République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université YAHIA Farès de MEDEA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement
Laboratoire de Biomatériaux et Phénomènes de Transport (LBMPT)

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en :
Spécialité : Génie des Procédés
Option : Modélisation des Phénomènes de Transports en Sciences de l'Eau et l'Environnement

Présentée par : SEDIRI Meriem

THEME

CONTRIBUTION A LA MODELISATION DE L'ADSORPTION DYNAMIQUE : ETUDE COMPARATIVE

Soutenue publiquement le 18 Octobre 2017, devant le jury composé de :

Mr. Salam ABUDURA	Prof. Université Yahia Farès, Médéa	Président
Mme. Naima BOUCHENAFA	Prof. Université Saad Dahleb, Blida 1	Examinatrice
Mr. Ykhlef LAIDANI	MCA. Université Hassiba Benbouali, Chlef	Examinateur
Mr. Salah HANINI	Prof. Université Yahia Farès, Médéa	Directeur de thèse

Année universitaire 2016/2017

DÉDICACE

A vous mon très cher papa, je dédie cette thèse qui traduit un long travail que j'ai mis à terme pour vous et grâce à vous. Oui papa, c'est vous qui m'avez appris à avoir confiance en moi et à aller toujours de l'avant dans les études. Oui papa, vous m'avez aidé en ouvrant toutes les portes du bien et en me protégeant de tout mal.

Aujourd'hui papa, tu n'es plus là pour voir la réalisation de mon travail, vous êtes parti tout en pensant à moi, mais vous êtes présent en moi, dans mon cœur et dans chacune de ces pages. Aujourd'hui, si j'en suis arrivée à ce stade, c'est grâce à Dieu, ensuite à vous en suivant tous vos précieux conseils qui sont restés gravés dans ma mémoire à jamais.

Merci papa pour tout, et là où vous êtes j'espère que vous vous reposez en paix

Remerciements

Ce n'est pas difficile de remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail, mais les formules sont nombreuses et les expressions ont toujours été pour moi difficiles, en raison d'une certaine sensibilité personnelle.

Je commencerais par remercier le ***Tout Puissant ALLAH*** *qui m'a donnée le courage, la volonté et la force pour achever ce travail.*

Pour avoir cru en moi, pour m'avoir guidée et pour les innombrables conseils que vous m'avez donnés, je vous remercie de tout mon cœur mon Professeur Hanini Salah, mon directeur de thèse, pour vos compétences scientifiques, votre gentillesse, votre disponibilité et votre bonne humeur.

Je tiens également à remercier les membres du jury :M^r^ ABUDURA Salam Professeur à l'Université de Médéa pour avoir accepté de présider le jury de thèse, M^me^ BOUCHENAFA Naima Professeur à l'université de Blida pour avoir mobilisé ses compétences et son temps pour juger ce travail et M^r^ LAIDANI Yakhlef Maitre de Conférences Classe A à l'Université de Chlef d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour l'attention accordée.

J'exprime ma gratitude à M^r^ Laidi Maamar, M^r^ Benkortbi Othmane , M^me^ Cherifi Hakima , M^r^ Hamadache Mabrouk , M^r^ Houassine Hamza , et M^r^ Simoussa Chérif, professeurs à l'université de Médéa pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à celle qui s'est sacrifiée avec moi pour que ce travail vu la lumière, à toi M^elle^ Abbas Turki Siham, je t'exprime mes profondes reconnaissances, pour ta disponibilité, ta qualité humaine et ton réel soutien, par ton implication maximale, Dieu te protège.

Enfin, on dit souvent qu'il faut garder le meilleur pour la fin et je le crois, ce manuscrit n'aurait certainement jamais vu le jour sans le soutien moral de ma famille, mon père que Dieu porte son âme, ma mère, mon fiancé, mon frère, mes sœurs et le bureau du ETAKWA Info. Ils ont su être patients, su temporiser mes révoltes, mes emportements et m'apporter leurs réconforts jusqu'à la finalisation de ce manuscrit. Je leurs en suis extrêmement reconnaissante. J'espère que j'aurai la même patience et le même dévouement envers eux lorsqu'ils en auront besoin.

ملخـــــــص: المساهمة في نمذجة الامتزاز الديناميكي: دراسة مقارنة

والهدف من هذا العمل هو تطوير الشبكة العصبية الاصطناعية (RNA) للتنبؤ الامتزاز الديناميكي لثلاثة أنظمة عضوية مازة - ممتزة، في الحالة السائلة الصلبة، تحت ظروف تشغيلية مختلفة، درست ثلاثة أنظمة:

النظام الأول هو نظام بسيط يتكون من ب- نيتروفيل/ ذو مركب بوليميري NDA 100. استعملت تسعة خلايا عصبية في طبقة الدخول تقابل 09 معامِلات الدخول. اربعة خلايا عصبية في الطبقة المخفية وخلية واحدة في طبقة الخروج توافق التركيز المنخفض، وتم تطبيق خوارزمية الانتشار الرجعي ليفنبيرغ ماركارد. استعملت وظائف نقل الظل السيني (Tangent) والخطية على التوالي في الطبقة المخفية وطبقة الخروج. تُظهِر النتائج المحصل عليها من قبل RNA معامل ارتباط R^2=0.9992 مع الخطأ المتوسطي التربيعي MSE= 0.00028، طبقت عمليتا الاستيفاء والتنبؤ لاختبار دقة هذه الشبكة، تُظهِر النتائج ان النموذج المقترح هو قادر على التنبؤ بدقة التركيز المنخفض لظاهرة الامتزاز الديناميكي لـ بينيتروفينول بمساعدة مركب بوليميري NDA-100.

النظام المعقد الثاني يشمل قاعدة ثلاثية الابعاد ذات 2007 قيمة تجريبية. استعملت تسع خلايا عصبية في طبقة الدخول، واستعملت اربعة عشر خلية عصبية في الطبقة المخفية الاولى وعشر خلايا عصبية في الطبقة المخفية لثانية. وخلية عصبية واحدة استعملت في طبقة الخروج. لتنفيذ ذلك استخدمت خوارزمية الانتشار الرجعي" ليفنبرغ ماركارد" (ل.م). إن وظائف النقل اللوغاريتمية السينية (السينية = ذات طبيعة سيقما) والخطية استعملتا على التوالي في كل من الطبقة المخفية وطبقة الخروج. النتائج المحصل عليها من خلال الشبكة العصبية اعطت معامل ارتباط R^2=0.9976 مع الجذر التربيعي للخطأ المتوسطي التربيعي RMSE = 0.0268 . ولتحديد النموذج الاكثر ملائمة تم تطبيق كل من نموذج توماس وبوهارت آدامس، اثبتت النتائج ان نموذج الشبكة العصبية اعطت نتائج جد مرضية.

النظام المعقد الثالث يشمل قاعدة ثلاثية الابعاد ذات 1859 قيمة تجريبية ، والشبكة العصبية الاصطناعية بمستقبلات متعددة الطبقات (MLP-RNA) ونموذج الانحدار الخطي المتعدد (MLR) تم تطويرهم. بالنسبة لـ (MLP-RNA) استعملت تسعة خلايا عصبية في طبقة الدخول، وستة عشر خلية عصبية في الطبقة المخفية وخلية عصبية واحدة فقط في الخروج. تم تطبيق و استعمال خوارزمية الانتشار الرجعي ليفنبيرغ ماكارد (ل.م)، ووظائف النقل اللوغاريتمية السينية والخطية، في الطبقة المخفية وطبقة الخروج على التوالي. اثبتت النتائج الاحصائية ان معامل الارتباط R=0.991 مع الجذر التربيعي للخطأ المتوسطي التربيعي RMSE=0.0521 لنموذج (MLP-RNA) و R=0.80 مع RMSE=0.237 لنموذج (MLR).كل هذه النتائج تبين تفوّق نموذج (MLP-RNA) في التنبؤ لعملية الامتزاز الديناميكي.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز الديناميكي، عمود سريري ثابت – ماص/ ممتص، بينيرتوفينول، مركب بوليميري NDA-100، النمذجة، الشبكة العصبية الاصطناعية (RNA) ، MLR.

Résumé : Contribution à la modélisation de l'adsorption dynamique : Etude comparative

L'objectif de ce travail est de développer un réseau de neurone artificiel (RNA) pour prédire l'adsorption dynamique de trois systèmes d'adsorbants-adsorbats organiques dans la phase solide liquide sous différents conditions opératoires. Trois systèmes ont été étudiés :

Le premier système simple constitue de p-nitrophénol /résine NDA 100. Neuf neurones ont été utilisés dans la couche d'entrée correspond aux neuf paramètres d'entrés, quatre neurones dans la couche cachée et un seul dans la couche de sortie correspond à la concentration réduite. L'algorithme de retro-propagation Levenberg-Marquardt a été appliqué. Les fonctions de transfert tangent sigmoïde et linéaire sont utilisées respectivement pour la couche cachée et la couche de sortie. Les résultats obtenus par le RNA présentent un coefficient de corrélation R^2 = 0.9992 avec une erreur quadratique moyenne EQM = 0.00028. Une interpolation et une prédiction sont faites pour tester la fiabilité de notre réseau. Les résultats montrent que le modèle proposé est capable de prédire avec précision la concentration réduite du phénomène d'adsorption dynamique de p-nitrophénol à l'aide d'une résine NDA-100.

Le deuxième système est un système complexe comprend une base de données dimensionnelle de 2007 valeurs expérimentales. Neuf neurones ont été utilisés dans la couche d'entrée, quatorze neurones et dix neurones ont été utilisés respectivement dans la première et la deuxième couche cachée. Un neurone a été utilisé dans la couche de sortie. L'algorithme d'apprentissage Levenberg-Marquardt (LM) a été appliqué. Les fonctions de transfert logarithmique sigmoïde et linéaire ont été utilisées respectivement pour la couche cachée et la couche de sortie. Les résultats avec le RNA ont montré un coefficient de corrélation R^2 = 0,9976 avec une racine carrée de l'erreur quadratique moyenne REQM = 0,0268. En outre, pour déterminer le modèle le plus approprié, les modèles Thomas et Bohart-Adams ont été appliqués. Les résultats ont montré que le modèle du réseau neuronal donne des résultats plus satisfaisants.

Le troisième système est un système complexe comprend une base de données adimensionnelle de 1859 valeurs expérimentales. Pour ce système un réseau de neurone artificiel de perceptron multicouche (MLP-RNA) et un modèle de régressions linéaires multiples (MLR) ont été développés. Pour le (MLP-RNA), neuf neurones ont été utilisés dans la couche d'entrée, seize neurones dans la couche cachée et un neurone à été utilisé dans la couche de sortie. L'algorithme Levenberg-Marquardt (LM) a été appliqué. Les fonctions de transferts logarithmiques sigmoïdes et linéaires ont été utilisées dans la couche cachée et la couche de sortie respectivement. Les résultats statistiques ont montré un coefficient de corrélation R = 0.991 avec une racine carrée de l'erreur quadratique moyenne R EQM = 0.0521 pour le modèle (MLP-RNA) et R = 0.80 avec REQM= 0.237 pour le modèle de (MLR). Ces résultats ont révélé la supériorité du modèle (MLP-RNA) dans la prédiction du processus d'adsorption dynamique.

Mots clés :Adsorption dynamique, colonne en lit fixe, adsorbant-adsorbat, p-nitrophénol, résine NDA-100, modélisation, réseau de neurone artificiel (RNA), MLR.

