**

II.5.2-Porosité:

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux, **[11].**

II.5.3-La Nature de l'adsorbat:

L'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues, **[11].**

II.5.4-Polarité:

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux), **[11].**

Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...)

II.5.5-pH:

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides, **[11].**

II.6-Isothermes d'adsorption:

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en

fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques, non cinétiques. Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique, **[13].** Elles permettent essentiellement:

De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat, **[13].**
Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes de celle-ci. Ils permettent seulement une comparaison entre différents systèmes, **[13].**

II.6.1-Classification des isothermes d'adsorption:

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption:

- La classe S (Sigmoïde).
- La classe L (Langmuir).
- La classe H (Haute affinité).
- La classe C (partition Constante).

Ci-dessous, sont schématisées, ces différentes isothermes avec de brèves définitions:

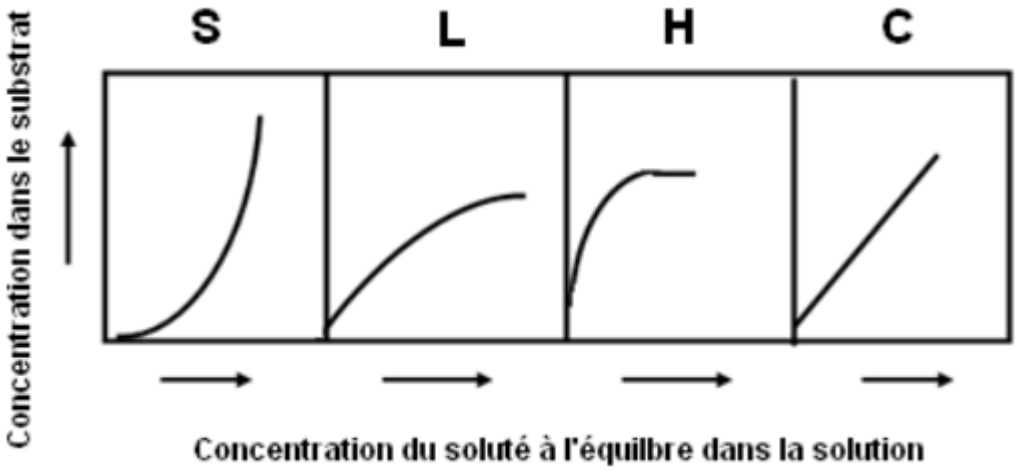


Figure II.2:Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles, **[13].**

Cette classification tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption, **[13].**

❖ **La classe L:**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. 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.

Cette figure peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Sur ce, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable, les interactions latérales, **[13].**

❖ **La classe S:**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contres les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant, **[13].**

❖ **La classe H:**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. 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, **[13].**

- **La 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 libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont crées au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant, **[13].**

II.7- Adsorption mono- composé :

- **Principe :**

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant. La fixation provient de l'établissement, entre le solide et les molécules, de liaisons de Van Der Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40(kJ/mol).
On parle aussi d'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grande intensité (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique), ce qui rend en général le processus irréversible.

La relation empirique de Freundlich relie la pseudo-concentration à la surface du solide à la concentration dans la phase porteuse fluide.

A l'équilibre, on a :

$$\mathbf{X/M = K}C^{(\frac{1}{n})} \qquad \text{II.1}$$

Avec : **X/M** masse de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant ;

C : concentration de soluté à l'équilibre ;

K et **n** : sont des constantes énergétiques.

Remarque : à T=cte il s'agit d'isothermes de Freundlich.

L'adsorption est favorisée :

- pour l'adsorbant, par une faible granulométrie (la taille des grains doit être proche de la taille moléculaire), donc une grande surface spécifique (la surface accessible aux solutés doit être maximale).
- pour l'adsorbé, une masse moléculaire élevée, **[14].**

II.8- L'adsorption multi composé :

L'air à traiter est souvent un mélange dont plusieurs des constituants sont susceptibles d'être adsorbés.la capacité d'adsorption d'un polluant peut, de ce fait, être affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive C'est le cas notamment de l'adsorption de vapeurs de solvant en présence d'humidité.

La sélectivité de l'adsorbant est alors déterminante .Elle représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbles.par exemple, au sein d'une même famille de molécules, la capacité augmente avec la masse moléculaire .De grosses molécule pourront ainsi venir déplacer de pius petites (élution préférentielle), **[14].**

I.9-Modèles d'isothermes mono-composant :

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les deux principales lois, les plus utilisées, celle de Langmuir(1918) et celle de Freundlich(1962), **[13].**

II.9.1-Isotherme de Langmuir:

La théorie de Langmuir(1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métallique. Elle repose sur les hypothèses suivantes:

•L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.

•L'adsorption se produit en monocouche.

•Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.

•La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$Qe = \frac{Q_0.aC_0}{1+aC_e} \qquad \text{II.2}$$

Avec :

Q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche

a: Coefficient d'adsorption

Ce: Concentration du substrat à l'équilibre

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

$$\frac{1}{Qe} = \frac{1+aCe}{Q0.Ce} = \frac{1}{Q0.aCe} + \frac{1}{Q0} \qquad \text{II.3}$$

Cela permet de déterminer les paramètres: Q_0 et a

En représentant:

$$\frac{1}{Qe} = f\left(\frac{1}{Ce}\right) \qquad \text{II.4}$$

Nous pouvons déduire ainsi :

Q_0, à partir de l'ordonnée à l'origine.

a, à partir de la pente.

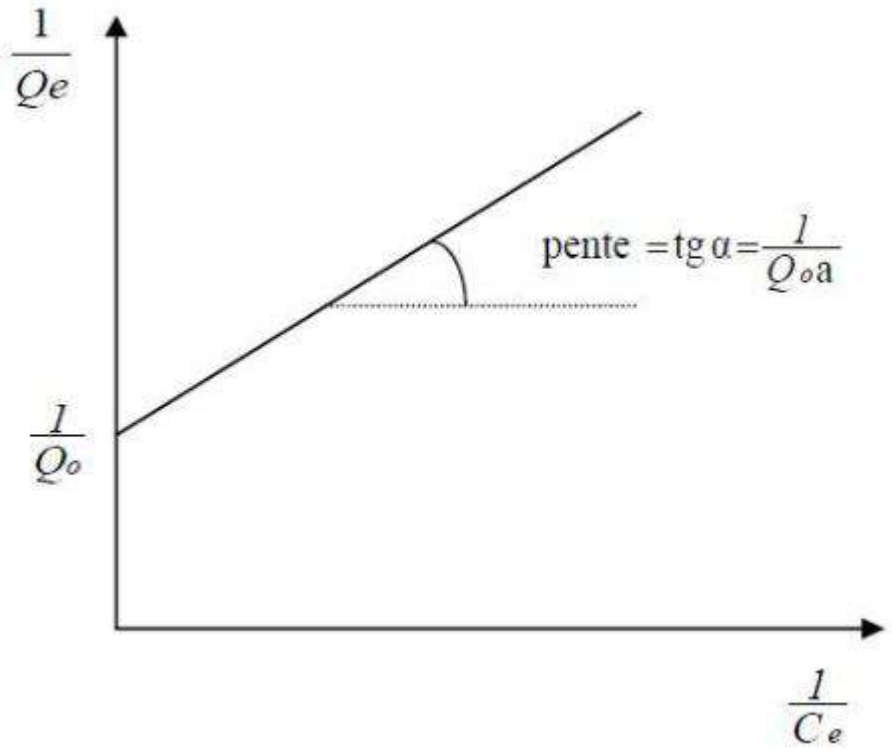


Figure II.3:Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, **[13].**

On peut également déduire $\mathbf{Q_0}$à partir de la courbe expérimentale représentée par $\mathbf{Q_e=f(C_e)}$ et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation. Voir la figure ci-dessous:

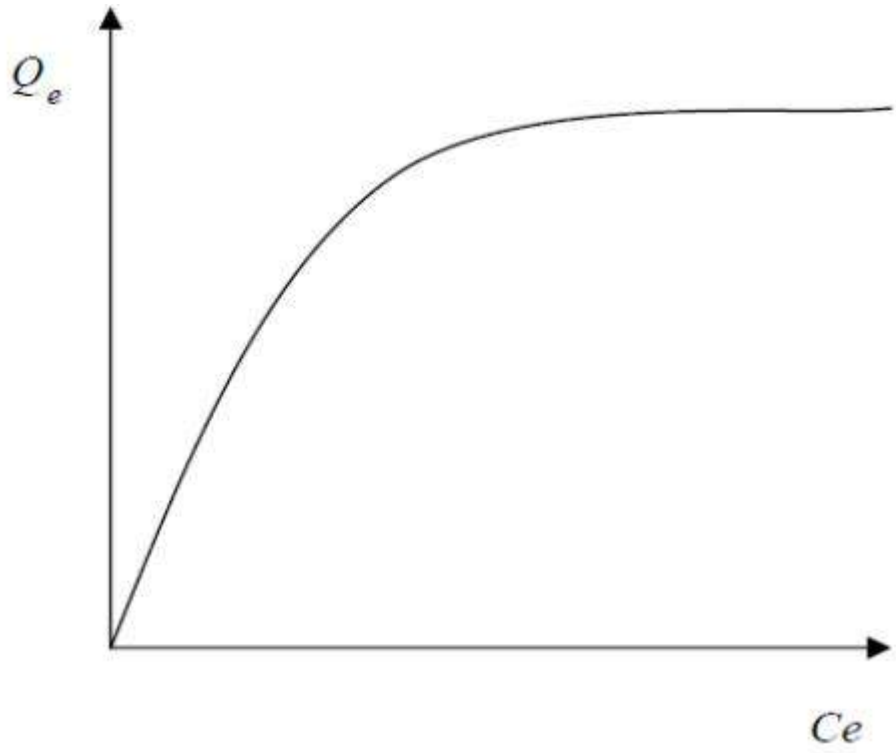


Figure II.4: Isotherme d'adsorption $Q_e=f(C_e)$, **[13].**

II.9.2-Isotherme de Freundlich:

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante:

$$Qe = K_f . C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{II.5}$$

Où :

Q_e: Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_f: Constante de Freundlich.

$\frac{1}{n}$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante

$$lnQ_e = lnK_f + \frac{1}{n} lnC_e \qquad \text{II.6}$$

Cela permet la détermination de K_f et de $\frac{1}{n}$,en représentant:

$$lnQ_e = f(lnC_e) \qquad \text{II.7}$$

Voir la figure ci-dessous:

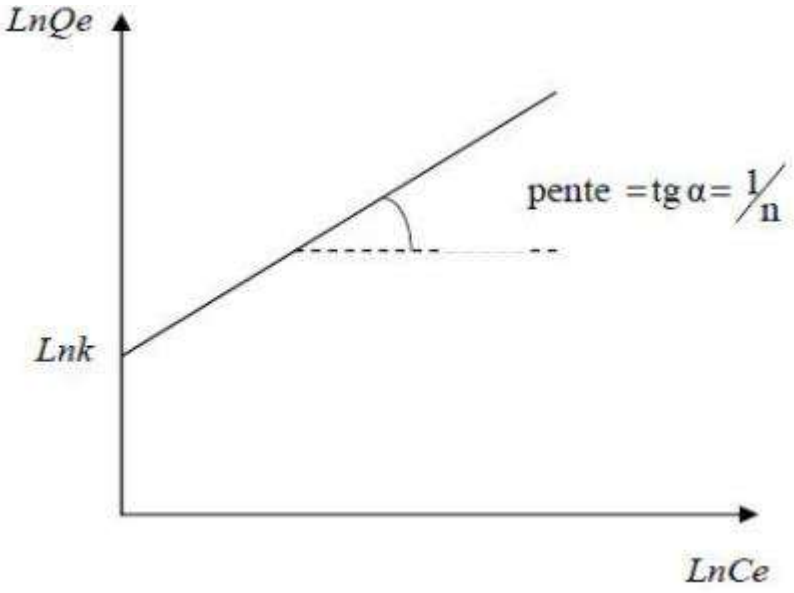


Figure II.5:linéarisation de l'équation de Freundlich $ln Q_e = f(ln C_e)$, [13] .

On note que : pour $\frac{1}{n}$> 1, On a une forte adsorption tandis que pour

$\frac{1}{n}$< 1, on a une faible adsorption. Voir la figure ci-dessous:

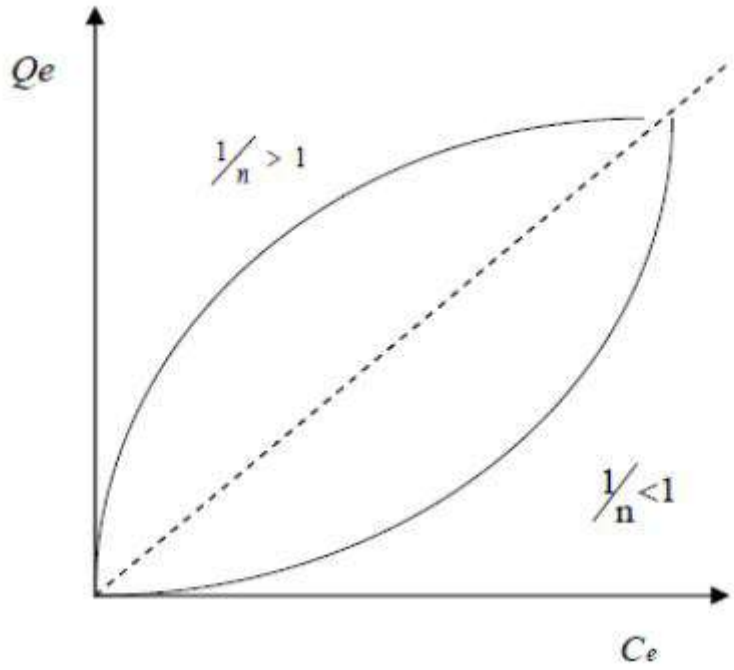


Figure II.6: Courbe expérimentale de Freundlich $Q_e = f(C_e)$, **[13].**

I.10- Modèles d'adsorption en multi-constituants

I.10.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle s'écrit de la maniere suivante:

$$n_i = n_{i,sat} \cdot \frac{b_i . p_i}{1 + \sum b_j . p_j} \qquad \text{II.8}$$

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 équatios étendues de Langmuir-Freundlich et de Toth qui permettent de prédire avec une exactitude accrue les équilibres d'adsorption, **[15].**

Tableau II.1 : Les modèles d'adsorption multi-composants, **[15].**

Isothermes	Modèle	Description
Langmuir généralisé	$Q_i = \frac{q_{si} . b_i . C_i}{1 + \sum_{j=1}^{N} b_j . C_j}$	-Q est la quantité adsorbée en équilibre avec la solution liquide (g d'adsorbat / g d'adsorbant), Qs est la capacité d'adsorption de saturation (g d'adsorbat / g d'adsorbant). -Toutes les variables b sont des paramètres de modèle constants et C'est la concentration d'adsorbat (g / L) de chaque composant dans la solution liquide. N est le nombre total de composants dans le système, **[16].**
Freundelich Généralisé	$Q_i = k_i . C_i (\sum_{j=1}^{N} a_{ij} . C_j)^{\frac{1}{n_i}-1}$	-Q est la capacité d'adsorption à l'équilibre (g d'adsorbat / g d'adsorbant). K et n sont les constantes de l'isotherme. C'est la concentration de l'adsorbat (g / L) de chaque composant à l'équilibre. N est le nombre total de composants dans le système, **[16].**
Langmuir Freundelich (Sips)	$Q_i = \frac{Q_{mi} . K_i . C_i^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^{N} k_j . C_j^{n_j}}$	-Le modèle de Sips peut être facilement étendu aux systèmes multi-composants. La formule simple rend cette méthode très attrayante, **[17].**
Toth	$Q_i = \frac{Q_s . k_i . C_i}{(1 + \sum_{j=1}^{N} k_j . C_j^{\,n})^{\frac{1}{n}}}$	-Qs est la capacité de saturation de la monocouche, qi et ci sont la concentration du composant i dans le solide et la phase fluide à l'équilibre, respectivement, ki est la constante d'équilibre de la composante i, Et

II.11- Différents types d'adsorbants

L'efficacité d'adsorption est fonction des natures de l'adsorbant et de la molécule piégée (l'adsorbat). Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse, **[18].**

a- Charbon actif

Le charbon actif (ou activated carbon) ou encore charbon activé est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse, **[18].**

Ils sont obtenus par traitement spécial (pyrolyse) de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé), **[19].** Sous forme de poudre avec des pores de quelques µm de dimension, soit sous forme de grain (figure II.7).