Abstract: Contribution to the dynamic adsorption modeling:
Comparative study

The objective of this work is to develop an artificial neural network (ANN) to predict the dynamic adsorption of three organic adsorbent-adsorbate systems in the solid liquid phase under different operating conditions. Three systems were studied:

The first system simple system consists of p-nitrophenol / resin NDA 100. Nine neurons were used in the input layer corresponding to the nine input parameters and one neuron in the output layer corresponds to the reduced concentration. After training/test and validation, the best ANN was found with four neurons in the hidden layer with the transfer function (tangent sigmoid), Levenberg Marquardt retro-propagation algorithm and linear transfer function for the output layer. The optimized ANN was obtained with a high correlation coefficient R^2 = 0.9992 and mean squared error of MSE = 0.00028 during the generalization phase. An interpolation and a prediction stage have been done to test the reliability of the best ANN. The results show that the proposed ANN model is able to accurately predict the reduced concentration of the dynamic adsorption phenomenon of p-nitrophenol using an NDA-100 resin.

The second system is a complex system includes a dimensional database of 2007 experimental values. Nine neurons were used in the input layer, fourteen neurons and ten neurons were used respectively in the first and the second hidden layer. One neuron was used in the output layer. Levenberg Marquardt learning (LM) algorithm was applied. Logarithmic sigmoid transfer function and linear transfer function were used for the hidden and output layer respectively. Results with the ANN showed a correlation coefficient R^2 = 0.9976 with a root mean square error RMSE = 0.0268. Moreover, to determine the most suitable model, Thomas and Bohart-Adams models were applied. The results showed that the neural network model gave far better.

The third system is a complex system includes a dimensionless database of 1859 experimental values. For this system, a multilayered perceptron artificial neural network (MLP-ANN) and multiple linear regressions (MLR) models were developed. For the (MLP-ANN), nine neurons were used in the input layer, sixteen neurons at hidden layer and one was used in the output layer. Levenberg Marquardt learning (LM) algorithm was applied. Logarithmic sigmoid transfer function and linear transfer function were used at the hidden and output layer respectively. The statistic results showed a correlation coefficient R = 0.991 with root mean square error RMSE= 0.0521for the (MLP-ANN) model and R= 0.80 with RMSE=0.237 for the MLR model. These results revealed the superiority of the (MLP-ANN) model in predicting of dynamic adsorption process.

Keywords: Dynamic adsorption, fixed -bed column, adsorbent – adsorbate, p-nitrophenol, NDA-100 resin, modeling, artificial neural network (ANN) , MLR.

TABLE DES MATIERES

Dédicaces i

Remerciements ii

Résumé iii

Table des matières vi

Liste des abréviations xii

Nomenclatures xiii

Liste des figures xv

Liste des tableaux xvii

INTRODUCTION GENERALE 01

CHAPITRE I *:*

GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.1. Introduction 04

I.2. Définition de l'adsorption 04

I.2.1. L'adsorption physique (ou physisorption) 04

I.2.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption) 04

I.3. Mécanismes d'adsorption 05

I.4. Facteurs influençant sur l'équilibre d'adsorption 06

I.4.1. La surface spécifique 06

I.4.2. Le pH 06

I.4.3. La nature d'adsorbat 07

I.4.4. La porosité 07

I.4.5. La température 07

I.4.6. La concentration du polluant 07

I.4.7. La vitesse d'agitation 07

I.4.8. Le rapport solide-liquide 07

I.5. Différents types d'adsorbants 07

I.5.1. Les zéolithes 07

I.5.2. Les gels de silice 08

I.5.3. Les alumines activées 08

I.5.4. Les argiles activées 08

I.5.5. Les charbons actifs 08
I.6. Isothermes d'adsorption 08
I.6.1. Classifications des isothermes d'adsorption 09
I.6.1.1. Classe L 10
I.6.1.2. Classe S 10
I.6.1.3. Classe H 10
I.6.1.4. Classe C 10
I.6.2. Différents modèles d'isothermes 10
I.6.2.1. Isotherme de Langmuir 10
I.6.2.2. Isotherme de Freundlich 11
I.6.2.3. Isotherme de Temkin 12
I.6.2.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) 13
I.6.2.5. Isotherme de Toth 14
I.6.2.6. Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura 14
I.6.2.7. Isotherme de Halsey 14
I.7. Modélisation cinétique de l'adsorption 15
I.7.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) 15
I.7.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre 15
I.7.3. Modèles basés sur la diffusion intra particule 16
I.7.3.1. Modèles de la diffusion intra particule 16
I.8. Adsorption dynamique ou adsorption en lit fixe (sur colonne) 17
I.8.1. Généralités 17
I.8.1.1. Méthode stochastique 18
I.8.1.2. Méthode mathématique 18
I.8.1.3. Méthode expérimentale 18
I.8.2. Ecoulement dans un lit fixe 19
I.8.2.1. Phase extra-granulaire 21
I.8.2.1.1. Dispersion axiale 22
I.8.2.2. Phase intra-granulaire : hypothèse d'´equilibre local 22
I.8.2.3. Déplacement de matière entre les phases extra et intra-granulaires : modèle du film 23
I.8.3. Capacité fractionnaire (F) 24
I.8.4. Hauteur de la zone de transfert de matière (Hz) 24
I.8.5. Vitesse de déplacement de la ZTM 26

I.8.6. Volume totale traité 26
I.8.7. Quantité totale retenue 26
I.8.8. Masse totale passée 26
I.8.9. Pourcentage total d'élimination 27
I.8.10. Modèles mathématiques relatives à l'adsorption dynamique 27
I.8.10.1 Modèle de Clark 27
I.8.10.2. Modèle de Thomas 28
I.8.10.3. Modèle BDST (Bed Depth Service Time) 28
I.8.10.4. Modèle de Yoon-Nelson 29
I.8.10.5. Modèle de Bohart- Adams 29
I.8.10.6. Modèle de Wang 30
I.8.10.7. Modèle de Hutchins 30
I.9. Conclusion 31

CHAPITRE II *:*

RESEUX DE NEURONES ARTIFICIELS

II.1. Introduction 32
II.2. Les réseaux de neurones artificiels (RNA) 32
II.2.1. Définition 32
II.2.2. Principe du neurone artificiel 32
II.2.3. Neurones biologiques et artificiels 33
II.2.4. Connexion entre les neurones 35
II.2.5. Réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches (type feedforward) 35
II.2.6. Fonctions d'activations 37
II.2.7. Choix de la structure du réseau 38
II.2.8. Apprentissage des réseaux de neurones 39
II.2.9. Algorithme de Levenberg- Marquardt 40
II.3. Conclusion 41

CHAPITRE III *:*

ETAT DE l'ARTET

REVUE CRITIQUE DE LA LITTERATURE

III.1. Introduction 42
III.2. Travaux réalisés sur la modélisation de phénomène d'adsorption 42

III.2.1. Travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption statique 42
III.2.2. Travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption dynamique 44
III.2.2.1. Modèles physiques et empiriques 44
III.2.2.2. Modèles computationnels (cognitifs) 63
III.3. Etat statistique des références bibliographiques 67
III.4. Conclusion 69

CHAPITRE IV *:*

MATERIELS ET METHODES

IV.1. Introduction 70
IV.2. Modélisation de l'adsorption dynamique en utilisant les réseaux de neurones artificiels 71
IV.3. Procédure de développement du RNA 72
IV.4. Modélisation neuronale d'un système simple organique d'adsorbat-adsorbant 74
IV.4.1. Collecte de la base des données 74
IV.4.2. Sélection des paramètres d'entrés et de sorties du RNA 74
IV.4.3. Préparation et division des données 75
IV.4.4. Normalisation partielle des données 75
IV.4.5. Apprentissage et structure du réseau adopté 76
IV.5. Modélisation neuronale d'un système complexe organique adsorbat-adsorbant 77
IV.5.1 . Elaboration d'une base des données dimensionnelle 77
IV.5.1.1. Modélisation neuronale 77
IV.5.1.1.1.Collecte des données 77
IV.5.1.1.2. Analyse des données 77
IV.5.1.1.3. Sélection des paramètres d'entrés et de sorties du RNA 78
IV.5.1.1.4. Division de la base des données 79
IV.5.1.1.5. Normalisation partielle des données 79
IV.5.1.1.6. Apprentissage du réseau de neurone 79
IV.5.1.2. Modélisation mathématique 82
IV.5.1.2.1. Modèle de Thomas 82
IV.5.1.2.2. Modèle de Bohart- Adams 83
IV.5.1.2.3. Algorithme génétique 83
IIV.5.1.2.3.1. Codage d'individu 84

IIV.5.1.2.3.2. Opérations génétiques 84
a) Sélection 84
b) Reproduction 85
c) Mutation 85
IV.5.1.3. Analyses statistiques 86
IV.5.2.Elaboration d'une base des données adimensionnelle 86
IV.5.2.1. Modélisation neuronale 87
IV.5.2.1.1. Collecte des données 87
IV.5.2.1.2. Analyse des données 87
IV.5.2.1.3. Choix des paramètres d'entrés et de sorties du RNA 87
IV.5.2.1.4. Partage de la base des données 88
IV.5.2.1.5. Double normalisation 88
IV.5.2.1.6. Apprentissage neuronale 89
IV.5.2.2. Modélisation utilisant le modèle de régression linéaire multiple (MLR) 90
IV.6. Conclusion 91

CHAPITRE V *:*

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Introduction 92
V.2. Résultats de modélisation d'un système simple d'adsorbats-adsorbants 92
V.2.1. RNA développé 92
V.2.2. Représentation des courbes de perçages 94
V.2.3. Résultats de l'interpolation 94
V.2.4. Résultats de la prédiction 95
V.2.5. Détermination des équations du modèle de RNA optimisé 96
V.3. Résultats de modélisation d'un système complexe d'adsorbats-adsorbants 97
V.3.1. Base des données dimensionnelles 97
V.3.1.1. Résultats de la modélisation neuronale 97
V.3.1.1.1. Détermination des paramètres du (RNA) 97
V.3.1.1.2. Présentation des courbes de percées 101
V.3.1.2. Comparaison avec les modèles mathématiques 104
V.3.1.3. Performances de l'interpolation pour le RNA optimal 106
V.3.1.4. Performances d'extrapolation pour le RNA optimal 108

V.3.1.5. Détermination des équations du modèle de RNA optimisé 109
V.3.2. Base des données adimensionnelles 110
V.3.2.1. Résultats de la modélisation neuronale 110
V.3.2.2. Résultats du modèle de régressions linéaire multiple (MLR) 111
V.3.2.3. Comparaison entre le RNA et le MLR 112
V.3.2.4. Détermination des équations du modèle de RNA optimisé 113
V.4. Conclusion 114
CONCLUSION GENERALE 115
ANNEXES 118
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 119
Publications internationales
Communications internationales

LISTE DES ABREVIATIONS

ANN : Réseau de Neurone Artificiel (Artificial Neural Network)

AG : Algorithme Génétique

BDST : Temps de Service de la Profondeur du Lit (Bed Depth Service Time)

E_a : Energie d'activation (J)

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

Logsig : Logarithmique sigmoïde

MLP-ANN : Perceptron Multicouches –Réseau de Neurone Artificiel (Multi-Layer Perceptron - Arificial Neural Network)

MLR : Regression Linéaire Multiple (Multiple Linear Regression)

EQM : Erreur Quadratique Moyenne

ppm : Partie par million

PSO : (Optimisation par essaim des Particules) Optimisation Swarm Particles

R, R^2 : Coefficients de correlations

R^2_{adj} : Coefficient ajusté

R^2_v : Coefficient de corrélation pour la phase de validation.

Re : Nombre de Reynolds particulaire

REQM : Racine Carrée de l'Erreur Quadratique Moyenne

RNA : Réseau de Neurone Artificiel

SEA : Somme des Erreurs Absolues

Sc : Nombre de Schmidt

Sh : Nombre de Sherwood

Tansig : Hyperbolique tangent sigmoïde

$W_{0(l.s)}$: Matrice des poids entre la couche cachée la couche de sortie

$W_{i(s.k)}$: Matrice des poids entre la couche cachée et la couche d'entrée

χ^2 : Test statistique du Chi-carré

ZTM : Zone de Transfert de Matière

ΔH : Enthalpie (kJ / mol)

ΔG : Enthalpie libre (J/mol)

ΔS : Entropie (J/mol.K)

LISTE DES NOMENCLATURES

A : Surface spécifique (m^2/g)

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

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

$b_{1(s)}$: Bias de neurone dans la couche cachée

$b_{2\ (l)}$: Bias de neurone dans la couche de sortie

C : Concentration de l'adsorbat à un temps t (mol/m^3)

C_E : Concentration d'effluent traité dont la concentration est égale ou supérieure à 80% de la concentration initiale (mol/m^3)

C_{BP} : Concentration d'effluent traité dont la concentration est inférieure à 5% delà concentration initiale (mol/m^3)

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

C/C_0 : Concentration réduite

C_P : Concentration maximale de sortie tolérée

C_s : Concentration en sortie de lit fixe (mol/m^3)

D : Densité apparente (Kg/m^3)

D_f : Coefficient de diffusion du film en $cm^2\ s^{-1}$.

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

D_p : Coefficient de diffusion des pores en $cm^2\ s^{-1}$.

f : Fonction d'activation

F : Capacité fractionnaire(%)

g : Fonction de transfert linéaire

H : Hauteur du lit (m)

H_z : Hauteur de la zone de transfert (cm)

K, S : Paramètres du neurone dans la couche d'entrée et cachée.

M : Masse molaire (mol/g)

m : Masse de l'adsorbant (g)

N° : Numéro

Q : Débit volumique (m^3/min)

R_p : Rayon des particules (m)

t : Temps (min)

t_{Bp} : Temps au point de percée (min)

t_E : Temps de saturation (min)

t_z : Temps requis par la ZTM pour s'établir au sommet de la colonne (min).

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

U_Z : Vitesse de déplacement de la ZTM (cm/min)

V_E : Volume d'effluent traité dont la concentration est égal ou supérieure à 80% de la concentration initiale (ml)

V_{BP} : Volume d'effluent traité dont la concentration est inférieure à 5% de la concentration initiale (ml)

Lettres Grecques

α : Pente

β : Point à l'origine

θ : Taux de recouvrement

ε : Porosité (-)

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1:	Etapes d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux	06
Figure I.2:	Classes des isothermes d'après Gilles et Coll	09
Figure I.3 :	Courbe de percée pour un lit fixe	17
Figure I.4 :	Evolution de la concentration dans les deux phases	19
Figure I.5:	Différentes phases existant dans un lit d'adsorbant monodispersé	20
Figure I.6 :	Différentes phases existant dans un lit d'adsorbant bidispersé	21

Chapitre II

Figure II.1 :	Structure d'un neurone biologique	33
Figure II.2 :	Réseau de neurone artificiel	34
Figure II.3 :	Comparaison entre le neurone biologique et artificiel	35
Figure II.4 :	Connexion unidirectionnelle entre deux neurones.	35
Figure II.5 :	Topologie d'un réseau de neurone de type feedforward	37
Figure II.6 :	Illustration d'apprentissage supervisé	40

Chapitre III

Figure III.1 :	Nombre des articles publiés dans tous les revues scientifiques pour la modélisation de l'adoption dynamique.	68
Figure III.2 :	Nombre des articles publiés dans la revue scientifique Chemical Engineering Science pour la modélisation de l'adoption dynamique.	68

Chapitre IV

Figure IV.1 :	Procédure de développement d'un RNA	73
Figure IV.2 :	Architecture du réseau de neurone développé.	76
Figure IV.3 :	Etapes d'optimisation du RNA	81
Figure IV.4 :	Organigramme de déroulement de l'algorithme génétique	85
Figure IV.5 :	Structure de réseau de neurone adopté	89

Chapitre V

Figure V.1:	Courbe de régression représente les concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour toute la base des données.	93
Figure V.2:	Courbes de percées de p-nitrophénol sur une résine NDA-100 (C_0 = 5.32 mmol/l,H= 5.71 cm, m=3 g).	94
Figure V.3:	Courbe de régression des concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour l'interpolation.	95
Figure V.4:	Courbe de régression des concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour la prédiction. (U_0 = 34.9 cm/h, H = 5.71 cm, C_0 = 2.032 mmol /l, m=3 g).	96
Figure V.5:	Structure optimale du modèle de RNA	99
Figure V. 6:	Comparaison entre les résultats expérimentaux et prédits par RNA. (a) Pour la base totale (b) Pour la phase de validation.	100
Figure V.7 :	Courbes de percées des systèmes : phénol- résine NDA-100 (a) décylsulfonate de sodium –charbon actif (b).	101
Figure V.8:	Courbes de percées du p-nitrophénol- résine NDA-100 (a) et phénol –charbon actif (b).	102
Figure V.9:	Courbes des percées des systèmes : p-nitrophénol- charbon actif (a) et trinitrotoluène- charbon actif (b).	103
Figure V.10 :	Résultats de la simulation de l'interpolation. (a) : phénol/ résine NDA-100, (b) : p-nitrophénol / résine NDA-100.	107
Figure V.11 :	Résultats de la simulation de l'extrapolation du système phénol-résine NDA-100.	109
Figure V.12 :	Courbe de régression présente les valeurs prédîtes et expérimentales pour le modèle (MLP-RNA).	111
Figure V.13 :	Courbe de régression présente les valeurs prédîtes et expérimentales pour le modèle (MLR).	112

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique 05

Chapitre IV

Tableau IV.1: Propriétés de la résine NDA-100 74

Tableau IV.2 : Caractéristiques du p-nitrophénol 75

Tableau IV.3: Paramètres d'entrées retirés utilisés dans ce travail 75

Tableau IV. 4: Systèmes adsorbant - adsorbat et le nombre des points des données expérimentales utilisés dans ce travail. 77

Tableau IV.5 : Paramètres d'entrés et de sorties retirés à partir des références choisies. 78

Tableau IV.6 : Systèmes adsorbant –adsorbat étudiés dans cette partie 87

Tableau IV.7: Paramètres d'entrés et de sortie retirés à partir des références sélectionnées. 88

Chapitre V

Tableau V.1: Structure du réseau de neurone optimale 93

Tableau V.2 : Modèle de RNA et les performances de chaque sous-modèle. 98

Tableau V.3: Structure optimale du RNA. 98

Tableau V.4: Evaluation des fonctions d'erreurs pour la comparaison entre les trois modèles (Bohart-Adams, Thomas, et RNA). 105

Tableau V.5: Résultats d'interpolation en terme d'erreur (RMSE) et le vecteur [α, β, R^2]. 106

Tableau V.6: Résultats d'extrapolation en terme d'erreur (RMSE) et le vecteur [α, β, R^2]. 108

Tableau V.7: Paramètres du RNA. 111

Tableau V.8 : Comparaison entre les données statistiques pour les deux modèles. 113

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le problème qui se pose avec acuité ces vingt dernières années est la contamination des ressources en eau, notamment au niveau de la qualité.

Les effluents existant et qui sont d'origine industrielle, agricole ou domestique sont généralement chargés de résidus dangereux et toxiques tel que les produits phénoliques, les colorants, les métaux lourds. Ces résidus sont peu ou non biodégradables, et caractérisés par leur haute mobilité et leur grande aptitude à la bioaccumulation.

L'impact des effluents sur la faune et la flore est très néfaste et leur rejet dans l'environnement a des conséquences mal évaluées influent directement sur l'équilibre de l'écosystème.

La concentration des charges polluantes ne cessent d'augmenter. Une sonnette d'alarme pour les rejets dans les effluents industriels a été tirée par l'Organisation Mondiale de la Santé l'OMS. Une sensibilisation de différents types d'acteurs : public, socio-économiques, accompagnée des réglementations en rapport avec les effluents, sert à lutter contre la pollution en eau et de sauvegarder la nappe phréatique de ce problème qui menace tout organisme biologique.

Afin d'éviter les effets des substances toxiques et pour protéger l'environnement, il est nécessaire de procéder à une méthode de séparation et de purification approprié avant leur rejet dans la nature.

La procédure de prévention de la pollution est basée sur l'aspect réglementaire qui comporte à fixer les normes, l'aspect sanitaire qui consiste un contrôle technique des installations et l'aspect technologique qui a pour but d'améliorer les procèdent de traitement.

Plusieurs techniques ont été utilisées par les chercheurs scientifiques pour traiter les effluentes et pour améliorer la qualité des eaux avant leur déversement dans les cours d'eau ou dans la mer via les réseaux d'assainissement.

Parmi les méthodes de séparation il existe : la précipitation, l'adsorption, les procédés membranaires, l'irradiation et l'ozonation [1].

Ces dernières années, l'adsorption étant un phénomène de surface a été largement étudiée par les chercheurs scientifiques comme un moyen efficace pour le traitement des déchets industriels, elle est classée en deux types : statique et dynamique.

L'adsorption dynamique ou en lit fixe est l'une des techniques les plus répandues à l'échelle industriel pour la séparation et la purification des effluents en raison de son faible coût, sa haute efficacité et sa facilité de fonctionnement. Cette technique se produit habituellement

dans un système ouvert, où la solution de l'adsorbat passe à travers une colonne contenant un adsorbant [2].

Il y a deux approches qu'on peut les utilisées pour décrire la capacité délimitation d'un biosorbant et pour obtenir des courbes de percées décrivant le comportement du processus de l'adsorption. La première consiste à établir un modèle qui peut décrire le processus et la deuxième approche consiste à réaliser une expérience directe et exploiter les résultats expérimentaux afin d'établir les relations entre les paramètres d'entrés et de sorties. Néanmoins l'approche expérimentale bien qu'elle soit précise, elle est souvent délicate, couteuse, consomme beaucoup de temps et limitée par les moyens technologiques [2]. Ces problèmes rencontrés lors de l'expérimentation ont conduit les chercheurs d'établir la modélisation en développant des modèles décrivent de manière adéquate le comportement des processus.

Dans la littérature il existe plusieurs modèles mathématiques peuvent estimer les comportements physico-chimiques et hydrodynamiques, le rendement et les cinétiques de sorption des lits en adsorption dynamique, mais ces modèles classiques ne sont pas fiables et peuvent pas être appliqués dans certains cas en raison de leur non-linéarité, manque d'informations expérimentales et l'inexactitude expérimentale ou des écarts par rapport aux meilleures conditions [3,4].

La modélisation de l'adsorption dynamique utilisant les réseaux de neurones artificiels (RNA) comme une approche intelligente pour la simulation et la prédiction de performance des systèmes est progressivement de plus en plus populaires au cours des dernières années. Ces réseaux sont plus fiables par rapport aux modèles mathématiques classiques à cause de leur parallélisme élevé, robustesse et leur capacité de traiter les relations complexes entre les paramètres d'entrés et les paramètres de sorties d'un procès sans connaissance exhaustive du système [5-7].