C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant, **[18].**



Figure II.7: Formes de charbon actif, en poudre ou en granulé, **[18].**

- **La pyrolyse**

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéros atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire, **[20].**

L'activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB) (figure II.8). L'espace entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau, **[21].**

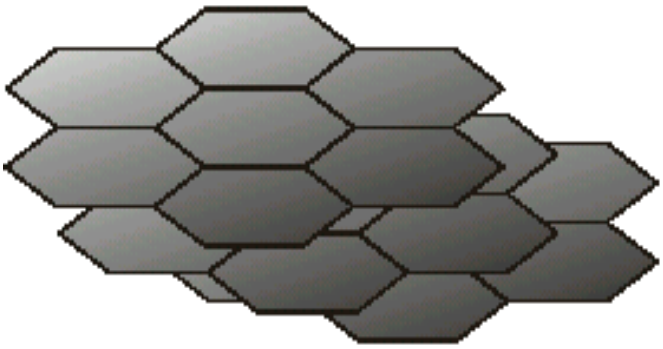


Figure II.8 : Modèle de l'USB, **[21].**

b- Gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique, **[18].**

c- Les polymères

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 (m^2/g), **[18].**

d- Adsorbant organique

Résines macromoléculaires à des surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 (m^2/g), leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible), **[22].**

e- Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers, bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 m^2/g). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend du pH et de leur mésoporosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc, **[22].**

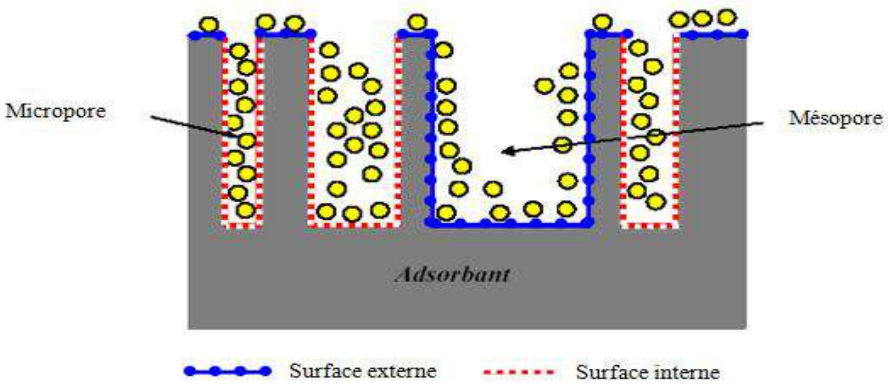


Figure II.9 : Représentation des surfaces interne et externe d'un charbon actif, **[23].**

III .Conclusion

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamique sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.

CHAPITRE III

III.1. INTRODUCTION

Malgré la puissance grandissante des calculateurs et la mise en oeuvre d'approches théoriques de plus sophistiquées; plusieurs problèmes sont posés dans le cadre de ces recherches résistant encore aux algorithmes et aux méthodes classiques. Ces problèmes sont souvent dépendants de l'environnement et ne répondent pas à des modèles physiques connus, [24].

A première vu, la biologie et la science de l'ingénieur n'ont rien en commun, et pourtant nous pouvons aux mois affirmer que les connaissances en biologie constituent un terrain d'inspirations de certains domaines de la science de l'ingénieur. Le rêve de créer une machine humaine, comment l'homme fait-il pour penser, raisonner ou même éprouvé des sentiments? Des recherches menées par des scientifiques ont aboutis à l'étude de neurones formels, [25,26].

Les réseaux de neurones sont des systèmes de traitement de l'information dans la structure s'inspire du celle du système nerveux. Leurs deux grands domaines d'application sont d'une part la mobilisation biologique, et d'autre part, la réalisation de machines destinées à effectuer des tâches auxquels les ordinateurs et les outils traditionnels semblent mois bien adapté que êtres vivants, telles que des tâches perceptives et motrices.

Les applications de réseau de neurones formels à la connaissance de formes et à la classification ont-elles pris hors une place importante au sein des réalisations industrielles.

Dans le domaine du traitement du signal et de l'automatique et l'industrie chimique (thermodynamique), les années 90 ont été marquées par des avances significatives tant du point de vue fondamental que du point de vue des applications industrielles, signe incontestable de la maturation de ces outils, [25].

III.2. HISTORIQUE

Le début des premiers travaux associés à cette étude s'est déroulé dans les années 40 M.C Culloch et Pitts, ont inventé le premier "neurone artificiel", ils font alors une description d'un système simple d'écrivant les propriétés du système nerveux, [25].

Un peu plus tard, Donal Hebb (1949) [27], psychologue canadien, tentait d'expliquer les effets d'apprentissage, de mémoire et de conditionnement à partir d'un groupe du cellules, après la publication de cette théorie, Rosembalt dans les années siaxante [28] présente le

"Perceptron"; ce réseau qui était capables de prendre de bonnes décisions en classifications, a montré son aptitude devant le problème non linéaire.

Dans la même période B.Widrow [27, 29], dans le cadre du traitement du signal, analyse d'une loi d'apprentissage proche de celle du perceptron (loi de Windo-Hoff) et construit *Adaline* qui sera utilisé- en versions multiples *Madaline* pour apprendre à atténuer le bruit des lignes téléphoniques, celle ci est à l'origine de l'algorithme de rétro-propagation de gradient Nilsson(1965) **[27],** publie la "machine learning" qui construit les fondements mathématiques de l'apprentissage automatique pour la reconnaissance de formes. Ensuite Papert et Minsky **[24, 29],** ont démontré clairement les limites du perceptron, et la nécessité de plusieurs couches identiques à celui-ci pour résoudre les problèmes les plus complexes.

Durant les années 70, les réseaux de neurones semblent être oubliés à jamais. C'est l'évolution des systèmes informatiques et leur disponibilité qui permettent plus facilement la simulation de réseaux de neurones au début des années quatre-vingts **[24, 27, 28].** De nouvelles découvertes contribuant au retour de cette approche comme par exemple, le modèle de Hopfield **[30],** (les mémoires associatives) est un réseau à apprentissage non supervisé a architecture généralement interconnectée. S Aamri, J. Anderson et T. Kohonen ont apporté des modèles très intéressants mais ces derniers se sont heurtés aux problèmes d'instabilité et de concept liée aux systèmes dynamiques, il a fallu attendre1982 où J.Hopfield et MA cohen et S Grossberg **[27, 28, 30],** ont définitivement réglé le problème de stabilité de réseaux dynamiques en se basant sur la théorie de l'évolution de système physique vers l'équilibre, [1].

Le plus grand événement qui est venu propulser les réseaux de neurones par la suite est les résultats du travail de groupe de chercheurs de l'université de Stanford Rumelhart, ce travail a permis la résolution des vieux problèmes en mettant en oeuvre l'algorithme d'apprentissage de Rétro- Propagation**, [27].**

Vers la fin des années 1980 on peut dire que les réseaux de neurones sont devenus un domaine de recherche attractif, qui réunit autour d'une thématique commune des mathématiciens, des psychologues, des physiciens, des biologistes, des ingénieurs, des informaticiens**, [24, 27, 29].**

III.3. LE NEURONE BIOLOGIQUE

La connaissance de la structure interne du cerveau biologique et la compréhension de son fonctionnement à été d'une extrême importance pour l'émergence des réseaux de neurones

artificiels [1]. Nous présentons dans ce qui suit un bref aperçu sur le neurone biologique et son fonctionnement.

III.3.1. DEFINITION

Le neurone est l'unité de base du système nerveux central. Celui-ci possédait environ cent milliards, il présente des caractéristiques qui lui sont propres et se retrouve au niveau de cinq fonctions spécialisées qu'ils assurent**, [28]** :

- recevoir des signaux en provenance de neurones voisins;
- intégré ces signaux;
- engendrer un flux nerveux;
- le conduire;
- le transmettre à un notre neurone capable de recevoir.

III 3.2. ANATOMIE DE NEURONE

Le neurone est une cellule constituée principalement de trois parties: dendrites, le corps cellulaire et l'axone.

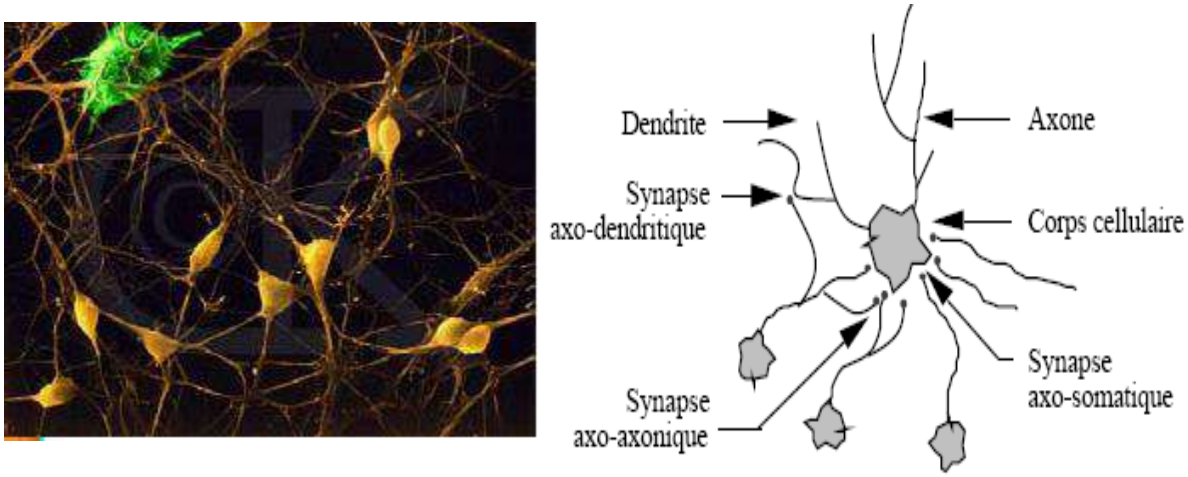


Figure III.1. Le neurone biologique, **[29, 31].**

a. LES DENDRITES

Elles sont des fines extensions tubulaires. Elle sont ramifiées, ce qui les amènes a faire une espèce d'arborescence autour du corps cellulaire. Cette partie collecte des signaux venant d'autres cellules ou de l'extérieur. La réception des signaux en provenance des autres neurones se fait par des points de contacts appelés synapses. Ces informations, qui ne sont rein d'autre que des impulsions électriques, sont par la suite acheminées vers le corps cellulaire, **[27, 31].**

b. LE CORPS CELLULAIRE

Il contient le noyau de neurone, recueille les informations reçues et en fait une sommation dite "spatio-temporelles", si le potentiel somatique dépasse un certain seuil, il y a émission d'un potentiel d'action appelé "spike" qui correspond à une oscillation électrique très brève**, [27, 31].**

c. L'AXONE

Il sert comme moyen de transport pour les signaux émis par le neurone (l'information traitée) vers l'extérieur, et répartie sur les synapses de neurones cibles grâce à arborescence terminale que possède l'axone. Il se distingue des dendrites par sa forme et par les propriétés de sa membrane externe. En effet il est généralement plus long que les dendrites et se ramifie à son extrémité, la ou il communique avec d'autres neurones**, [24, 28, 29].**

III.4. RESEAU DE NEURONES ARTIFICIELS

Un réseau de neurones artificiels est un processeur parallèle de traitement d'informations distribuées, qui présente une propension naturelle à la mémorisation et à l'exploitation de connaissances relatives à l'environnement dans lequel il est immergé, connaissances acquises à partir de l'expérience. Sa structure repose sur une interconnexion massive de cellules élémentaires de traitement d'information appelées neurones formels.

C'est en 1943 que le premier modèle formel est proposées par W.S.Mclloch et Pitts **[9],** Il s'inspire du neurone biologique: il possède un certains nombres d'entrées, similaires aux dendrites de neurone biologique, un corps servent d'unité de traitement, et un axone permettant la transmission d'un potentiel d'action à d'autres neurones.

L'analogie entre un réseau de neurones formels et le cerveau est suscitée par deux remarques**, [33]** :

- Un réseau de neurones artificiels acquiert la connaissance de son environnement par l'intermédiaire d'un apprentissage qui "stimule" la plasticité du cerveau. En cours d'apprentissage, le réseau peut-être amené à modifier sa structure en créant ou supprimant des neurones ou des liaisons entre neurones.
- la connaissance acquise par un réseau de neurones est encodée par les forces ou intensités évolutives des connexions établies entre neurones formels. les forces des connexions liant les neurones réfèrent aux valeurs des poids ou coefficients synaptique qui définissent les paramètres du modèle interne du réseau.

III.5. LE NEURONE FORMEL

Les réseaux de neurones biologique réalisent facilement un certain nombre applications telles que la reconnaissance de formes, le traitement de signal, l'apprentissage par exemple, la mémorisation, la généralisation, ces applications sont pourtant, malgré tous les efforts déployés en algorithmique et en intelligence artificielle, à la limite des possibilités actuelles. C'est à partir de l'hypothèse et le comportement intelligent des éléments de base du cerveau que les réseaux de neurones artificiels se sont développés. Les réseaux de neurones artificiels sont des modèles, qui peuvent être décrits par leurs composants, leurs variables descriptives et les interactions des composants **[27, 34].**

Une simple sommation des signaux arrivants au neurone (ces signaux sont communément appelé les entrées de neurones) et comparée à un seuil. De la comparaison et déduite la sortie de neurone. Cette sortie sera par exemple égale à 1 si la somme est supérieure au seuil et à 0 dans le cas contraire. Plus formellement encore. Il suffit pour obtenir ce comportement de soustraire le seuil considéré à la somme des entrées, et de faire passer le résultant par la fonction de transfert et alors la sortie du neurone. Cet enchaînement de "sommation" puis "non-linéarité" présente finalement les propriétés "physiques" du neurone, **[24, 27, 29].**

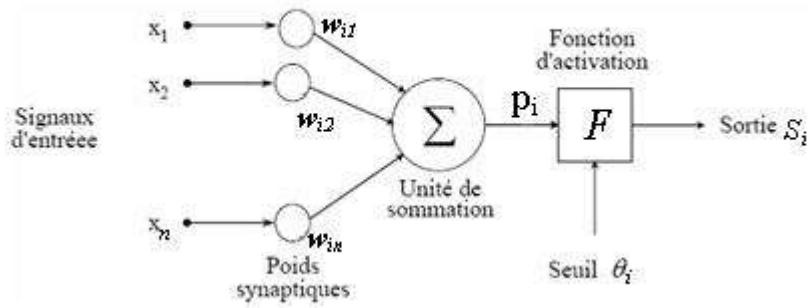


Figure.III.2. Neurone formel **[24].**

Un neurone formel peut être défini par les trois éléments suivants**, [29]:**

1. **Entrées"X_i"** : Typiquement, les valeurs d'entrées sont des stimuli externes en provenance de l'environnement ou des sorties d'autres neurones artificiels. Elles peuvent être discrétisées grâce à un ensemble tel que {0, 1} ou bien être des valeurs réelles.
2. **Poids synaptiques"W_i"**: La première chose que fait un neurone formel est de calculer la somme pondérée de ses entrées:

$$p = \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \qquad \text{(III.1)}$$

Les poids sont des valeurs réelles qui déterminent la contribution de chaque entrée. Un algorithme d'apprentissage permet de déterminer le meilleur ensemble de poids pour le problème considéré .trouver l'ensemble optimale est souvent un compromis entre temps de calcul, minimisation de l'erreur et conservation de la capacité de généralisation pour le réseau.

3. **Seuil"θ"**: Le seuil est un nombre réel qui est soustrait de la somme pondéré des valeurs d'entrée. Pour des raisons de simplicité, le seuil peut être vu comme une entrée supplémentaire associée à un poids ou $W_0 = \theta$ et $X_0 = -1$. La fonction seuil interne à chaque neurone formel assure que la valeur de sommation des potentiels prés synaptiques ne dépassera pas certaines limites raisonnables (en général l'intervalle 0 - 1). Elle interdit les évolutions catastrophiques (effets de boucle où les valeurs deviennent de plus en plus grandes). Le Perceptron originel, inventé par Frank Rosenblatt en 1958, possédait une telle fonction de seuil (sorties toujours ramenées à 0 ou 1).

III.5.1 FONCTION D'ACTAVATION

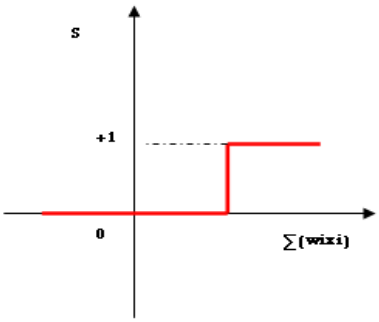
L'état que peut prendre un neurone est en général binaire mais peut aussi bien prendre une valeur discrète ou bien continue. Selon le type de cet état, on aura donc différentes formes pour la fonction de transition (d'activation).

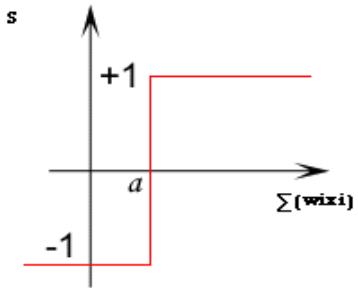
Nous décrivons par la suite les fonctions d'activations les plus utilisées actuellement dans le cadre des réseaux neuronaux **[35, 36]:**

III.5.1.1. FONCTION BINAIRE A SEUIL

Elle a été utilisée par McCulloch et Pitts dans leur modèle du neurone formel **[32].** Elle fait passer l'activation du neurone d'une valeur à une autre des que l'entrée résultant dépasse un certain seuil (l'équation III.2). Le seuillage introduit une non linéarité dans le comportement du neurone. Cependant, il limite la gamme de ses réponses possibles à deux valeurs (fig. III.3) l'inconvénient de cette fonction et qu'elle n'est pas différentiable, ce qui pose un problème pour les algorithmes basés sur le gradient. L'équation qui définit l'état du neurone est, **[32]** :

$$S = F(P - \theta) = F\left(\sum_{i=1}^{n} w_i x - \theta_i\right) \qquad \text{(III.2)}$$





$$S_i = \begin{cases} +1 \; si \; \sum (w_i x_i) \geq \theta_i \\ 0 \quad si \; non \end{cases} \qquad S_i = \begin{cases} +1 \; si \sum_i (\; w_i x_i \;) \geq \theta_i \\ -1 \; si \; non \end{cases}$$

Figure.III.3. Fonction binaire à seuil, **[32].**

III.5.1.2. FONCTION IDENTITE

L'état est calculé à l'aide de l'équation suivante, **[36]:**

$$S = F(P) = P = \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \qquad \text{(III.3)}$$

Nous remarquons que cette fonction admet des valeurs non bornées pour l'état, ce qui peut entraîner des débordements lors de la simulation. Elle est utilisée, entre autre, par T. Kohonen pour construire son modèle de mémoires associatives **[36].**

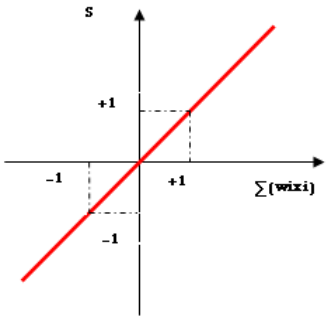


Figure III.4. Fonction identité**, [36].**

III.5.1.3. FONCTION LINEAIRE A SEUIL

Cette fonction présente un compromis entre. La fonction linéaire et la fonction seuil : entre ces deux bornes de saturation, elle confère au neurone une gamme de réponses possibles. En modulant la pente de linéarité, on affecte la plage de réponses du neurone (fig.III.5) **[36].**

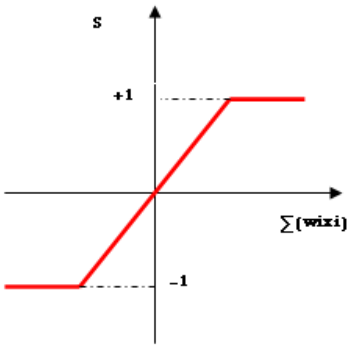


Figure III.5. Fonction linéaire à seuil, **[36].**

III.5.1.4. FONCTION NON LINEAIRE

a. Fonction sigmoïde exponentielle

La fonction sigmoïde est l'équivalent continu de la fonction linéaire bornée. Vu ses nombreux avantages (continuité et différentiabilité), ce type de fonction est généralement employé dans le réseau de neurones multicouches (fig.III.8) .L'équation qui définit l'état du neurone est **[36]** :

$$F(P) = \frac{1}{1 + e^{-aP}} \qquad \text{Avec;} \quad 0 < F(P) < +1 \qquad \text{(III.4)}$$

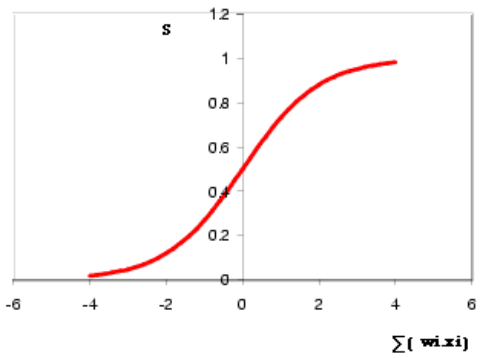


Figure III.6. Fonction sigmoïde exponentielle, **[36].**

b. Fonction sigmoïde tangentielle :

C'est une autre fonction sigmoïde forte répandue (fig.III.7). L'équation qui définit l'état du neurone est [13]:

$$F(P) = \frac{1 - e^{-aP}}{1 + e^{-aP}} \qquad \text{Avec:} \quad -1 < F(P) < +1 \qquad \text{(III.5)}$$

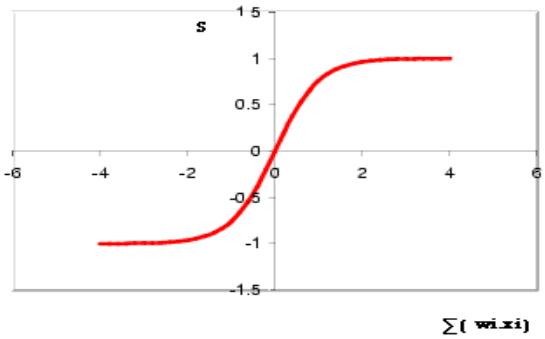


Figure III.7. Fonction sigmoïde tangentielle, **[36].**

III.5.1.5. FONCTION GAUSSIENNE

Cette fonction n'est pas monotone croissante, elle est souvent employée dans les réseaux. , RBF (Radial Basis Function).

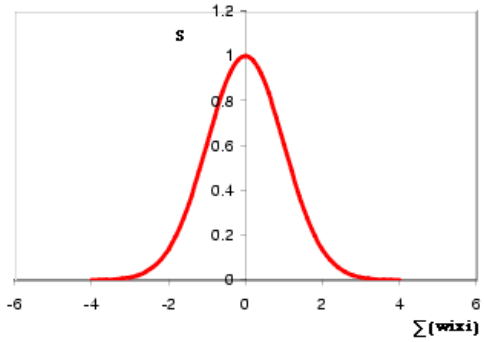


Figure III.8. Fonction gaussienne**, [36].**

Dans une étude comparative de fonction d'activation [13], la fonction sigmoïde s'est révélée meilleure en termes de capacité d'approximation H.N.Mhaskar et C.A .Micchelli **[37]** ont établi une relation entre la précision de l'approximation, le nombre d'unités cachées dans un réseau à une seule couche cachée et la régularité de la fonction d'activation. D'après leurs théorèmes, plus la fonction d'activation est régulière, plus la précision de l'approximation est bonne. Cependant Fombellida et al **[27].** Ont constaté que l'utilisation de fonction d'activation non monotone peut présenter certains avantages : accélération de l'apprentissage, réduction du nombre d'unités cachées, etc.

1.5.1.6. SORTIE DU NEURONE

Le neurone formel calcul sa sortie grâce à (l'équation III.6), elle peut être discrète ou réelle selon la fonction d'activation utilisée.

$$S = F\left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i - \theta\right) = F\left(\sum_{i=0}^{n} w_i x_i\right) \qquad \text{(III.6)}$$

Une fois que la sortie est calculée elle peut être passée à un autre neurone (ou groupe de neurones) ou directement vers l'extérieur.

III.6. CLASSIFICATION DES RESEAUX DE NEURONES

La (fig.III.9) résume les trois différentes possibilités suivantes lesquelles on peut classer les réseaux de neurones.

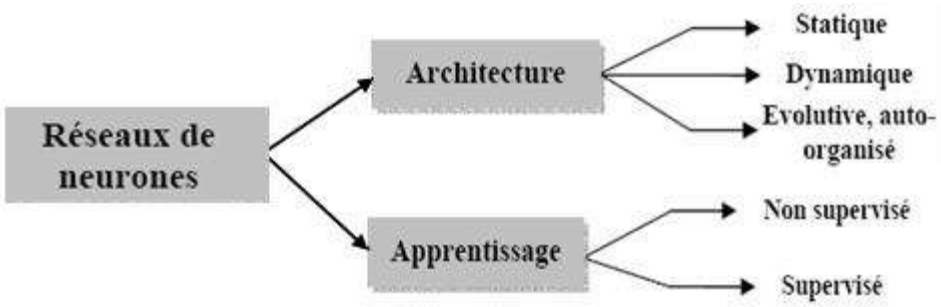


Figure III.9. Les déférentes possibilités de classification des réseaux de neurones**, [38].**

III.6.1. DESCRIPTION ARCHITECTURALE

La plupart des réseaux de neurones ont une topologie définie sous forme de couches. Il existe quelques exceptions lorsque le réseau n'est pas explicitement défini sur plusieurs couches (comme par exemple certaines mémoires associatives), mais elles peuvent alors être considérées comme n'ayant qu'une seule couche. L'architecture du réseau peut alors être décrite par le nombre de couches et le nombre de neurones dans chaque couche, **[38].**

Une terminologie similaire à celle présentée pour définir les différents types de neurones est utilisée pour définir les couches d'un réseau multicouche (fig.III.10), **[38]**:

- couche d'entrée pour une couche constituée de cellules perceptives;
- couche cachée pour une couche constituée de neurones cachés;
- couche de sortie pour une couche constituée de neurones de sorties.

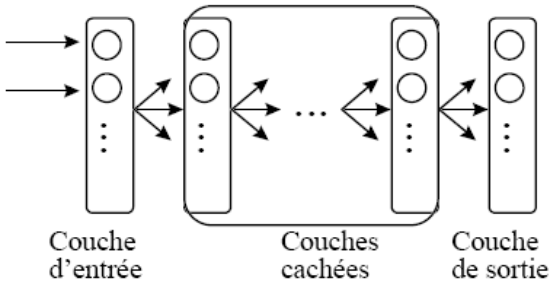


Figure III.10. Réseau de neurones à couches, **[38].**

Dans un réseau multicouche, les différentes couches sont généralement ordonnées et indexées dans le sens croissant de la couche d'entrée vers la couche de sortie. L'architecture définit le fonctionnement du réseau, il existe trois types de réseaux à architectures différentes.