Le cœur du présent travail se situer en aval de porter sur la modélisation de l'adsorption dynamique en utilisant les réseaux de neurones artificiels pour prédire la concentration réduite de trois systèmes d'adsorbats/ adsorbants dans la phase liquide-solide et sous des conditions opératoires différentes. Le premier système est un système simple, le deuxième et le troisième système sont des systèmes complexes contenant plusieurs sous-systèmes. Les points des données expérimentales ont été tirés de la littérature. Les comparaisons entre les réseaux neuronaux optimaux obtenus et les modèles mathématiques classiques ainsi avec la méthode d'analyse de régression linéaire multiple (MLR) ont été faites afin de déduire le modèle le plus approprié qui décrit le phénomène d'adsorption dynamique avec précision.

Cette thèse comprend essentiellement cinq (05) chapitres :

- Le premier chapitre : comprend des notions de bases sur le phénomène d'adsorption statique et dynamique.
- Le deuxième chapitre : nous avons abordé les notions de bases sur les réseaux de neurones artificiels (RNA) comme étant une technique d'intelligence. Cette technique est plus utilisée dans la modélisation des processus ces dernières années.
- Le troisième chapitre: c'est l'état de l'art et revue critique de la littérature. Ce chapitre est consacré pour les travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption statique (étude brève) et surtout sur la modélisation de l'adsorption dynamique utilisant plusieurs modèles (physiques, empiriques et computationnelles (cognitifs)).
- Le quatrième chapitre : est consacré d'une part d'effectuer une modélisation du procédé d'adsorption dynamique d'un système simple d'adsorbant /adsorbat en développant un réseau de neurone artificiel. La précision des réseaux neuronaux obtenus est testée par la suite en effectuant une interpolation, une extrapolation et une prédiction. De l'autre part de prédire la dynamique d'adsorption de deux systèmes complexes contenant plusieurs sous-systèmes adsorbant-adsorbat dont les points expérimentaux ont été obtenus à partir de la littérature et sous des conditions opératoires différentes utilisant le réseau de neurone artificiel. La comparaison entre le modèle neuronal optimal obtenu pour le premier système complexe et les modèles mathématiques classiques est effectuée, ainsi que pour le deuxième système complexe le modèle neuronal optimal est comparé avec une méthode d'analyse de régression linéaire multiple (MLR).
- Le cinquième chapitre : dans ce chapitre tous les résultats ont été présentés et discutés afin de déterminer le modèle approprié et capable de décrire de façon précise le phénomène d'adsorption dynamique.

Enfin, la thèse se termine par une conclusion générale en résumant l'essentiel de notre travail avec des perspectives qui peuvent être envisagées dans le futur.

Chapitre I :

GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.1. Introduction

Le grand problème rencontré dans les différentes industries est le traitement d'une grande quantité d'eaux usées contenant des composés toxiques, qui sont couramment utilisés par certaines installations industrielles. Ces effluents contiennent un ensemble de contaminants : les acides, les bases, les solides dissous, les colorants, dont généralement leur demande chimique en oxygène est élevée [8]. Ils ont un impact néfaste sur l'atmosphère et peuvent être mortelle pour la vie aquatique, pour cela il faut les traiter avant d'être rejetés dans la nature.

L'adsorption est l'une des techniques les plus fiables pour l'enlèvement des substances toxiques [9]. Elle est très utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans différents domaines à cause de sa facilité d'emploi, son efficacité et son faible cout. En 1881, le terme d'adsorption a été proposé la première fois par Kayser afin de différencier entre la condensation et l'adsorption du gaz [10].

I.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). C'est un phénomène de surface par lequel les molécules d'un effluent dites adsorbats se piègent sur une surface solide dite adsorbant [11]. Les facteurs responsables sur l'adsorption d'une molécule à la surface d'un solide sont les d'interactions de type Van der Waals [12]. L'adsorption aura lieu lorsque les forces énergétiques et cinétiques sont suffisantes et permettent de fixer la molécule sur la surface adsorbante. L'adsorption peut être classée en deux types différents selon sa nature : l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

I.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

Provient d'une réaction chimique en libérant une énergie d'interaction comprise entre 40 et 400 KJ/Mol avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Des modifications peuvent être effectuées dans les structures des molécules [13,14].

I.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption)

Des forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion de faible énergie telles que les liaisons de Van der Waals ou électrostatiques auront lieu agissant entre les particules. Ce type ne provoque pas des modifications structurales des molécules. Ce processus est réversible et stable à des températures inferieur à 150C° [13,14].

La différenciation entre les deux types d'adsorption est possible en utilisant plusieurs critères résumés dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [15]

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.3. Mécanismes d'adsorption

Il se trouve de nombreux mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, on peut citer [16] :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogènes.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.

Un matériau (adsorbant) est représenté sur la figure (I.1) avec les différents domaines dans lesquels les molécules organiques ou inorganiques peuvent être trouvées et qui sont capables de rentrer en interaction avec le solide.

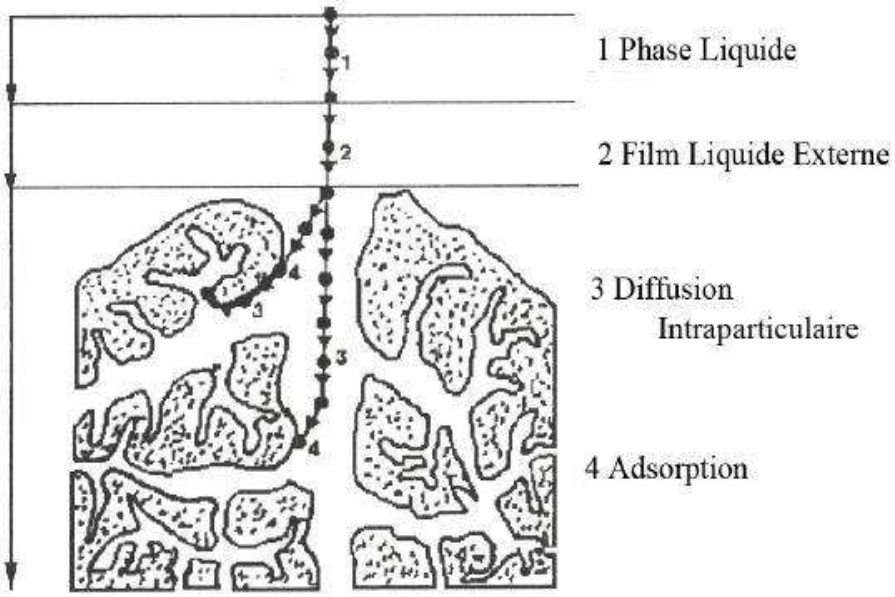


Figure I.1: Etapes d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux [16].

L'adsorption se produit essentiellement en quatre étapes suivantes:

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers la phase localisée au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. migration extragranulaire de la matière (transport du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée fixée.

I.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption est influencé par plusieurs paramètres sont :

I.4.1. La surface spécifique

La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique, l'adsorption d'un soluté augmente avec l'augmentation de la surface [17]. La surface spécifique est inversement proportionnelle à la taille des particules, de ce faite l'adsorption augmente avec la diminution du diamètre des particules d'adsorbant [18].

I.4.2. Le pH

Le pH à un effet sur l'adsorption, généralement la capacité d'adsorption est élevée dans des milieux acides dont le pH est faible [19].

I.4.3. La nature d'adsorbat

La solubilité est parmi les caractéristiques physicochimiques de l'adsorbat, selon la règle de Lundenuis: ''moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée'' [20]. Lorsque la solubilité est élevée veut dire qu'il y a une formation forment d'une liaison forte entre le soluté et le solvant ce qui nécessite une énergie afin de rompre les interactions entre le soluté et le solvant et par conséquent le degré d'adsorption prévu sera faible [21].

I.4.4. La porosité

C'est une grandeur physique qui conditionne l'écoulement d'un substrat, liée au l'ordonnément de la taille des pores et présente la structure interne des adsorbants microporeux [22].

I.4.5. La température

L'adsorption est inversement proportionnelle à la température, cela veut dire que l'élévation de cette dernière favorise une désorption. Le processus d'adsorption est un processus exothermique. [23,24].

I.4.6. La concentration du polluant

L'augmentation de la concentration du polluant en solutions influe de façon directe sur l'adsorption [23].

I.4.7. La vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation influe sur la vitesse d'adsorption. Lorsque ce paramètre augmente, la vitesse d'adsorption croît [25].

I.4.7. Le rapport solide-liquide

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la masse du solide, c'est-à-dire à la surface totale de contact solide-liquide, encore à la surface externe des grains [25].

I.5. Différents types d'adsorbants

Les adsorbants qui ont une surface spécifique importante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. A l'échelle industriel les adsorbants possèdent des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2 /g, et qui peuvent atteindre parfois quelques milliers de m^2 /g. Les adsorbants les plus abondants industriellement sont: les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les alumines et les argiles activées [26].

I.5.1. Les zéolithes

Appartiennent à la famille des alumino-silicates cristallises microporeux de formule générale (AlO_2M, $nSiO_2$), ou M est souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe deux types de zéolithes : les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques.

I.5.2. Les gels de silice

Les gels de silice ont obtenus à partir de $Si(OH)_4$ en solution aqueuse, préparé par acidification d'un silicate de sodium. Le gel de silice sous forme des grains est poreux et la taille des grains liée fortement à la méthode de préparation utilisée. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. La forte polarité du gel de silice résulte des groupements (Si-OH) présentant et qui conduisent à des liaisons hydrogènes. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux qui sont très hydrophiles, et les macroporeux, qui différent entre eux par leur taille des pores.

I.5.3. Les alumines activées

Les alumines activées sont des composés amorphes et hydrophiles, préparés par la thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et qui conduit à la formation de Al_2O_3, 0,5 H_2O. Elles ont une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est entourée par des groupements Al-OH, dont l'adsorption est achevée par les liaisons hydrogènes.

I.5.4. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates dont leur formule est similaire à celle des zéolithes, mais de structure cristalline dissemblable. Ces produits naturels ont un intérêt important notamment pour effectuer le séchage.

I.5.5. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont des matériaux constituent principalement de matière carbonée, préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, afin d'aboutir un charbon de bois qui sera oxydé par la suite utilisant la vapeur d'eau pour obtenir une structure microporeuse. Plusieurs qualités de charbons actifs se trouvent, suivant le précurseur et les conditions de traitement, parmi eux il y a des charbons actifs chimiques, parce qu'ils sont actives à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants comme l'acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des organophiles amorphes ne présentent pas une structure régulière et qui se traduit par une distribution continue de taille de pores.

I.6. Isothermes d'adsorption

Les allures d'isothermes montrent la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à l'équilibre d'adsorption pour une température constante. Tous les couples (adsorbant/adsorbât) se comportent de manière déférentes. Les phénomènes d'adsorption sont souvent traités par leur comportement isotherme.

I.6.1. Classifications des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont classé les isothermes d'adsorption en quatre principales classes à solubilité limité [27]. Ces isothermes dépendent fortement au mode de fixation [28].