III.6.1.1. LES RESEAUX NON BOUCLES

Dans lesquels l'information circule des entrées vers les sorties, sans bouclage (fig.II.11) ; ce sont des systèmes statiques, utilisés principalement pour effectuer des tâches de classification, ou de modélisation statique de processus ; l'opérateur réalisé par un Réseau de neurones non bouclé (relation entrées-sorties) est une fonction algébrique, **[39].**

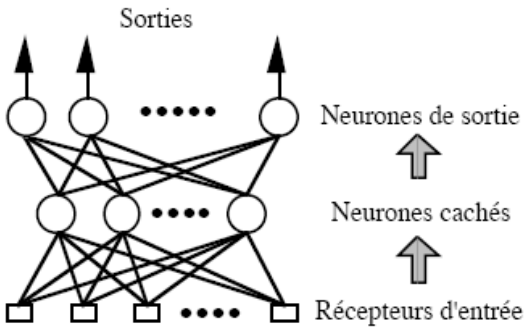


Figure III.11. Exemple de réseau de neurones non bouclé, **[39].**

III.6.1.2. LES RESEAUX BOUCLES

Dont le graphe des connexions contient des cycles (fig.III.12); ce sont des systèmes dynamiques, utilisés comme filtres non linéaires, ainsi que pour la modélisation et la commande de processus; l'opérateur réalisé par un réseau bouclé est un ensemble d'équations aux différences couplées **[16].**

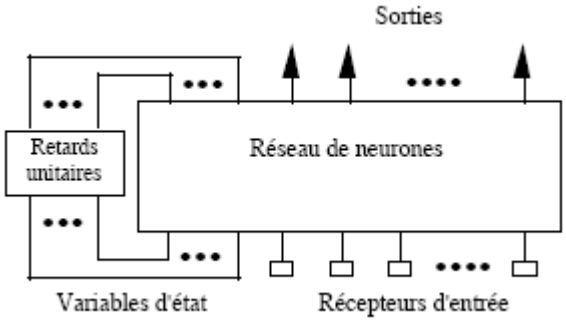


Figure III.12 : Exemple de réseau de neurones bouclé, **[39].**

III.6.1.3. RESEAUX A ARCHITECTURE AUTO-ORGANISEE

Les réseaux auto organisés sont des réseaux de neurones qui changent leur structure interne pendant l'utilisation. Ainsi les neurones se regroupent topologiquement suivant la représentation des exemples issus de l'espace d'entrée**, [39].**

III.6.2. STRUCTURE D'INTERCONNEXION

Les connexions entre les neurones qui composent le réseau décrivent la topologie du modèle. Elle peut être quelconque, mais le plus souvent il est possible de distinguer une certaine régularité, **[26].**

a. Réseau multicouche (au singulier)

Les neurones sont arrangés par couche. Il n'y a pas de connexion entre neurones d'une même couche et les connexions ne se font qu'avec les neurones des couches avales.

Habituellement, chaque neurone d'une couche est connecté à tous les neurones de la couche suivante et celle-ci seulement. Ceci nous permet d'introduire la notion de sens de parcours de l'information (de l'activation) au sein d'un réseau et donc définir les concepts de neurone d'entrée, neurone de sortie. Par extension, on appelle couche d'entrée l'ensemble des neurones d'entrée, couche de sortie l'ensemble des neurones de sortie, **[25].**

Les couches intermédiaires n'ayant aucun contact avec l'extérieur sont appelés couches cachées.

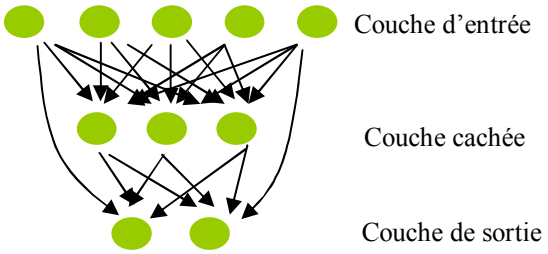


Figure III.13 : Réseau multicouche, **[25].**

b. Réseau à connexions locales

Il s'agit d'une structure multicouche, mais qui à l'image de la rétine, conserve une certaine topologie. Chaque neurone entretien des relations avec un nombre réduit et localisé de neurones de la couche avale (fi.III.14). Les connexions sont donc moins nombreuses que dans le cas d'un réseau multicouche classique, **[25].**

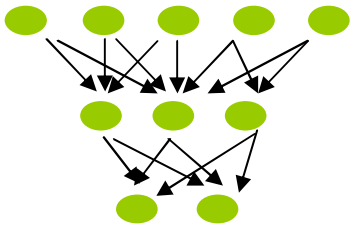


Figure III.14.Réseau à connexions locales, **[25].**

c. Réseau à connexions récurrentes

Les connexions récurrentes ramènent l'information en arrière par rapport au sens de propagation défini dans un réseau multicouche. Ces connexions sont le plus souvent locales, **[25].**

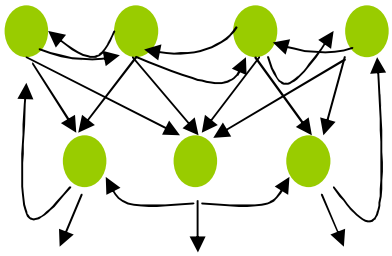


Figure III.15. Réseau à connexions récurrentes, **[25].**

d. Réseau à connexion complète

C'est la structure d'interconnexion la plus générale (fig.III.16). Chaque neurone est connecté à tous les neurones du réseau, [25].

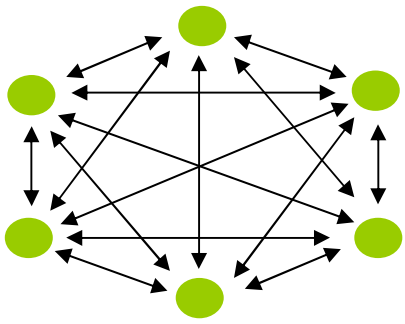


Figure III.16. Réseau à connexion complète, **[25].**

Il existe de nombreuses autres topologies possibles, mais elles n'ont pas eu à ce jour la notoriété des quelques unes que nous avons décrites ici.

III.6.3. APPRENTISSAGE

La conception de modèles de réseaux capables d'apprentissage a pour origines les travaux de D. Hebb **, [29].** L'apprentissage est une phase de développement d'un réseau de neurone durant laquelle on calcule les poids de neurones de telle manière que les sorties du réseau soient aussi proches que possibles de sorties désirés. L'apprentissage fait appel à des exemples de comportement de u processus à modéliser, **[40].**

On distingue deux types d'apprentissage : l'apprentissage supervisé et l'apprentissage non supervisé, selon qu'on fournit ou non au modèle les sorties désirées.

III.6.3.1. APPRENTISSAGE SUPERVISE

L'apprentissage supervisé suppose l'existence d'un expert (ou éducateurs) qui possède une connaissance innée de l'environnement. Le rôle d l'expert est de fournir les informations relatives à l'environnement nécessaires à l'apprentissage de réseau, sous forme d'un ensemble d'exemples composés de stimuli auxquels sont associées des réponses désirées (ou comportement souhaités), [8].

Dans ce mode d'apprentissage, les réponses désirées fournies par l'expert décrivent la fonction de réseau. Le rôle de l'algorithme d'apprentissage est d'amener le réseau à remplir cette fonction.

Au cours de l'apprentissage, on présente une entrée et on compare la sortie obtenue à la sortie désirée fournie par l'expert .la différence entre la réponse désirée et la réponse du réseau est alors utilisée pour adapter les paramètres du réseau de façon à corriger son comportement (fig.III.17). Ce processus est ainsi répété jusqu'à émulation de l'expert par le réseau de neurones artificiels, **[31].**

Sous la forme décrite, l'apprentissage supervisé présente une forte contrainte opératoire : l'intervention d'un expert qui fournit précisément les réponses désirées. Une forme d'apprentissage supervisé moins contraignante consiste à instruire ou entraîner le réseau par tâtonnement en procédant par essais et erreurs. Le réseau est alors stimulées par l'environnement et ses réponses sont sanctionnées ou recomposées afin de l'inciter à adapter le bon comportement. Cette variante d'apprentissage supervisé est qualifiée d'apprentissage renforcé, **[31].**

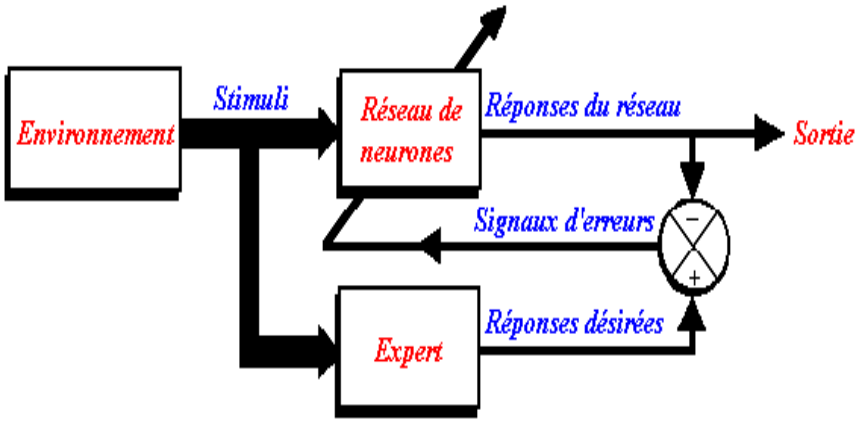


Figure III.17. Illustration de l'apprentissage supervise.

III.6.3.2. APPRENTISSAGES NON SUPERVISE

Contrairement à l'apprentissage supervisé effectué sous contrôle d'un expert, l'apprentissage non supervisé est autodidacte. L'ensemble des exemples d'apprentissages ne comprend que des stimuli .Aucune réponse désirée n'est associée**, [31].**

Cet apprentissage consiste à détecter automatiquement des régularités qui figurent dans les exemples présentés et modifier les poids des connexions pour que les exemples ayant les mêmes caractéristiques de régularités provoquent la même sortie. Ce type d'apprentissages est représenté schématiquement en (fig. III.18).

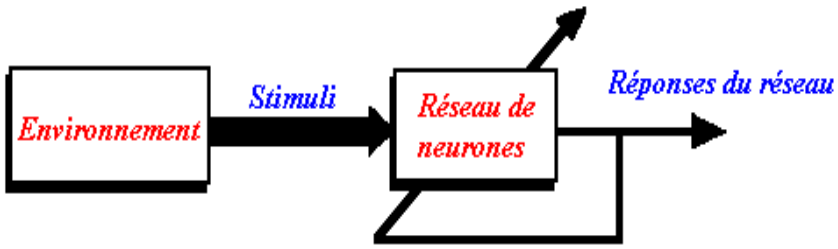


Figure III.18. Illustration de l'apprentissage non supervisé.

III.7. PROCEDURE D'APPRENTISSAGE

L'apprentissage d'un réseau se fait généralement dans le contexte d'une tache ou d'un comportement à apprendre, il comprend quatre étapes de calculs, **[31]**:

1. Initiation des poids synaptiques du réseau. En général, les poids synaptiques trouvés par le réseau à la fin de l'apprentissage dépendent en partie de l'ensemble des poids de connexions dont il disposait au départ. La pratique courante est d'initialiser les poids de réseau à des petites valeurs aléatoires;
2. présentation des entrées et propagation de l'activation;
3. calcul de l'erreur pour chaque neurone du réseau. une valeur d'erreur est calculée à partir de son activation et de celle de neurones qui sont reliés;
4. calcul de vecteur de correction à partir des valeurs d'erreur, on détermine alors la correction à apporter aux poids synaptiques et aux seuils des neurones.

Les étapes 2, 3 et 4 sont répétées jusqu'à la fin de l'apprentissage.

III.8. RESEAUX DE NEURONES MONOCOUCHES (PERCEPTRON)

C'est un des premiers réseaux de neurones, conçu en 1958 par F.Rosenblatt **[41].** Il est linéaire et monocouche. Il est inspiré du système visuel. La première couche (d'entrée) représente la rétine. Les neurones de la couche suivante sont les cellules d'association, et la

couche finale les cellules de décision (de réponse) Seuls les poids des liaisons entre la couche d'association et la couche finale peuvent être modifiés. L'apprentissage, supervisé, peut être basé sur la règle de Hebb [6], ou la loi de Widrow-Hoff, **[33].**

III.9. RESEAUX DE NEURONES MULTICOUCHES

III.9.1. INTRODUCTION

Un perceptron linéaire à seuil est bien adapté pour des échantillons linéairement séparables. Cependant, dans la plupart des problèmes réels, cette condition n'est pas réalisée. Un perceptron linéaire à seuil est constitué d'un seul neurone. On s'est très vite rendu compte qu'en combinant plusieurs neurones le pouvoir de calcul était augmenté. La notion de perceptron multicouche (PMC) a ainsi été définie. On considère une couche d'entrée qui correspond aux variables d'entrée, une couche de sorties, et un certain nombre de couches intermédiaires (couches cachées). Les liens n'existent qu'entre les cellules d'une couche avec les cellules de la couche suivante, **[25]** (fig.III.19).

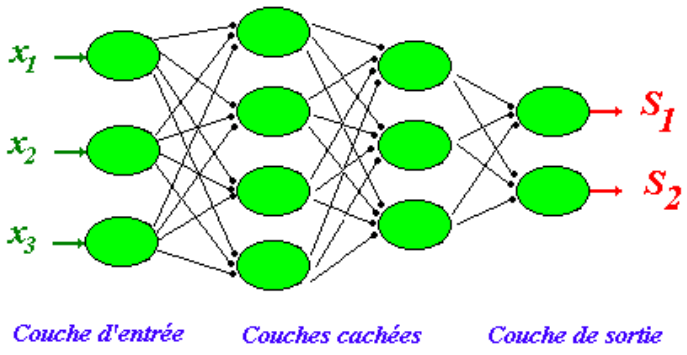


Figure.III.19: Réseaux multicouches PMC

III.10.2. ALGORITHME DE RETROPROPAGATION DU GRADIENT

a. Architecture du réseau

Le réseau présenté ici présente les caractéristiques suivantes : Il comporte une seule couche d'entrée **[42, 35].**

- Il comporte une seule couche de sortie
- Il peut comporter une ou plusieurs couches cachées

- Chaque neurone est uniquement relié à tous les neurones de la couche suivante.
- On considère des neurones non biaises

b. Le principe

L'algorithme de rétro-propagation du gradient est utilisé dans le perceptron multicouche, la phase la plus importante ou ce dernier est utilisé est bien évidemment l'apprentissage**, [24,12].** On présente au réseau des entrées et on lui demande de modifier sa pondération de telle sorte que l'on trouve la sortie correspondante. L'algorithme consiste dans un premier temps à propager vers l'avant les entrées jusqu'à obtenir une sortie calculée par le réseau. La seconde étape compare la sortie calculée à la sortie réelle connue. On modifie alors les poids de telle sorte qu'à la prochaine itération, l'erreur commise entre la sortie calculée et la sortie désirée soit minimisée. Malgré tout, il ne faut pas oublier que l'on à des couches cachées. On rétro propage alors l'erreur commise vers l'arrière jusqu'à la couche d'entrée tout en modifiant la pondération, on répète ce processus sur tous les exemples jusqu'à ce que l'on obtienne une erreur de sortie comme négligeable**, [42, 35].**

III.10.3. VARIANTES DE L'ALGORIHTME DE RETRO-PROPAGATION

Depuis son introduction, l'algorithme de rétro-propagation a été largement étudié et plusieurs modifications y ont été apportées. L'algorithme de base converge très lentement pour les réseaux multicouches. Pour certaines tâches complexes, la méthode ne permet pas d'aboutir à une solution. Les variations apportées à l'algorithme rétro-propagation ont pour objectifs l'accélération de la convergence du processus d'apprentissage **[36]** et l'amélioration de la capacité de généralisation. De nombreuses techniques existent, plus ou mois rapide, performant et gourmand en mémoire vive. Il apparaît que la technique de Levanberg-Marquardt est un algorithme très rapide.

La méthode de Levenberg-Marquardt consiste à modifier les paramètres solon la relation suivante :

$$w^{t+1} = w^t - \left(H^t + \eta^t I\right)^{-1} \nabla E^t \qquad \text{(III.7)}$$

Avec I : matrice identité

Cette méthodes particulièrement astucieuse car elle s'adapte d'elle-même à la forme de la fonction de coût. Elle effectue un compromis entre la direction du gradient et la direction donnée par la méthode de Newton. En effet, si η^t est grand, on reconnaît la méthode du

gradient (dans ce cas la valeur du pas est donnée par $1/\eta^t$) et si η^t est petit, la modification des paramètres correspond à celle de la méthode de newton.

Les méthodes de minimisation présentées jusqu'ici se basent sur l'utilisation de dérivés de la fonction coût .Une autre approches consiste à utiliser des procédures de minimisation stochastiques ou les algorithmes génétiques. Ces algorithmes effectuent une recherche globale et présentent par conséquent mois de risques d'aboutir à des minima locaux assez superficiels. Ils nécessitent des calculs plus lourds**, [36].**

III.11. CRITERE D'ARRET POUR L'APPRENTISSAGE

L'une des méthodes qui permet de contrôler la capacité d'un réseau de neurones consiste à arrêter l'apprentissage "à temps". De ce fait différents critères permettant de décider quand stopper l'algorithme d'apprentissage ont été développés :

- quand l'erreur d'apprentissage a atteint un seuil fixé;
- après un nombre fixé de cycles d'apprentissage;
- quand une estimation de l'erreur et de généralisation est minimum.

III.12. PRETRAITEMENT DES DONNEES

La normalisation des entrées dans des intervalles de valeurs restreints, Essentielle pour des réseaux avec sigmoïdes (perceptron, MLP, ...) pour, **[43]:**

- Centrer la majorité des données dans la zone de linéarité de la ségmoïde;
- Eviter la saturation prématurée des fonctions sigmoïdes;
- Maintenir les poids du réseau dans des intervalles relativement restreints;
- Améliorer la convergence de l'algorithme.

Parmi les méthodes de normalisation on a :

- "Premnmx": simple réduction de chaque variable d'entrée x_j dans [-1, 1].

$$x_{in} = \frac{2\{x_i - \min(x_i)\}}{\{\max(x_i) - \min(x_i)\} - 1} \qquad \text{(III.8)}$$

Où max (.) et min (.) sont les valeurs min. et max. établies sur les données d'apprentissage

- "Normc" : simple réduction de chaque variable d'entrée x_j. La normalisation se fait par colonne.

$$x_{iN} = \frac{x_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^{4} x_i^2}} \qquad \text{(III.9)}$$

Lors de la phase d'application, on peut appliquer la transformation inverse aux valeurs de sortie (post-traitement).

III.13. CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis d'avoir un aperçu général sur les réseaux de neurones. Notre étude s'est intéressée principalement aux réseaux de neurones de type multicouches *(MLP*). En effet après la définition de l'architecture du réseau multicouche (*MLP*) et le rappel des propriétés d'approximation universelle de cette catégorie de réseaux de neurones à apprentissage supervisé, vraisemblance la plus utilisée, nous avons présenté un algorithme d'apprentissage très utilisé dans la communauté connixionniste : l'algorithme de rétropropagation du gradient. Plusieurs travaux lui ont été consacrés et un certain nombre de modification ont été proposées pour accélérer le temps d'apprentissage et améliorer la capacité de généralisation ainsi que les performances du réseau obtenu. Nous en avons rappelé dans ce chapitre les principales variantes. Cette étude va nous permettre de développer une nouvelle méthode de calcul des conditions des équilibres des phases des mélanges binaires et ternaires.

CHAPITRE IV

IV.A Introduction

La pollution environnementale par les colorants ne cesse d'augmenter. En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les colorants sont largement utilisés dans les nouvelles technologies (la peinture et la teinture du papier, de la peau des cheveux et des vêtements), en conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes. Ce sont des polluants toxiques, qui peuvent s'accumuler dans les tissus vivants causant divers maladies et désordres **[1].** La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé **[4].** Les colorants et adjuvants utilisés par les industries

Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration. Précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc. **[4]**. L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa fiabilité dans le traitement des polluants présents à faible concentration.

Dans ce chapitre on utilise la modélisation de RNA de l'adsorption des colorants comme méthode pour obtient un modèle.

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.

IV.B. Méthodologie de travail :

La méthodologie choisie peut être schématisée conformément à l'organigramme de la figure (IV.1) et qui comporte les étapes suivantes :

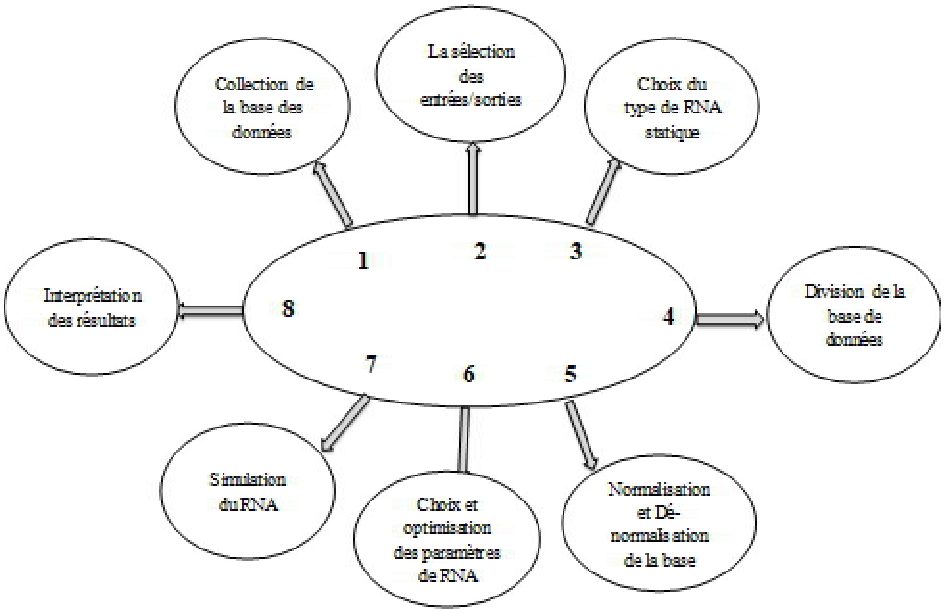


Figure IV.1 : Méthodologie de travail.

IV.C. Collection de la base de données

Après la recherche on obtient deux articles scientifiques contient du sujet de la modélisation multi-composantes.

A partir de ces articles on trouve la base de données regroupant 102 points représente dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.1. Sources de la base de données

Les articles	Adsorbats	Adsorbants	Points	Références
Article I	AB80+AR114+AY117	GAC	70	[44]
Article II	BB41+BR18+BV16	SA	32	[45]

Les figure (IV.2) et (IV.3) sont représente système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des colorants [(AY117, AR114, AB80) et (BB41, BR18, BV16)] dans GAC et SA respectivement. On prend la base de données à partir de ces graphes.

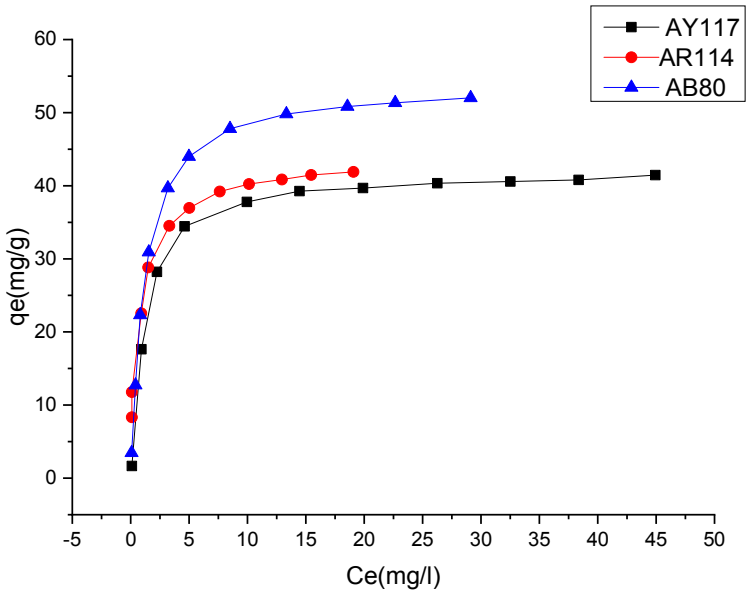


Figure IV.2: Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des colorants AY117, AR114, AB80 dans GAC du mélange.

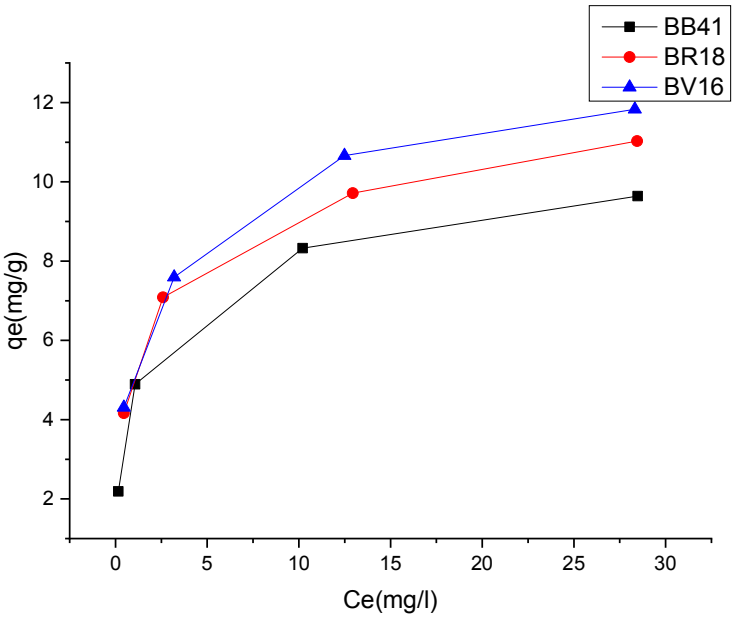


Figure IV.3 : Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des colorants BB41, BR18, BV16 dans SA du mélange.

IV.D. Modélisation par RNA

La topologie choisie peut être schématisée conformément à l'organigramme de la figure (IV.4) et qui comporte les étapes suivantes

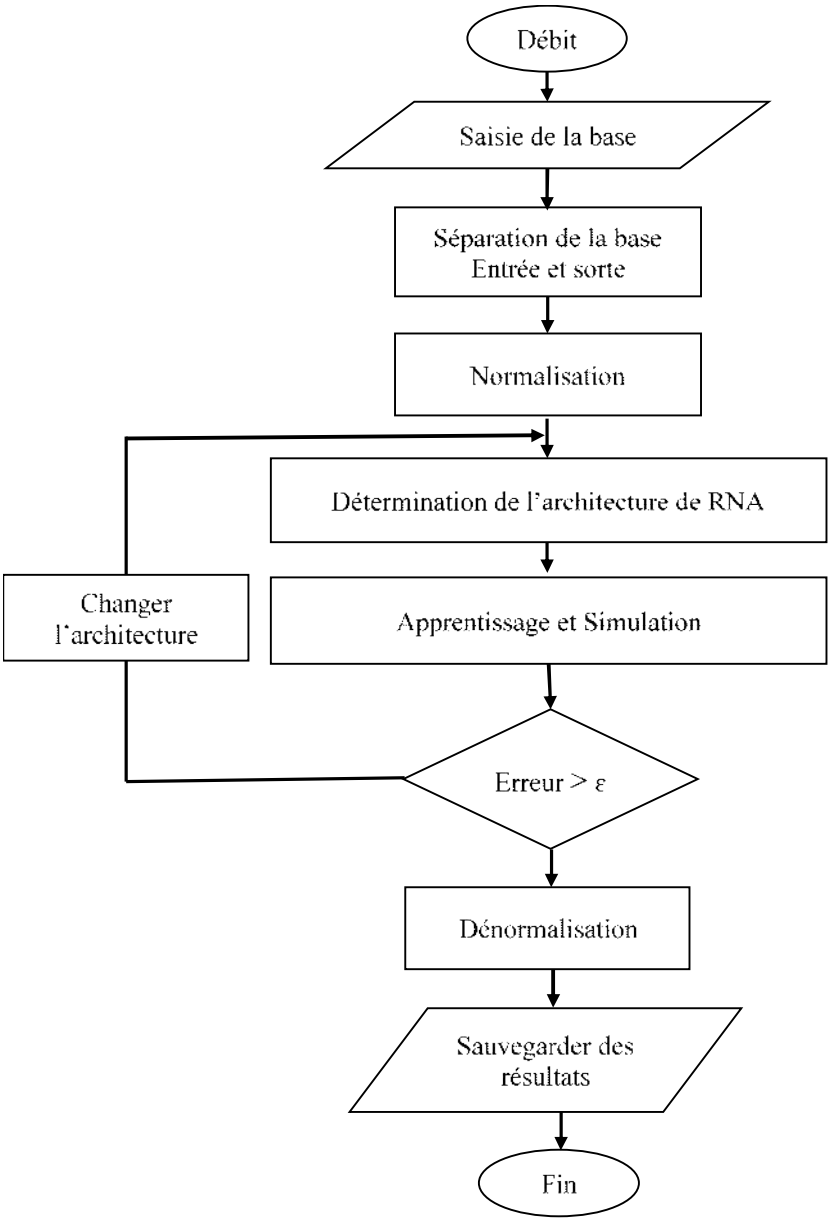


Figure IV.4 : Méthodologie de calcule par réseaux de neurone**.**

IV.D.1 Base de données

IV.D.1.1 Choix des entrées et des sorties

Afin de rassembles les systèmes ternaire multi-composants, on a choisi comme :

- **Entrées** (Surface spécifique, λ_{max1}, λ_{max2}, λ_{max3},[Colorant $_1$], [Colorant $_2$], [Colorant $_3$]) tel que :

- λ_{maxi} : Les longueurs d'ondes constantes pour chaque composé.
- [Colorant$_i$] : La concentration des colorants (mg/l)
- 1et 2 : Surface spécifique
- 1 : si la surface spécifique supérieure à 500 m^2/g
- 2 : si la surface spécifique inférieure à 500 m^2/g

Ce qui donne une matrice de 7 colonnes et 102 lignes.

- **Sorties** (qe_1, qe_2, qe_3) tel que :

- (q_{e1}), quantité adsorbée de premier colorant varie de 0 et$C_{0,1}$.
- (q_{e2}), quantité adsorbée de deuxième colorant varie de 0 et $C_{0,2}$.
- (q_{e3}), quantité adsorbée de troisième colorant varie de 0 et $C_{0,3}$.