Cette classification est basée sur certain nombre d'hypothèses [29]:

- Existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté car le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté.
- La quantité adsorbée est inversement proportionnelle au nombre de sites susceptibles de fixer les molécules de soluté à la surface du solide. Elle augmente lorsque le nombre de site diminue.
- L'orientation des molécules à la surface. Les molécules peuvent être adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Les isothermes sont présentées sur la figure (I.2)

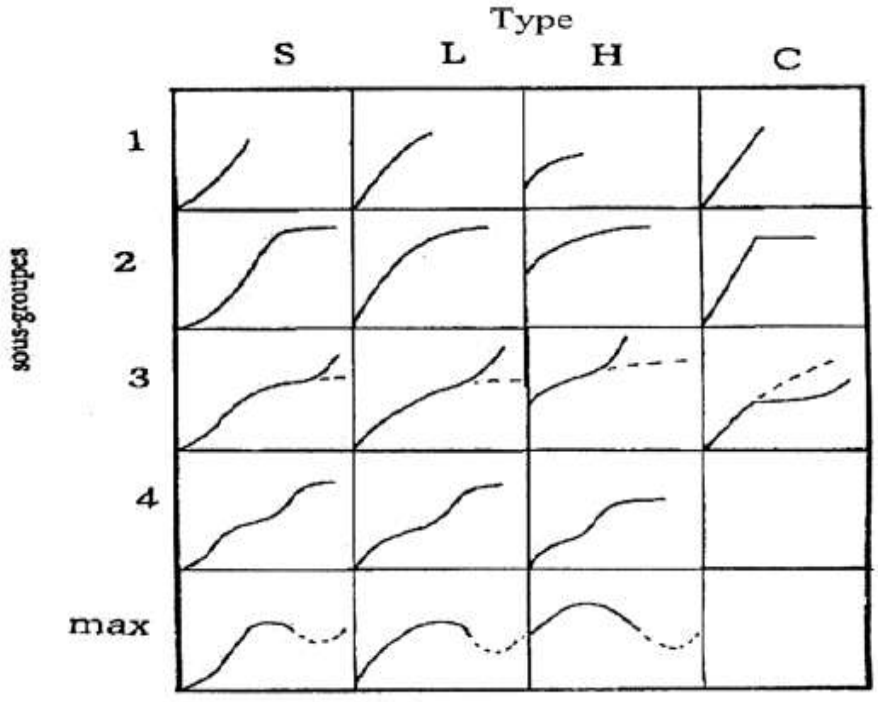


Figure I.2: Classes des isothermes d'après Gilles et Coll [27].

S : Sigmoïde ; **L :** Langmuir ; **H :** Haute affinité ; **C :** partition Constante

I.6.1.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

I.6.1.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

I.6.1.3.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.

I.6.1.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

I.6.2. Différents modèles d'isothermes

L'étude de l'adsorption est générée par plusieurs lois proposées, et de plusieurs modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus adaptée a pour but de mesurer les isothermes d'adsorption qui présentent le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante. Parmi les modèles les plus connus, on peut citer :

I.6.2.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle le plus utilisé est celui de Langmuir [30]. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses :

- le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m) ;
- tous les sites actifs sont identiques ;
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche).

La loi d'action de masse a été appliquée qui permettre d'obtenir la constante thermodynamique d'équilibre K_0 définie par l'équation (I.1).

$$K_0=(a_{\text{complexe}})_{aq}/(a_{\text{sites libres}})_{aq}(a_{\text{soluté}})_{aq} \qquad (I.1)$$

Lorsque les activités ont été remplacées par des concentrations et K_0 par K_L, l'équation devient :

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

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

K_L *:* Constante d'équilibre de Langmuir exprimée en ($l.mg^{-1}$)

θ: Taux de recouvrement.

Les deux formes les plus utilisées pour ce modèle sont Langmiur I et Langmiur II [31] :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L.C_e.q_m}\right) : \text{Langmiur I} \quad (I.4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L.q_m}\right) + \left(\frac{C_e}{q_m}\right) : \text{Langmiur II} \quad (I.5)$$

q_m: la capacité maximale d'adsorption en mg. g^{-1},q_e: la quantité du métal fixée à l'équilibre en mg. g^{-1} , C_e : la concentration résiduelle en solution à l'équilibre en mg. l^{-1}

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (I.6)$$

Si R_L>1 les conditions de l'adsorption sont défavorables

Si R_L<1 les conditions de l'adsorption sont favorables

Si R_L = 0 l'adsorption est irréversible.

I.6.2.2. Isotherme de Freundlich

Sont les modèles les plus simples et les plus rencontrés d'après (Van Bemmelen, 1888 ;Freundlich, 1909) [32]. Cette isotherme s'applique surtout dans le cas de l'adsorption multicouche et il traite la relation entre la quantité adsorbée et la concentration résiduelle du soluté. La relation est donnée par l'équation ci-dessous :

$$q_e = K_F . C_e^{\,n} \quad (I.7)$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de Ce :

$$\text{Log } q_e = \log K_F + n \log C_e \quad \text{(I.8)}$$

L'exploitation des résultats par cette isotherme a pour but de tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e :

$$\text{Log } K_d = \frac{1}{n} \log K_F + \frac{(n-1)}{n} \log q_e \quad \text{(I.9)}$$

K_F est une constante relative à la capacité d'adsorption. C_e est donnée par en mg. l^{-1} ,q_e en mg. g^{-1}, K_F est exprimé par mg $^{(1-n)}$ .l^n. g^{-1}. En accord avec Hasley [33], la relation entre K_F et la capacité maximale d'adsorption (q_m) est :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n} \quad \text{(I.10)}$$

La variable « n » est une constante adimensionnelle indique l'intensité de l'adsorption. Une bonne adsorption est admise pour des faibles valeurs de n comprises entre [0,1- 0,5] [34], tandis que les valeurs de « n » plus élevées révèlent une adsorption modérée ou faible.

I.6.2.3. Isotherme de Temkin

L'hypothèse du modèle annonce que : lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement θ [35]. C'est l'utilisation de la loi de Gibbs pour les adsorbants ayant une surface énergétiquement homogène [36].

Ce modèle est proposé par plusieurs chercheurs pour l'utiliser en phase liquide [37], en traçant q_e ou θ en fonction de Ln Ce.

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln (K_T + C_e) \quad \text{(I.11)}$$

R = 8,314 J. $mol^{-1}.K^{-1}$

T : température absolue (en K)

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (en $J.mol^{-1}$)

K_T : constante de Temkin (en $l.mg^{-1}$)

Le tracé de q_e en fonction de ln C_e, permet de déterminer :

$$B_T = \frac{q_m RT}{\Delta Q} \quad \text{(I.12)}$$

I.6.2.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le remplissage du volume des micropores est basé sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores [38]. L'isotherme de Dubinin- Radushkevich est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta\varepsilon^2) \quad \text{(I.13)}$$

q_{mDR} : capacité maximale d'adsorption dans les micropores

β: constante liée à l'énergie d'adsorption par :

$$E = \frac{1}{(\beta)^{0.5}} \quad \text{(I.14)}$$

ε : potentiel de polanyi donné par la relation suivante:

$$\varepsilon = RT\left(\frac{C_S}{C_e}\right) \quad \text{(I.15)}$$

Cs : solubilité du soluté.

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient :

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \left(ln\left(\frac{C_S}{C_e}\right)^2\right) \quad \text{(I.16)}$$

Si on trace le ln q_e en fonction de $\left(\frac{C_S}{C_e}\right)^2$, cela permet d'obtenir q_{mDR} et *E*.

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expriment pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Mais, l'énergie moyenne d'adsorption (*E*) calculée en utilisant l'isotherme de D–R donne les informations nécessaires au sujet de ces propriétés [39].

- E<8 kJ mol^{-1}: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- E est entre 8 et 16 kJ mol^{-1} : l'échange ionique est le facteur dominant.
- E>16 kJ mol^{-1}: la sorption est dominée par diffusion intra particule [40].

I.6.2.5. Isotherme de Toth

Dans la littérature, Srivasttava et al. [41] ; par Hamdaoui et Naffrechoux [42] ont cité ce modèle. Il est élaboré pour étudier l'adsorption en phase gazeuse [43] à partir de l'isotherme de Langmuir. Le modèle fournit un intérêt car la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. Le modèle est adaptive au modèle de Langmuir et au modèle empirique de Redlich–Petersonen phase liquide. La relation de ce modèle est donnée comme suit :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{[1+(K_L C_e)^n]^{1/n}} \quad \text{(I.17)}$$

I.6.2.6. Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura

La relation de l'isotherme d'adsorption du Harkin-Jura est exprimée comme suivant [44] :

$$q_e = \left(\frac{A}{B+\log C_e}\right)^{1/2} \quad \text{(I.18)}$$

Où A et B représentent les paramètres d'isotherme. La linéarisation de ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A}\log C_e \quad \text{(I.19)}$$

I.6.2.7. Isotherme de Halsey

L'isotherme d'adsorption de Halsey peut être donnée par la formule suivante [45] :

$$q_e = \exp\left(\frac{lnK_H - ln\, C_e}{n}\right) \quad \text{(I.20)}$$

Où K_H= est la constante du Halsey, n : exposant ;

L'équation de linéarisation de ce modèle est donnée comme suit :

$$\ln q_e = \frac{1}{n}\ln K - \frac{1}{n}\ln C_e \quad \text{(I.21)}$$

I.7. Modèles cinétique de l'adsorption

I.7.1. Modèle de pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

L'équation de la vitesse de premier ordre a été présentée par Lagergren en 1898 afin de décrire le processus cinétique de l'adsorption en phase solide liquide [46].

Le modèle représente la relation proportionnelle entre le taux d'adsorption et la capacité d'adsorption. La relation peut être donnée par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \qquad (I.22)$$

Où : k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (1/min);

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation (I.22) pour les conditions aux limites :q_t= 0 à t = 0 et q_t= q_t à t = t, l'équation devient [47] :

$$\text{Ln } (q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K1}{2.303} t \qquad (I.23)$$

I.7.2. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle est proposé par Ho en 1995 pour décrire l'adsorption d'ions métalliques divalents sur la tourbe [48]. Le modèle montre que la vitesse de réaction dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre s'écrite comme suit [42] :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \qquad (I.24)$$

Où *:*

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre

En appliquant les conditions aux limites, q_t= 0 à t =0 et q_t = q_t à t = t, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2.} + \frac{Ce}{qe} t \qquad (I.25)$$

I.7.3. Modèles basés sur la diffusion intra particule

I.7.3.1. Modèle de la diffusion intra particule

Le procédé d'adsorption de soluté pour un mélange solide-liquide est généralement caractérisé soit par un transfert de masse externe (diffusion à la couche limite), ou une diffusion intra-particule ou les deux.

Le mécanisme d'adsorption chimique implique la réaction entre les groupes fonctionnels de surface des adsorbeurs et les adsorbats. Il se forme des complexes inorgano-métalliques, organométalliques ou des réactions d'échange de cations dues à la grande capacité cationique des adsorbants.

Le taux global d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente qui serait soit la diffusion du film soit la diffusion dans les pores soit la combinaison de ses deux diffusions [49].

Weber et Morris ont proposé le modèle de diffusion intra-particulaire (transfert de masse interne), permet d'examiner l'existence de la diffusion intra-particulaire. Le modèle est donné par la relation suivante [50]:

$$Q_t = K_d\, t^{1/2} \tag{I.26}$$

Avec K_d est la constante de la diffusion intra-particulaire en mg. g^{-1} $temps^{-1/2}$.