Ce qui donne une matrice de 3 colonnes et 102 lignes.

La base de données 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.

Les deux bases de la banque des données sont sélectionnées selon le schéma illustratif de la figure (IV.5) et le tableau (IV.2**)** représente les Paramètres étudies et la dimension de la matrice de la base de données.

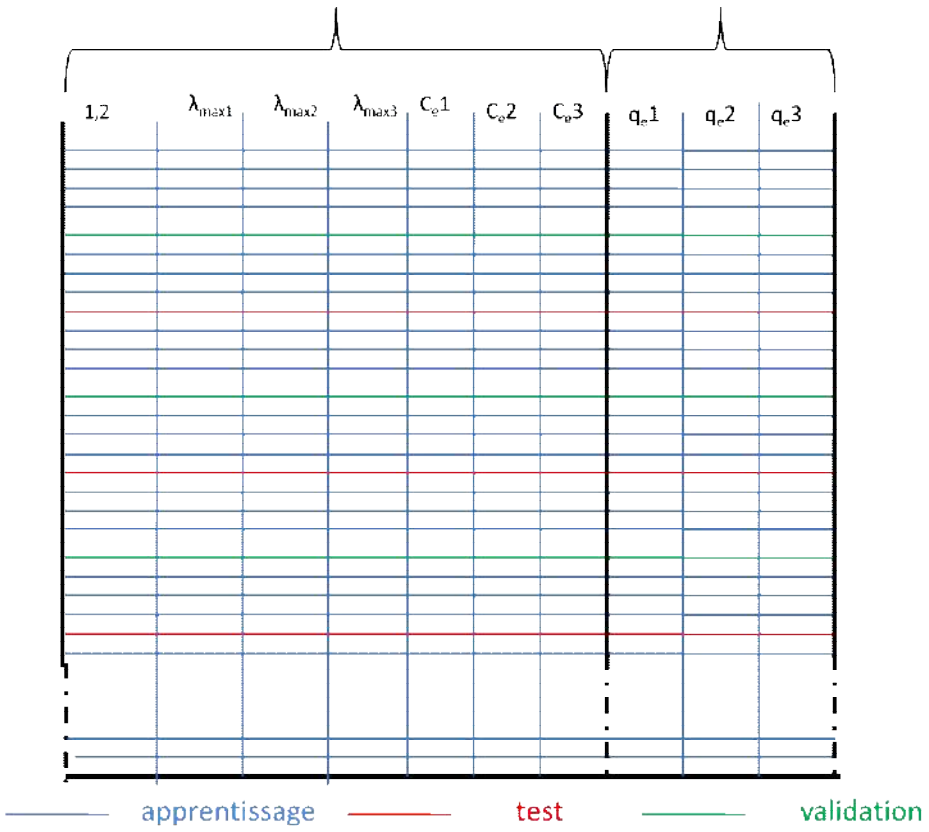


Figure IV.5: Illustration du partage de la phase d'apprentissage, validation et de test.

Tableau IV.2 : Paramètres étudies et la dimension de la matrice de la base de données

	Entrée			Sotie
Paramètres étudiés	Surface spécifique	Les longueurs d'ondes	Concentration initial	Quantité adsorbée
Dimension de la base de données	[102,1]	[102,3]	[102,3]	[102,3]

Après des essais de répartitions de programmes avec plusieurs divisions de la base de données pour l'obtention d'un modèle neuronal optimal, nous avons trouvé la division ci-après.

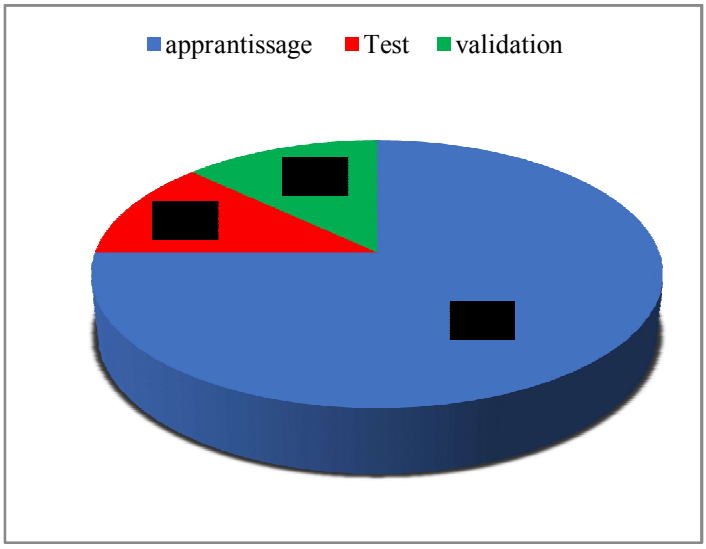


Figure IV.6 : Division de la base de données.

IV.D.1.2. Normalisation des données

Les données sont réparties en dix lignes, correspondant respectivement aux : {Surface spécifique, $\lambda_{max\ 1}$, $\lambda_{max\ 2}$, $\lambda_{max\ 3}$, [Colorant $_1$], [Colorant $_2$], [Colorant $_3$], qe_1, qe_2, qe_3}. 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 deMATLAB) suivante :

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

IV.D.1.3. Dé-normalisation des données

Les valeurs numériques seront toutes dé-normalisées afin de représente ces valeurs a son état réel, 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 retenu dans cette étude, il consiste à fournir au réseau des jeux de données d'entrées (Surface spécifique,$\lambda_{max}1$, $\lambda_{max}2$, $\lambda_{max}3$, [Colorant $_1$], [Colorant $_2$], [Colorant $_3$],) pour lesquels on connaît les réponses souhaitées (q_{e1}, q_{e2}, q_{e3}).

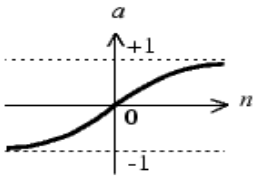
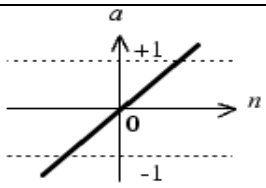
On construit alors un critère d'erreur en comparant la réponse du RNA à celle attendue {(q_{e1}, q_{e2}, q_{e3}) expérimentale}.

IV.D.1.4.Choix des paramètres du 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 entrée et une couches cachées, après une comparaison entre les erreurs on a choisi de travail avec une couches cachée 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®).La procédure commence par la fonction de transfert sigmoïde logarithmique (fonction ***logsig***de MATLAB®), ensuite la fonction sigmoïde tangente hyperbolique (fonction **tansig**de MATLAB®) pour les couches cachées, et la fonction linéaire (fonction **purelin** de MATLAB®) pour la couche de sortie.

Tableau IV.3: Les fonctions d'activation.

Tangente hyperbolique	$a = \frac{e^{+n} - e^{-n}}{e^{+n} + e^{-n}}$		**Tansig**
Linéaire	$a = n$		**Purelin**

Après détermination de lameilleure structure neuronale pour lacouche cachée, la figure (IV.7) représente l'architecture du modèle neuronale optimale trouvé.

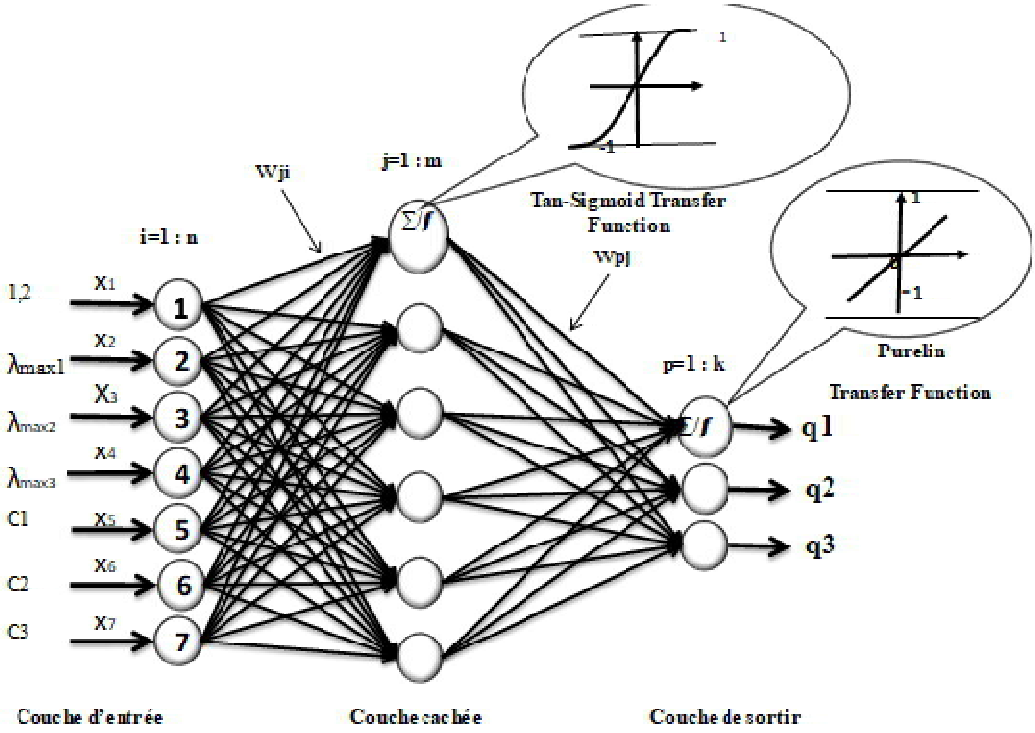


Figure IV.7 : Architecteur des réseaux des neurones multicouches optimisé.

La structure du RNA optimisé pour l'adsorption multi composants est résumée dans le tableau IV.4 suivant :

Tableau IV.4. : Structure du RNA optimisé pour l'adsorption multi-composant.

Type du réseau	FFNN-BP (Fonction ***newff*** *de* MATLAB)	
Couche	Nombre de neurones	Fonctiond'activation
Couche d'entrée	7	---
Couche cachée	6	Sigmoïde Logarithmique (Fonction ***tansig***)
Couche de sortie	3	Linéaire (Fonction ***purelin***)
Algorithme d'apprentissage	BRBP utilisant l'optimisation de Levenberg-Marquardt.	

IV.D.1.5. Interprétation des résultats

L'analyse des résultats de prédiction des quantités d'adsorbées par le RNA optimisé est réalisée à travers le calcul des déviations communément utilisées suivantes:

Erreur Quadratique Moyenne(MeanSquarError) :

$$MSE = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(q_{exp} - q_{cal}\right)^2 \qquad \text{(IV.3)}$$

Le coefficient de détermination R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(y_{cal}-y_{exp})^2}{\sum_{i=1}^{N}(y_{exp}-\bar{y}_{exp})^2} \qquad \text{(IV.4)}$$

Les résultats de performances du modèle du réseau de neurones établies pour les phases All, test et validation pour les quantités adsorbées (q1) sont présentés sur la figure**(IV.8) (**A,B et C). La figure montrent bien que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression R^2 = 0.9990, R^2 =0.9995, R^2 = 0.9960 pour (q1)

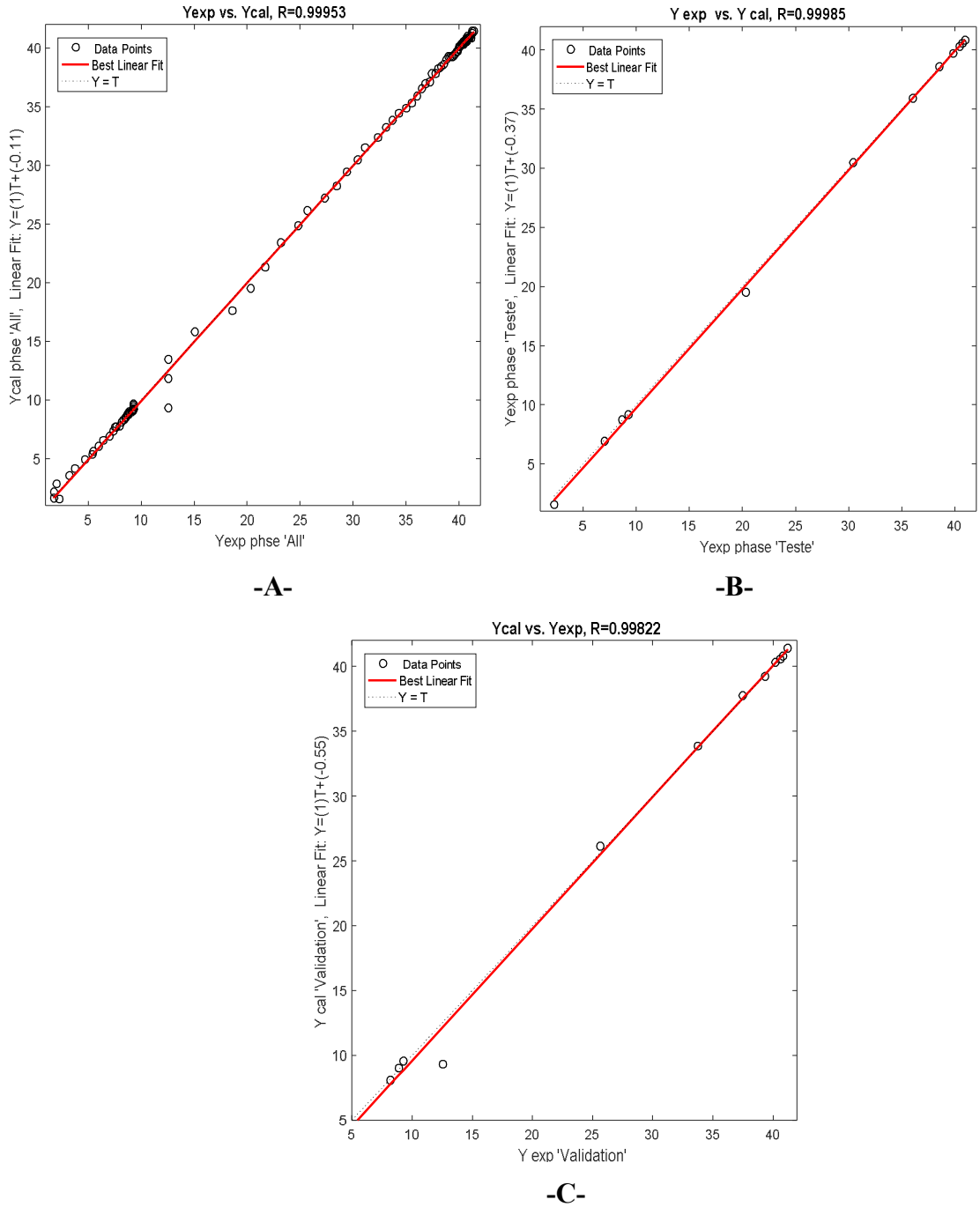


Figure IV.8 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 calculée par le RNA et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test C) : pour la phase de validation

Les résultats de performances du modèle du réseau de neurones établies pour les phases All, test et validation pour les quantités adsorbées (q2) sont présentés sur la figure(IV.9)(A,B

et C). La figure montrent bien que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression $R^2 = 0.9950$, $R^2 = 0.9716$, $R^2 = 0.9966$ pour (q2).