Pour déterminer la nature du modèle de la diffusion intra-particule (film ou pore) les cinétiques d'adsorption d'un soluté dans un adsorbant de géométrie sphérique sont racées et modélisées par les expressions des coefficients des pores ou de film données par Crank [51].

Les équations utilisées afin de calculer les coefficients de diffusion intra-particule sont écrites sous la forme suivante :

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\mathrm{D_p}\pi^2}{\mathrm{a}^2}\,\mathrm{t}\right) \tag{I.27}$$

$$\frac{q_t}{q_e} = 6 - \left(\frac{\mathrm{D_f}}{\pi \mathrm{a}^2}\right)^{1/2} t^{1/2} \tag{I.28}$$

Avec :

D_p : coefficient de diffusion de pore en $cm^2\, s^{-1}$.

D_f : coefficient de diffusion du film en $cm^2\, s^{-1}$.

q_t : quantité du polluant adsorbée à l'instant t en mg g^{-1}.

q_e : quantité du polluant adsorbée à l'équilibre en mg g^{-1}.

a : diamètre de la particule sphérique en cm.

I.8. Adsorption dynamique ou adsorption en lit fixe (sur colonne)

I.8.1. Généralités

Les courbes de percées sont présentées en terme de concentration normalisée en fonction du temps ou de volume d'effluent (V_{eff}) pour une hauteur de lit donnée. La concentration normalisée est définie comme étant le rapport de concentration du soluté dans l'effluent à la concentration du soluté initiale (C_t/C_0).Les temps de rupture « t_r » et de saturation « t_s » correspondant à des concentrations de sortie égale à 0.02 C_0 et 0.9 C_0 respectivement et qu'ils ont déterminé généralement pour évaluer la performance d'adsorption du lit d'adsorbant sous des conditions opératoires différentes [52]. La figure I.3 représente une courbe de perçage pour un lit fixe.

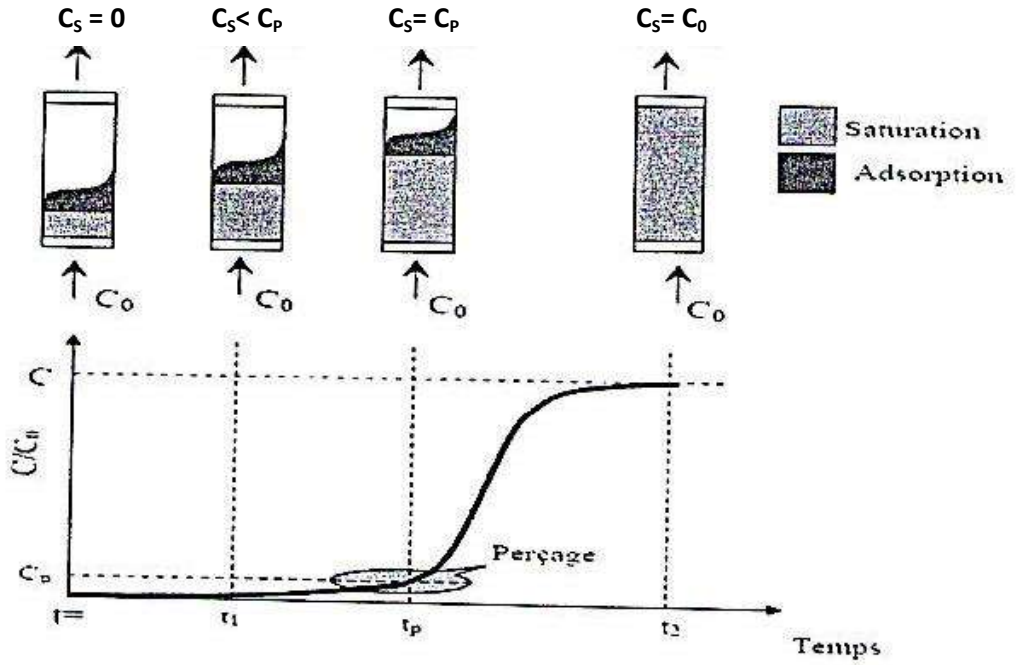


Figure I.3 : Courbe de percée pour un lit fixe, C_0 : concentration initiale, C_p : concentration maximale de sortie tolérée, C_s : concentration en sortie du lit fixe [52].

Des relations de transfert entre la phase mobile et la phase stationnaire ont été utilisées afin de décrire l'adsorption du soluté en phase liquide qui circule à travers un lit d'adsorbant. Dans ce cas-là le profil de la concentration dans les deux phases doit être connu en fonction du temps et de l'espace. Un calcul mathématique permet d'écrire sous forme d'équations les différentes étapes se déroulant lors du processus. Trois approches sont possibles.

I.8.1.1. Méthode stochastique

Le phénomène qui se passe dans la colonne d'adsorption est considéré comme aléatoire. L'évolution de la concentration dans les deux phases ne suit aucune règle définie, et l'étude doit donc faire l'objet d'une analyse statistique [53].

I.8.1.2. Méthode mathématique

Cette méthode prend en considération tous les paramètres intervenants dans le processus d'adsorption. Elle consiste en une description mathématique spatiale et temporelle de la distribution de l'adsorbant entre les deux phases. Elle est avantageuse pour deux raisons :

1 : Elle permet une description complète du mécanisme d'adsorption.

2 : Les relations mathématiques une fois établies, l'influence des divers paramètres peut être prédite.

Mais tenir compte de tous les facteurs intervenants dans le processus est un travail difficile et fastidieux, de plus, la résolution des équations globales nécessite toujours des considérations simplificatrices, ce qui fait que les solutions trouvées sont des cas limités [54].

I.8.1.3. Méthode expérimentale

On l'appelle aussi méthode de la zone de transfert de matière (ZTM), c'est cette méthode qui s'approche le plus de la réalité. Ce concept a été développé par Michaels [55] pour l'échange d'ion et plus tard adapté par Lukchis [53] pour l'adsorption.

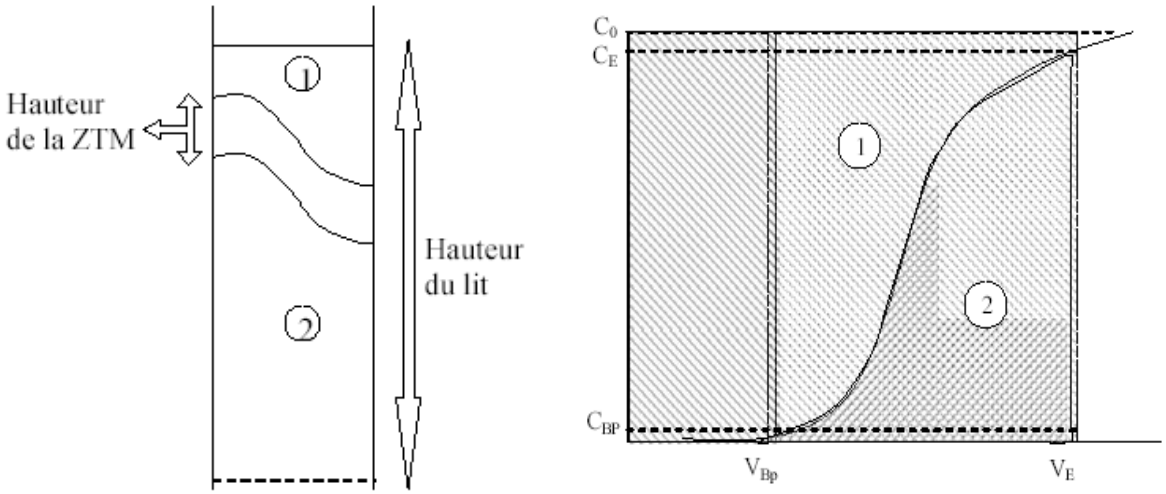
La méthode en elle-même est très simple, efficace et très fiable pour la pratique et permet d'établir des corrélations pour les systèmes d'adsorption [56] .Toutefois, il faut bien fixer les conditions opératoires :

1. un lit uniforme ;
2. un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide ;
3. pas de changement de phase ;
4. une énergie d'adsorption négligeable ;
5. absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

Il a été remarqué que durant le processus d'adsorption, ce n'est tout le filtre qui participe au phénomène de transfert, mais seulement une portion du lit dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 95% de l'échange du soluté entre les deux phases mobile et fixe. Cette portion du lit nommée « zone de transfert de matière »se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation [53].

Le dimmentionnement et l'amélioration des performanses des colonnes d'adsorption sur lit fixe sont obtenus par lecalcul des parametres optimaux du système. Les trois zones dans le

filtre sont: la zone ou l'adsorbant est saturé,la zone de transfert de masse et une zone ou l'adsorbant est vierge,elles sont présentées sur la figure (I.4) .



Evolution de la *concentration dans la phase solide*

1- Zone saturée

2- Zone vide

1+2- Quantité totale susceptible théoriquement d'être éliminée par ZTM

Evolution de la concentration dans la phase liquide

1- Quantité adsorbée réellement éliminée

2- Quantité non adsorbée à éliminer

Figure I.4 : Evolution de la concentration dans les deux phases [57].

La zone de transfert de masse se déplace saturée en polluant et la concentration du polluant en sortie du filtre est nulle jusqu'à ce que la zone de transfert atteigne la sortie du filtre. A ce moment, la concentration en sortie du filtre C_E augmente jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption. A ce stade l'adsorption est terminée et une nouvelle étape sera commencer c'est l'étape de la régénération de l'adsorbant.

Un grand temps de perçage correspond à une meilleure efficacité du procédé et il est déterminé quand le front du perçage est quasiment vertical [26].

Les paramètres optimaux de design sont : la hauteur de la zone de transfert de matière, la capacité d'adsorption et la vitesse d'adsorption.

I.8.2. Ecoulement dans un lit fixe

Dans le lit d'adsorbant, différents phases peuvent être rencontrées présentant des longueurs caractéristiques différentes. Il existe deux types de colonnes : des colonnes remplies par des

grains monodispersés présentant qu'une seule structure poreuse, et des colonnes remplies par des grains bidispersés présentant deux structures poreuses.

Dans une particule monodispersé (figure I.5), il existe trois phases : la phase extra-granulaire, la phase gazeuse intra-granulaire et la phase adsorbée. A ces trois phases correspondent deux coordonnées spatiales : celle associée au lit ' z', et celle associée au grain 'r_p'.

Dans le cas d'une particule bidispersé (figure I.6), on dénombre ainsi trois phases : la phase extra-granulaire, la phase gazeuse macro-poreuse et la phase adsorbée dans le cristal. Trois coordonnées spatiales correspondent à ces phases : une coordonnée associée au lit 'z', une cordonnée associées au grain 'r_p', et celle associée au cristal micro-poreux 'r_c'.

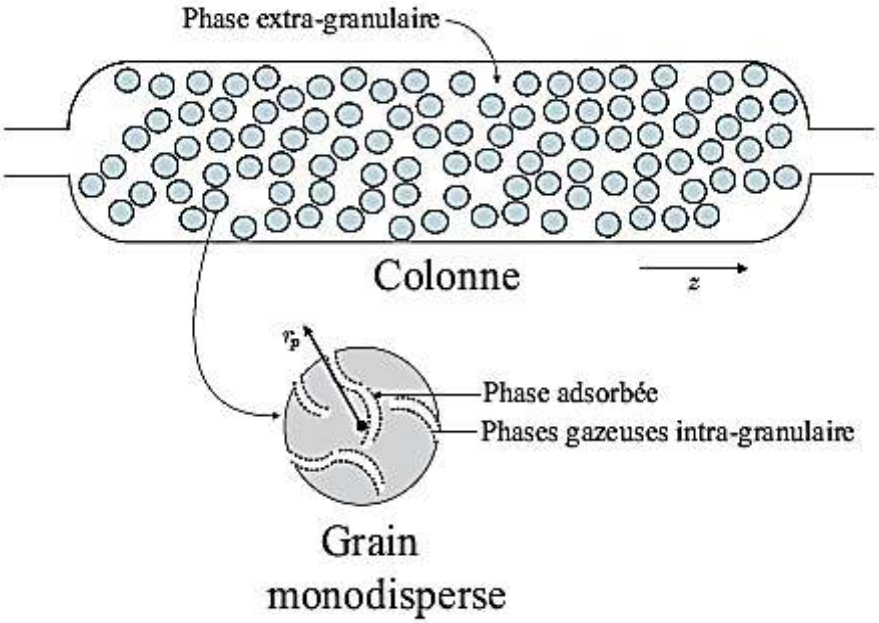


Figure I.5 : Différentes phases existant dans un lit d'adsorbant monodispersé [58].

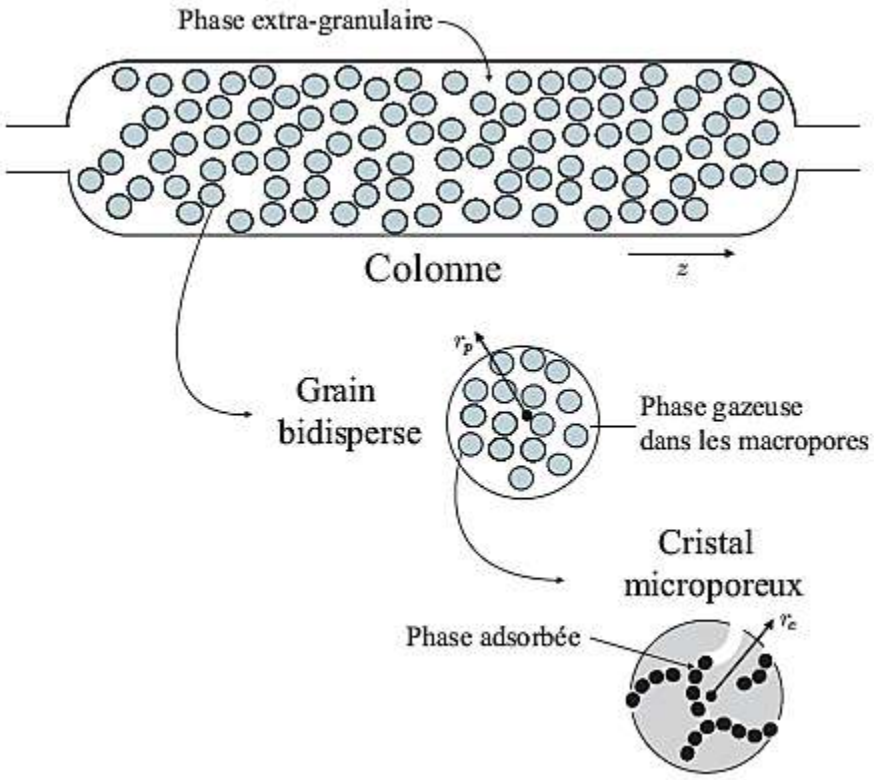


Figure I.6 : Différentes phases existant dans un lit d'adsorbant bidispersé [58].

I.8.2.1. La phase extra-granulaire

Avant d'effectuer un écoulement dans un lit fixe il faut assurer que ce dernier est bien fixe et non fluidisé : le fluide ne doit pas dépasser une certaine vitesse dite une vitesse limite de fluide.

Un phénomène d'attrition peut être entrainé par une vitesse de fluide excessive dans le lit peut dû au mouvement des particules. Pour cela le diamètre du lit doit être choisi de façon que la vitesse du fluide *v* soit inférieure ou égale à 70% de la vitesse minimale de fluidisation v_{mf} [59]. Selon Ruthven, il est préconisé de ne pas dépasser 80% de la vitesse minimale de fluidisation [60]. L'équation de la vitesse limite est donnée par la relation suivante :

$$v_{max} = 0.8 v_{mf} = 6.10^{-4}\, g\, \frac{(2R_p)^2}{\mu}\left(\rho - \rho_f\right) \qquad \text{(I.29)}$$

Avec:

v_{max} : la vitesse interstitielle maximale en m. s^{-1}, v_{mf} : la vitesse interstitielle minimale de fluidisation en m. s^{-1}, g : l'accélération gravitationnelle terrestre (g = 9,81m.s^{-2}), R_p : le rayon moyen des grains en m, μ : la viscosité du fluide en g.cm^{-1}. s^{-1}, ρ : la masse volumique de l'adsorbant en kg. m^{-3}, ρ_f : la masse volumique du fluide en kg. m^{-3}.

I.8.2.1.1. Dispersion axiale

L'écoulement de fluide dans un milieu poreux montre un écart avec le comportement d'un écoulement convectif pur. Cet écart est dû aux effets combinés du mouvement brownien 'diffusion des molécules' et des changements de la vitesse interstitielle obtenus par les obstacles misent en jeux par l'écoulement du fluide. Il s'agit donc du phénomène de dispersion.

Une série de déplacements dus aux effets de la vitesse interstitielle moyenne et des phénomènes aléatoires résulte le déplacement global d'un élément de fluide.

Si chaque déplacement aléatoire est supposé indépendant du précédent, le phénomène de dispersion peut être présenté par une loi de type diffusive. Le modèle d''écoulement piston à dispersion axiale repose sur l'hypothèse que l''écoulement piston convectif et d'une dispersion obéissant à la loi de Fick. La densité de flux axial F_i dans le lit est donnée par la relation suivante :

$$F_i = v c_i - D_{ax,i} c_t \frac{\partial x_i}{\partial z} \qquad \text{(I.30)}$$

Avec : v : est la vitesse interstitielle du fluide [m. s^{-1}], c_i : la concentration du constituant *i* en phase fluide[mol. m^{-3}], c_t : la concentration totale de la phase fluide[mol. m^{-3}] , x_i : la fraction molaire du constituant *i* en phase fluide, $D_{ax,i}$: le coefficient effectif de dispersion axiale [m^2. s^{-1}].

Le flux dispersif est exprimé en fonction du gradient de fraction molaire et le phénomène de dispersion radiale dans un lit fixe est considéré négligeable. [61]

I.8.2.2. Phase intra-granulaire : hypothèse d'équilibre local

La description rigoureuse de ces phénomènes conduit à une multiplication des coordonnées spatiales : une coordonnée pour le lit, une autre pour le grain et une troisième pour le cristal, et entraine des temps de résolution élevés.

L'hypothèse permettant de simplification maximale du modèle repose sur la supposition que les résistances au transfert de matière sont négligeables.

Un modèle basé essentiellement sur la théorie d'équilibre pour l'adsorption de traces est développé par Shendalman et Mitchell [62]. Ils ont supposé un écoulement de type piston pur et des lois d'équilibre linéaires.

Afin d'inclure l'adsorption du gaz vecteur Chan et al, ont étendu ce modèle reposant sur la supposition que les espèces les plus adsorbées sont présentes sous forme de traces

[63].Plusieurs améliorations ont été apportées par la suite, mais le modèle reste applicable seulement pour les séparations de type thermodynamique. Le modèle peut être écrit comme suit :

$$\begin{cases} \varepsilon_p a_s^p N_i^{grain} = (1-\varepsilon_p)\dfrac{\partial q_t}{\partial t} \\ q_i = f_i\,(C_{1,\ldots,} C_{n_c}) \end{cases} \quad \text{(I.31)}$$

Avec:

ε_p : Macro-porosité du grain, a_s^p: surface spécifique moyenne des grains d'adsorbant en m^{-1}, N_i^{grain} : densité de flux molaire du constituant *i* échangée entre la phase extra-granulaire et les phases intra-particulaires en mol. m^{-2}. s^{-1}, q_i: concentration en constituant i en phase adsorbée en mol. m^{-3} ,f_i étant la fonction donnant l'isotherme d'´equilibre d'adsorption du constituant *i*.

I.8.2.3. Déplacement de matière entre les phases extra et intra-granulaires : modèle du film

Dans le modèle du film, la résistance au transfert de matière est concentrée dans un film de faible épaisseur, adjacent à la surface des particules, et le seul phénomène qui aura lieu est le phénomène de la diffusion.

Le modèle exprimé repose sur les hypothèses suivantes [64] :

- Le bilan de matière est déterminé en régime permanent,
- Des hypothèses sur les flux de matière annoncent que soit le flux total est nul (seulement le phénomène de diffusion qui existe), soit le constituant diffuse à travers un film immobile constitué de molécules de constituant B, soit les rapports des flux des différents constituants sont connus.

Le modèle le plus connu est celui basé sur un flux total nul. Dans le cas d'un mélange binaire A/B :

$$N_A = -N_B = c_t k^f \left(x_a^0 - x_a^\delta\right) \quad \text{(I.32)}$$

Avec :

N_i : la densité de flux molaire du constituant *i*, c_t : la concentration totale dans le film (mol. m^{-3}), k^f: le coefficient de transfert de matière en ($m\ s^{-1}$), x_a^0 et x_a^δ : les fractions molaires du constituant A de part et d'autre du film.

Le nombre adimensionnel caractéristique du transfert de matière dans le film est le nombre de Sherwood *Sh* exprimé par la relation suivante :

$$Sh = \frac{2k^f R_p}{D^m} \quad \text{(I.33)}$$

Avec *:* R_p : rayon moyen des particules (m) : D^m : diffusivité moléculaire ($m^2.s^{-1}$).
Afin d'exprimer le nombre de Sherwood *Sh,* plusieurs corrélations ont été proposées en fonction du nombre de Reynolds particulaire *Re* et de Schmidt *Sc*. Pour les faibles valeurs de Reynolds, le nombre de Sherwood *Sh* est donné par la relation suivante [65] :

$$3< Re <10^4 Sh = 2+1.1Sc^{1/3} Re^{0.6} \quad \text{(I.34)}$$

I.8.3.Capacité fractionnaire (F)

Elle détermine l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Notée F elle est définie comme étant la quantité qui participe réellement au phénomène d'adsorption par rapport à la quantité totale d'adsorbant. Elle peut être également définie comme étant la quantité d'adsorbat réellement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la zone de transfert de matière [57]. Elle est calculée graphiquement par le rapport :

$$F= \frac{A_z}{A_{max}} = \frac{\int_{VBP}^{VE}(C_0-C_t)dv}{C_0(V_E-V_{BP})} \quad \text{(I.35)}$$

Où A_{max} : représente la quantité maximale d'adsorbat qui peut être éliminée par le filtre à l'intérieur de la zone de transfert de la matière.

A_z : est la quantité réellement éliminée à l'intérieur de la zone de transfert de matière.

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

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

I.8.4. Hauteur de la zone de transfert de matière (Hz)

C'est dans cette portion du lit que pratiquement se déroule la majeure partie du phénomène. Elle détermine la vitesse d'élimination de l'adsorbat par l'adsorbant. C'est un paramètre effectif de quantification des vitesses globales d'échange [57]. Elle se calcule comme suit :

$$H_z = U_Z t_Z \quad (I.36)$$

Uz est la vitesse de déplacement de la ZTM

$$t_z = t_E - t_{BP} \quad (I.37)$$

Le temps requis par la ZTM, pour s'établir au sommet de la colonne, t_z peut être déterminé expérimentalement, la seule inconnue est U_z.