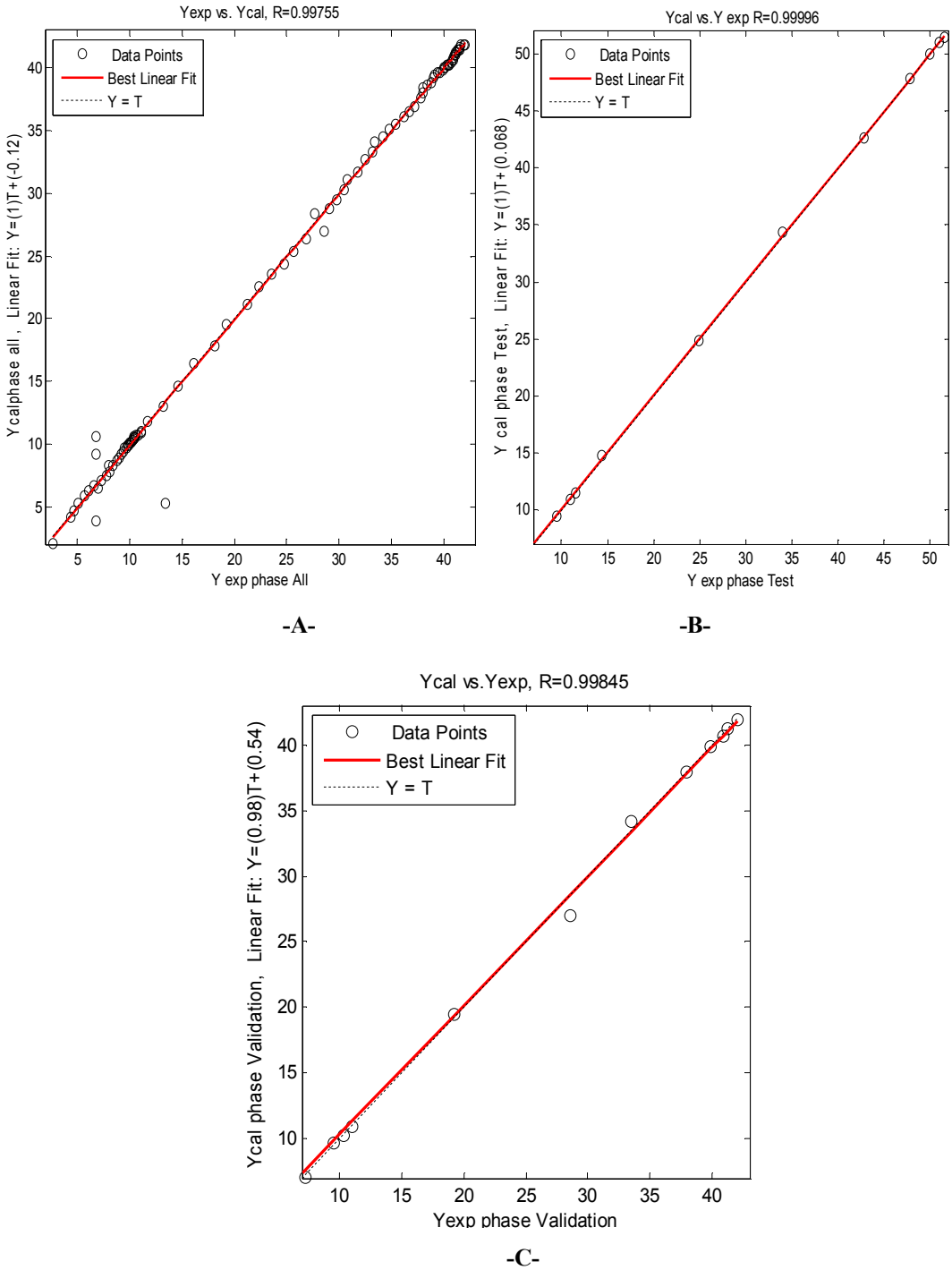
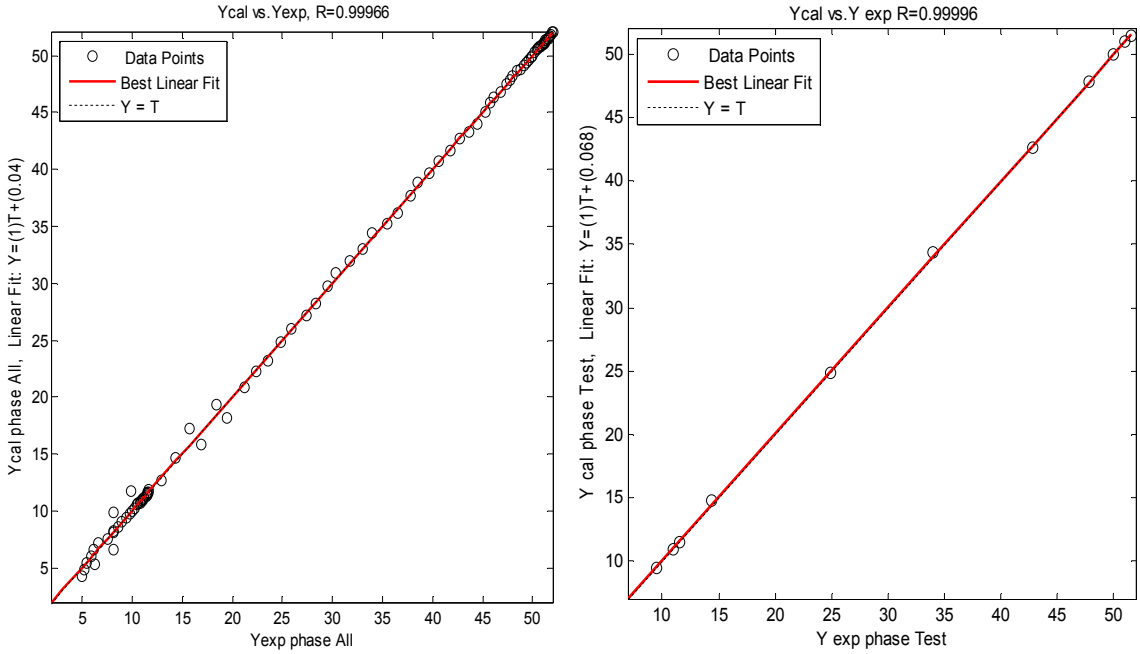


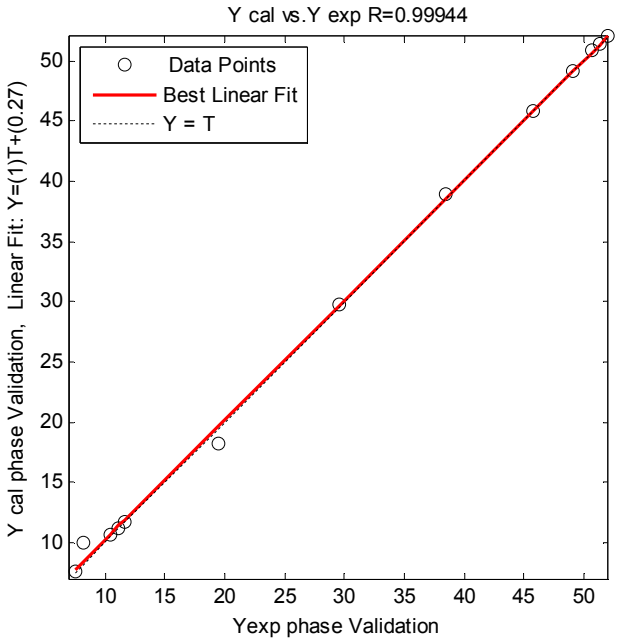
Figure IV.9 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 calculée par le RNA et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test C) : pour la phase de validation.

Les résultats de performances du modèle du réseau de neurones établies pour les phases All, test et validation pour les quantités adsorbées (q3) sont présentés sur la figure (A, B et C). La figure montrent bien que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un

coefficient de régression R^2 = 0.9993, R^2 =0.9999, R^2 = 0.9988 pour (q3).



-A- -B-



-C-

Figure IV. 10 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée (q2) calculée par le RNA et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test C) : pour la phase de validation.

Les tableaux (IV.5.6) récapitulent les poids et les biais de couches cachées et de la couche de sortie du réseau de neurones.

Tableau IV.5 : Modèle de réseau de neurones établi {(Couche entrée – couche cachée)}.

Connexion [couche entrée – couche cachée]							
Matrice des poids							Vecteur des biais
$W_{i,1}$	$W_{i,2}$	$W_{i,3}$	$W_{i,4}$	$W_{i,5}$	$W_{i,6}$	$W_{i,7}$	b_j
0.2429	-1.2899	-0.8274	0.4483	-4.8420	-0.5141	-5.7023	-13.7199
-2.8630	-1.9210	3.3802	3.5111	77.5832	22.7666	-56.0687	34.7534
-1.1906	-0.5466	1.8310	1.3364	-1.8922	0.6776	-1.0993	0.7849
7.2926	8.8007	-7.3652	-7.9530	56.3746	-2.5429	-9.7895	-18.6594
1.4200	-0.4010	-0.0107	-1.4197	-1.6023	0.0687	0.1804	0.9578
-1.6634	-0.5964	0.0650	2.0673	-1.5197	0.0234	0.1420	-5.9833

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

Connexion [Couche cachée – couche sortie]							
Matrice des poids	1	2	3	4	5	6	*Vecteur des biais* (b_p)
$W_{p,1}$	-34.4222	8.9200	-5.6758	-8.9081	2.462	-3.3214	-46.464
$W_{p,2}$	-52.9190	-25.7161	-3.5037	25.7018	-30.015	33.156	6.1228
$W_{p,3}$	-22.6065	0.1398	-3.9555	-0.1355	-4.6216	3.6942	-18.867

Pour analyser plus précisément et avec avantages les performances du RNA, l'écart relatif moyen (MSE) est calculé pour les trois adsorbats. Les résultats de calcul sont indiqués par le tableau IV.7 et les figures **(**IV.11-12), le RNA montre d'une part la prédiction de calcul de la quantité adsorbé des trois adsorbats (q_e), et Pour analyser plus précisément et avec avantages les performances du RNA, l'écart relatif moyen (MSE) est calculé pour les trois adsorbats. Les résultats de calcul sont indiqués par le tableau IV.7 et les figures **(**IV.11-12), le RNA montre d'une part la prédiction de calcul de la quantité adsorbé des trois adsorbats (q_e), et d'autre part la robustesse du modèle neuronal,d'autre part la robustesse du modèle neuronal,

Tableau IV.7. Différentes coefficient et l'erreur obtenue par le modèle neuronal.

Etape	Quantité adsorbé	R	α	b	R^2	MSE
All	q1	0.9995	1.0026	-0.1057	0.9990	0.2180
	q2	0.9976	1.0019	-0.1156	0.9950	1.0051
	q3	0.9997	0.9994	0.0396	0.9993	0.2279
Test	q1	0.9999	0	1.0026	0.9995	0.1111
	q2	0.9887	1.0381	1.0019	0.9716	5.5973
	q3	1.0000	0.9994	0.9994	0.9999	0.0283
Validation	q1	0.9982	1.0159	-0.5499	0.9960	0.8519
	q2	0.9984	0.9815	0.5358	0.9966	0.6747
	q3	0.9994	0.9952	0.2691	0.9988	0.3849

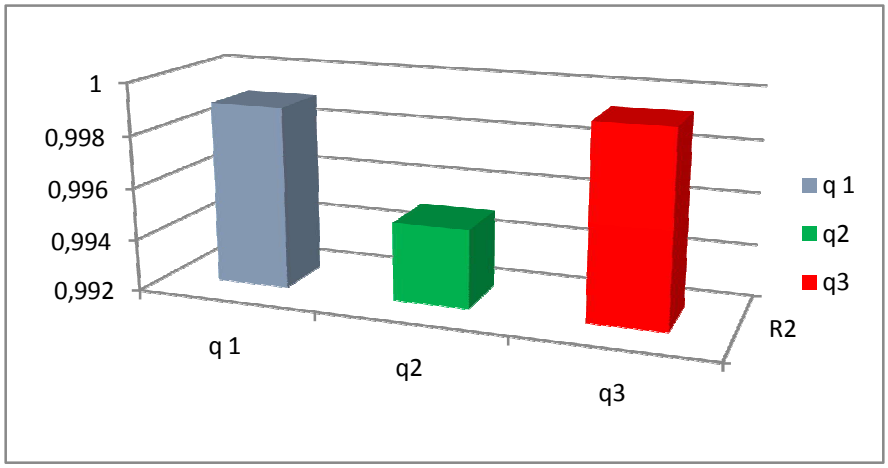


Figure IV.11 : Coefficient de détermination R^2 en fonction de différentes quantités adsorbées

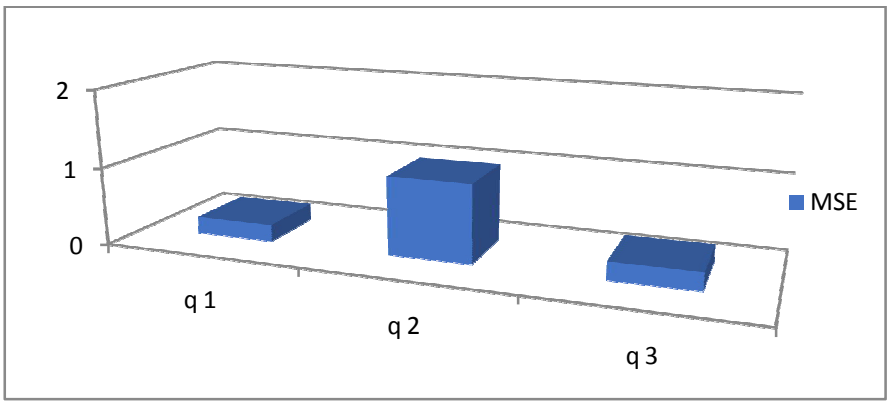


Figure IV.12: L'erreur MSE de différentes quantités adsorbées d'après les résultats obtenus par le modèle.

Après l'élaboration du modèle neuronale, l'équation du modèle peut être écrite sous la forme suivante.

$$qe(1) = f_R\left(\sum_{k=1}^{6}\left(w_{1k} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{7}(w_{kj} \times X_j + b_{hj})\right) + b_{1k}\right)\right) \quad \text{(IV.5)}$$

$$qe(2) = f_R\left(\sum_{k=1}^{6}\left(w_{2k} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{7}(w_{kj} \times X_j + b_{hj})\right) + b_{2k}\right)\right) \quad \text{(IV.6)}$$

$$qe(3) = f_R\left(\sum_{k=1}^{6}\left(w_{3k} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{7}(w_{kj} \times X_j + b_{hj})\right) + b_{3k}\right)\right) \quad \text{(IV.7)}$$

Avec 6 est le nombre de neurones dans la couche cachée, **7** est le nombre de neurones dans la couche d'entrée, **3** est le nombre de neurones dans la couche de sortie, W_{ji}, W_{pj} , et b_j, b_p, sont les poids et les biais de la couche cachée et la couche de sortie respectivement, f_h,$f_R$sont la fonction d'activation dans les deux couches cachées "tansig", f_s est la fonction d'activation de la couche de sortie "purelin".

Les figures IV.13, 14 représentent la différence entre la quantité adsorbée expérimentale et la quantité adsorbée calculé par RNA des trois adsorbats.

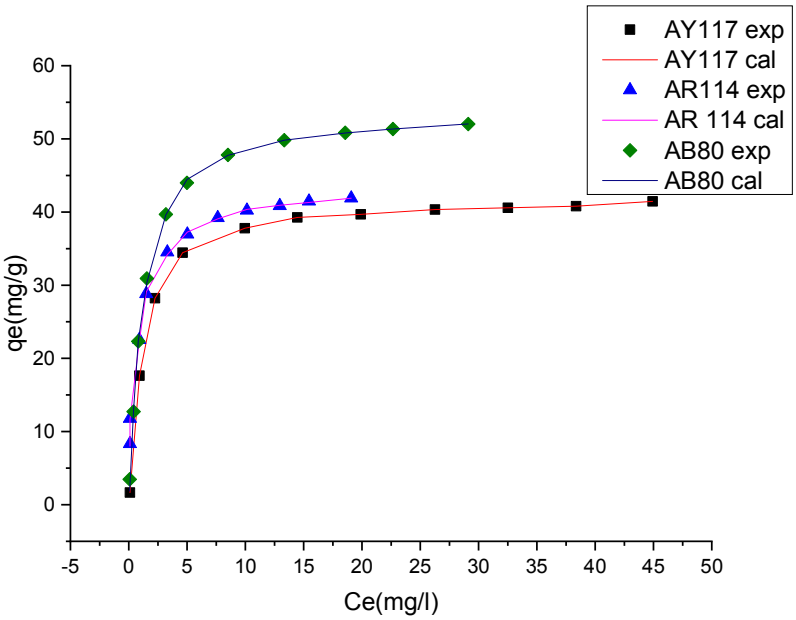


Figure IV.13: La quantité adsorbée calculée q_e cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale $q_e$exp (mg/g) des trois adsorbats (AY117+AR114+AB80) en fonction de la concentration en (mg/l).

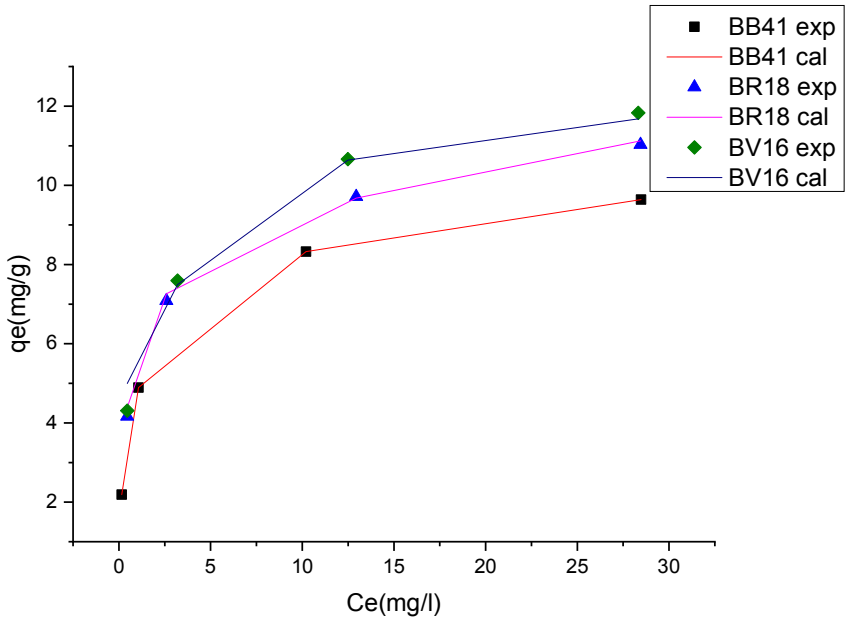


Figure IV.14 : La quantité adsorbée calculée q_e cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale $q_e$exp (mg/g) des trois adsorbats (BB41+BR18+BV16) en fonction de la concentration en (mg/l).

Conclusion :

Notre travail a but de modéliser un système d'adsorption ternaire de deux groupes colorants (AY117, AR114, AB80) sur l'adsorbant(GAC) et (BB41, BR18, BV16) sur l'adsorbant (SA) 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 détermination de q1,q2 et q3 $\mathbf{R^2}$**= {0.9990, 0.9950, 0.9993}** pour les trois sorties et une erreur quadratique moyenne de q1,q2 et q3 **MSE= {0.2180, 1.0051, 0.2279**} ces résultats confirme la robustesse du modèle neurone établie.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les techniques neuronales se sont imposées par leurs simplicités relatives et leurs efficacités irréfutables, chose que, nous avons perçues et vérifies de près à travers ce travail.

En effet le calcul des différents paramètres relatifs au mélange ternaire (composition liquide et vapeur, la solubilité, la température d'ébullition), que nous avons effectués par une technique basée sur les modèles neuronales multicouches a clairement montré ses performances et les différents tests effectués sur le RNSO dans les trois cas traités ont permis de mettre en évidence une très bonne concordance des résultats obtenus à ceux fournis par les données expérimentales. Des études comparatives effectuées entre ces dernières et les modèles proposés dans littératures ont également apportées des preuves tangibles quant à leurs performances. Il faut rappeler que cette étude concerne de l'adsorption ternaire de deux groupes colorants (AY117, AR114, AB80) sur l'adsorbant(GAC) et (BB41, BR18, BV16) sur l'adsorbant (SA).

Les entrées choisies pour les modèles neuronaux qui sont usuelles et disponible dans la bibliographie, les rendent encore plus souples et plus pratique dans leur utilisation et par conséquent plus compétitives. Par contre la recherche du réseau de neurones optimal nécessite la confection d'un programme en langage MATLAB comportant plusieurs boucles afin de tenir compte des paramètres constituant la topologie et l'architecture du réseau.

A la lumière de cette étude, on peut citer les conclusions générales suivantes:

- Les réseaux de neurones supervisés sont de bons systèmes pour la prédiction de l'équilibre des systèmes ternaires.
- L'optimisation d'un réseau est une fine importante dans l'amélioration de la qualité de l'apprentissage des RN. Des chercheurs ont définit un RN optimal par une convergence rapide et une erreur faible. Mais la convergence rapide reflète une régularité (monotonie) dans la base d'apprentissage qui peut ne pas couvrir tous les cas pouvant exister dans notre système d'équilibre, surtout si cette base d'apprentissage n'est pas assez large pour être représentative. L'exactitude des résultats est le seul paramètre qui peut confirmer l'optimisation du réseau utilisé et ceci exige la connaissance des sorties (décisions) de la base de généralisation (test) aussi. Pour cela une large base de données est nécessaire.
- L'algorithme d'optimisation de Levenberg-Marquardt est un algorithme puissant pour la prédiction des équilibres de phases.
- L'architecture du RNA (nombre de couches cachées, nombre de neurones) est un facteur important décidant de la qualité de l'apprentissage plus que les autres paramètres d'apprentissage (taux d'apprentissage, …).

- La taille et la qualité de la base de données ont une influence majeure sur l'apprentissage des RNA. C'est pour cela que le choix de cette base qui est parfois le seul paramètre décidant de la qualité de l'apprentissage est une étape prudente dans les applications des réseaux de neurones.

D'après les résultats, on a choisi un couches cachées avec 6 neurones, nous avons utilisé la fonction d'activation tangent sigmoïde avec l'algorithme d'apprentissage de Levenberg-Marquardt et nous avons obtenu un MSE= **{0.2180, 1.0051, 0.2279**} et un coefficient de détermination R^2= **{0.9990, 0.9950, 0.9993}**, ce qui montre la robustesse du modèle établi.

En perspective, tout en estimant avoir atteint notre objectif tracé pour cette étude, nous envisageons d'appliquer la méthode neuronale à d'autres systèmes d'équilibre de phases conditionnés par les RN de deuxième et de troisième catégorie.

RÉFÉRENCE

[1] Djebri M.Y, "Préparation de membranaires chitosane montmorillonite application à la rentention du vert de malachite", Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid,Tlemcen, Algérie,(2014).

[2] Gouarir B, "Elimination d'un colorants par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux", Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (2014).

[3] Zahaf F, "Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants", Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli, Mascara, (2017).

[4] Aarfane A, Salhi A, El Krati M, Tahiri S, Monkade M, Lhadi E.K, Bensitel M, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers", J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) (2014) 1927-1939.

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

[6] Nait Merzoug N, "Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques", Mémoire de Magister, Université Badji mokhtar Annaba, (2014).

[7] Guillermo C, "L'évolution des colorants à travers les ages". Centre de recherche-BP 159 37401 AMBOISE CEDX, France, (1998).

[8] Bentahar Y, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse", Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, France, (2016).

[9] Harrelkas F, "couplage des procédés membranaires aux technique physico-chimiques ou biologiques pour traitements des rejets liquides de l'industrie textile", Thèse de doctorat, Université Marrakech, Maroc, (2008).

[10] Chelouh D, Mebrek F, "Etude de l'adsorption compétitive des composés organiques", Mémoire de master, Université Yahia Fares, Médéa, (2016).

[11] Belaid I, Fouhm S, "Synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaires triétallique: Etude de l'intercalation des colorants", Master, Université Echahid Hamma Lakhdar. El-Oued, (2015).

[12] Bouazza F, "Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées", Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid .Tlemcen, (2012).

[13] Valérié M. C, "Analyse des processus d'adsorption a l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation", Thèse de doctorat, Université Montpellier II, France, (1994).

[14] Mouton C, "Analyse des procès d'adsorption a l'interface solide –gaz par l'étude du phénomène dépolarisation". These de Doctorat, Université Montpellier II, France, (1994).

[15] Clausse M, "Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing A dsorption) à chauffage et refroidissement indirects". Thése de doctorat, Université Libre de Bruxelles, Belgique, (2006).

[16] Abdehagh N, Tezel F. H, Thibault J, "Multicomponent adsorption modeling: isotherms for ABE model solutions using activated carbon F-400. Adsorption", 22(3) (2016) 357–370.

[17] Ibrir A,"Modélisation neuronale et empirique de l'adsorption multi-composants", Mémoire de Master, Université de Médéa, (2017).

[18] 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 de Souk-Ahras, Algérie, (2013).

[19] Beldjilali H, "Effet de la texture et de la morphologie d'une matrice d'hydroxyde double lamellaire sur l'adsorption : application sur un colorant textile" Mémoire de Magister, Université des sciences et de la technologie d'oran "Mohamed Boudiaf", Algérie, 2010.

[20] Lasli M. A, "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale",Thèse de doctorat ,Université de Neuchâtel,Suisse, 2002.

[21] Krou N.J, "Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques". Thése de doctorat , (2010).

[22] Bouziane N., "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sue la bentonite et le charbon actif en poudre", Mémoire de Magister, Universite Menttouri de Constantine, Algérie, (2007).

[23] Abdelkarim M.S, "Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées", Mémoire de Magister, Université des sciences et de la technologie d'oran "Mohamed Boudiaf", Algérie, (2010).

[24] Hassani, " Méthode des Réseaux Neurones pour le Calcul de la Dispersion Axiale dans les lits Fixes", Mémoire de magister, Université de Médéa, Algérie, (2002).

[25] Touzet.C,"Les Réseaux de Neurones Artificiels: Introduction au Connexionnisme", (1992).

[26] Mokhnache. L, "Application de RN dans le Diagnostique et la Prédiction des Isolations HT", Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Janvier (2004).

[27] Fombellida. M.R.J, Minsoul. M.J.M et Destine. J, L.O, "Perceptrons Multi-Couches et fonctions d'activation non-monotones", In. Proc. Neuronimes'90, EC2 et Cie, Nîmes, (1990).

[28] Davalo.E, Naïrn.P,"Des Réseaux de Neurones", Eyrolles, 2ème édition, Mars. (1993).

[29] Hebb.D, "The Organization of Behavior", Wiley, New York, (1949).

[30] Hopfield.J.J, "Neural networks and physical systems with emergent", collective Computational Abilities. Proc. Natl. Sci, 79(xx), (1982), 2554-2558.

[31] Hertz.J, Krogh.A et Palmer R.G, «Introduction to the theory of neural, Computation and neural systems series", Addison-Wesley, New-York, (1991).

[32] McCulloch.W.S, Pitts.W, "A logical calculus for the ideas immanent in nervous activity", Bulletin of Mathematical Biophysics, 5(x), (1943), pp.115-133.

[33] Widrow.B et Hoff .M.E, "Adaptive Switehing Circuits", dans IRE Wescon, New York, (1960), 96-104.

[34] Freeman.J.A et Skapura .D.M,"Neural net works algorithms, applications and programming techniques", Addison-Wesley Publishing Company, New York, (1992).

[35] Gallinari.P, Gascuel .O,"Statistique, Apprentissage et Généralisation, Application aux Réseaux de Neurones", Revue d'Intelligence Artificielle, (1996).

[36] Pieraut.F, "Optimisation des réseaux de neurones de grande capacité", IEEE Transation on Neural Networks, (2002).

[37] Mhaskar.H.N, Micchelli.C.A , "How to choose an activation function ", Morgan Kaufmann Publishers, San Francisco, (1994).

[38] Yeddou.Y.M, " Etude de synthèse sur les réseaux de neurones et leurs application", Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (1998).

[39] Rivals.I, personnaz.L, Deryfus.G, "commande par réseaux de neurones : principes fondamentaux, conception, et illustrations industrielles", Lavoisier Technique et Documentation, Paris, (1995).

[40] Dreyfus.G et al, " Réseau de Neurones Méthodologie et Application", Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI) Laboratoire d'Electronique" MESURES, 699, novembre (1997).

[41] Rosenblatt.F, "Principles of Neurodynamics", Spartan Books, New York. (1962),

[42] www.lsp.ups-tlse.fr/Besse/Hyper/mininghtml

[43] Homer.J et al, "Artificiel Neural Networks for prediction of liquid viscosity , Density Heat of Vaporisation, boiling point and pitzer's Acentric Factor", Phys. Chem, 1,(1999),4075-4081.

[44] Keith K.H. Choy, John F. Porter, Gordon Mckay, Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon, Chemical Engineering Journal (103),(2004) , pp.133–145, Hong Kong, China.

[45] Niyaz M. M, Bagher. H, Mokhtar .A , Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer, Industrial Crops and Products 35, (2012),pp. 295– 301, Tehran, Iran.