A part sa période de formation, la ZTM, se déplace le long de la colonne avec une vitesse. D'autre part, le temps nécessaire à la ZTM pour se déplacer le long du lit d'adsorbant est calculé comme suit:

$$t_E - t_f = U \quad (I.38)$$

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

$$U_z = \frac{H_z}{t_z} = U = \frac{H_b}{t_E - t_f} \quad (I.39)$$

La seule inconnue est le temps de formation de la ZTM, cependant il peut être estimé de la manière suivante [57]:

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

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

$$t_f = (1-F)t_z = (1-F)(t_E - t_{BP}) \quad (I.40)$$

Et :

$$H_z = \frac{H_b t_z}{t_E - t_f} = \frac{H_b (t_E - t_{BP})}{t_{BP} + F(t_E - t_{BP})} \quad (I.41)$$

Finalement en sachant que t = V/Q :

$$H_z = \frac{H_b(V_E - V_{BP})}{V_{BP} + F(V_E - V_{BP})} \quad (I.42)$$

I.8.5. Vitesse de déplacement de la ZTM

C'est une mesure de la nature d'équilibre du processus d'adsorption dans des conditions continues d'écoulement.

Elle mesure la vitesse de saturation du lit. Elle est directement liée à la hauteur de la ZTM. Elle est calculée par la relation suivante [57]:

$$U_z = \frac{H_b}{t_Z} = \frac{H_b Q}{V_{BP} + F(V_E - V_{BP})} \quad (I.43)$$

Le dimensionnement d'une colonne d'adsorption, peut se faire en calculant ces trois paramètres caractérisant la zone de transfert de matière.

I.8.6. Volume totale traité

Volume totale traité (V_{eff}) correspond au volume total d'effluent traité. Il est proportionnel au débit volumique (Q) et donné par la relation suivante [66] :

$$V_{eff} = Q t_{total} \quad (I.44)$$

I.8.7. Quantité totale retenue

La Quantité totale retenue ($\boldsymbol{q_{totale}}$) correspond à la quantité totale retenue dans la colonne pour un débit volumique (Q), une concentration de l'adsorbat initiale (C_0) et à l'instant t et une hauteur de lit donnée. Elle peut être estimée à partir de la relation suivante [66]:

$$q_{totale} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_0 - C) dt \quad (I.45)$$

I.8.8. Masse totale passée

La masse totale($\boldsymbol{m_{totale}}$) passée dans la colonne, est déterminée par l'équation suivante :

$$m_{totale} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (I.46)$$

I.8.9. Pourcentage total d'élimination

Le pourcentage total d'élimination R **(**%)peut être déterminé par la relation donnée somme suit :

$$\text{R }(\%) = \frac{q_{totale}}{m_{totale}} 100 \quad \text{(I.47)}$$

Les études de l'équilibre sur l'adsorption permettent d'avoir des informations générales sur la capacité d'adsorption du système sous des conditions opératoires différentes.

La quantité d'adsorbat retenu à l'équilibre (q_e) est définie par la quantité totale retenue sur la masse d'adsorbant. Cette quantité est donnée par l'équation suivante [66] :

$$q_e = \frac{q_{totale}}{m} \quad \text{(I.48)}$$

La concentration à l'équilibre est définie par la relation suivante :

$$C_e = \frac{m_{totale} - q_{totale}}{V_{eff}} 100 \quad \text{(I.49)}$$

I.8.10. Modèles mathématiques relatives à l'adsorption dynamique

Plusieurs modèles mathématiques relatives à l'adsorption dynamique a pour but d'ajuster les courbes de percées qui peuvent être obtenues lorsque l'adsorption sur colonne en lit fixe à lieu. Ce phénomène dépend de plusieurs paramètres opératoires. Ces modèles mathématiques sont :

I.8.10.1. Modèle de Clark

La simulation des courbes de percée ont été définies par Clark. Ce modèle utilise le concept de transfert de masse et la relation de Freundlich pour ce qui est paramètres d'équilibre selon l'équation suivante [67] :

$$\frac{C_e}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A \exp(-rt)}\right)^{1/n-1} \quad \text{(I.50)}$$

Où :

1/n : paramètre de Freundlich.

A et r : paramètres d'équation du modèle de Clark.

I.8.10.2. Modèle de Thomas

En 1944, thomas a développé ce modèle mathématique pour décrire l'adsorption à travers une colonne en lit fixe. Ce modèle est le plus cité dans la littérature. Le modèle est basé sur la supposition que l'écoulement est du type piston sans dispersion axiale dans le lit, et il suppose ainsi que l'adsorption suit afin décrire l'adsorption des composés organiques, inorganiques et métaux lourds [66, 68]. L'équation de ce modèle est la suivante :

$$\ln\left[\frac{C_0}{C}-1\right]=\frac{K_{Th}q_0m}{Q}-K_{Th}C_0t \qquad (I.51)$$

Avec :

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

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

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

k_{Th} : Constante de Thomas (l . mg^{-1}. h^{-1}).

q_0: Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse (mg. g^{-1}).

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

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

I.8.10.3. Modèle BDST (Bed Depth Service Time)

Le modèle BDST est un modèle simple qui relie le temps de percée à la hauteur de la colonne en termes des concentrations opératoires et des paramètres d'adsorption. L'équation est donnée par la relation suivante [69] :

$$t=\frac{N_0H}{C_0V}-\frac{1}{K_aC_0}\ln\left[\frac{C_0}{C}-1\right] \qquad (I.52)$$

Avec :

C : Concentration en ion métallique en sortie de la colonne (mg. l^{-1}).

N_0 : Capacité d'adsorption en (mg. l^{-1}).

V : Vitesse linéaire (cm. h^{-1}).

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

t : Temps de percée (h).

H : Hauteur du lit (cm).

C_0 : Concentration initiale de l'ion métallique en solution (mg. l^{-1}).

I.8.10.4. Modèle de Yoon-Nelson

Yoon et Nelson en 1981, ont développé ce modèle pour décrire les courbes de percées de l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur une colonne remplie de charbon. Le modèle n'exige pas des informations sur le type de l'adsorbant et les propriétés physiques du lit d'adsorption [70, 71]. Le modèle est écrit sous la forme suivante :

$$\ln\left[\frac{C}{C_0-C}\right]=K_{YN}.t-\tau K_{Yn} \quad (I.53)$$

Le modèle de Yoon-Nelson n'est qu'une forme modifiée de celui de Thomas. Il est appliqué pour déterminer les valeurs du temps (τ) correspondant à l'adsorption de 50% du polluant.

Avec :

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

C : Concentration en polluant en sortie de la colonne et au temps t (mg. l^{-1}).

K_{YN} : Constante de Yoon-Nelson (min^{-1}).

τ : Temps correspondant à la biosorption de 50% d'adsorbant (min).

I.8.10.5. Modèle de Bohart- Adams

En 1920, Bohart et Adams proposent ce modèle pour décrire l'adsorption du chlore gazeux sur le charbon actif. La supposition de ce modèle annonce que la courbe de percée est symétrique c'est-à-dire que l'équilibre est réalisé sur chaque grain d'adsorbant et que la diminution de la capacité d'adsorption résiduelle du charbon en fonction du temps est proportionnelle à la vitesse de l'adsorption. Le modèle est basé sur l'estimation des paramètres tels que la capacité maximale d'adsorption et le coefficient de transfert de masse. La validité du modèle est limitée aux conditions expérimentales et couramment appliqué pour la première partie de la courbe de percée [72,73]. La forme linéaire de ce modèle est la suivante :

$$\ln\left[\frac{C}{C_0}\right] = K_{BA}C_0t - K_{BA}N_0\frac{H}{U_0} \quad (I.54)$$

N_o et K_{BA} déterminées à partir de la partie linéaire du tracée de ln $\left({}^{C}/_{C_0}\right)$ en fonction du temps.

Où :

C_0 , C : Concentration de l'adsorbat initiale et à la sortie respectivement (mg/l).

H : Hauteur du lit (cm)

U_0 : Vitesse superficielle en (cm/ min)

N_0 : La concentration de saturation (mg/ l)

K_{BA} : Coefficient de transfert de masse (l/mg. min)

I.8.10.6. Modèle de Wang

Un modèle de transfert de masse a été développé par Wang pour décrire la courbe de rupture des solutions contenant des ions Co ou Zn dans le lit fixe [74]. L'équation mathématique du modèle est écrite comme suit :

$$t = t_{1/2} - \frac{1}{k_w} \ln \left[\frac{1}{1-x}\right] \quad \text{(I.55)}$$

Avec : $$X = C/C_0 \quad \text{(I.56)}$$

K_W est la constant de vitesse (min^{-1}), t ½ est le temps correspondant à la biosorption de 50% d'adsorbant (min) et t est le temps de perçage (min).

I.8.10.7. Modèle de Hutchins

En 1973, Hutchins a proposé un modèle basant sur les travaux de Bohart- Adams. Le modèle permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption et d'avoir une estimation de la hauteur critique (H_c) représentant du front d'adsorption [75]. L'équation de ce modèle est écrite comme suit :

$$t_p = aH + b \quad \text{(I.57)}$$

$$a = \frac{N_0}{C_0 U_0} \quad \text{(I.58)}$$

$$b = \frac{1}{K_H C_0} ln\left(\frac{C_0}{C_p} - 1\right) \quad \text{(I.59)}$$

En posant t=0, nous obtenons :

$$H_c = b/a \quad \text{(I.60)}$$

Avec :

t_p : Temps de percée (min)

H : Hauteur du lit (cm)

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

U_0 : Vitesse linéaire (cm/min)

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

C_p : Concentration de percée (mg/l)

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

I.9. Conclusion

Le phénomène d'adsorption est abordé dans ce chapitre comme étant un processus très efficace utilisé dans le traitement des effluents. L'essentiel de notions de bases sur l'adsorption statique ont été présentées. L'adsorption en mode dynamique a été abordé par la suite en présentant tous les notions de bases sur ce processus, les différents approches de l'adsorption sur colonne, les caractéristiques de la colonne d'adsorption pouvant être mesurées lors de l'expérimentation et en fin on a terminé par les différent modèles mathématiques qui décrivent et prédirent les courbes de percées de l'adsorption en lit fixe. La modélisation de l'adsorption utilisant une approche d'intelligence artificielle comme les réseaux de neurones artificiels (RNA) pour la simulation et la prédiction des performances des systèmes est devenue de plus en plus important lors de ces dernières années à cause de leurs robustesses et leurs capacités de traiter les relations complexes non linéaires. Cette méthode d'intelligence est abordée dans le chapitre suivant.

Chapitre II :

RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS

II.1. Introduction

Ce chapitre s'articule sur les réseaux de neurones artificiels comme étant des modèles d'intelligences très utilisés pour prédire le comportement d'un processus donné. Le nom de cette technique d'intelligence est inspiré de neurones du cerveau humain. Ils sont nommés ainsi les réseaux connexionnistes ou réseaux neuromimétiques.

Ces réseaux sont dues aux interactions locales, ils ont très utilisé car ils possèdent trois grandes propriétés : l'apprentissage, la robustesse et le parallélisme. Les réseaux de neurones sont utilisés dans plusieurs domaines de reconnaissance, d'exploration et de synthèse comme la prévision du marché financier, la modélisation et la commande de processus [76]. L'élaboration de la modélisation à plusieurs objectifs [77], elle permette de :

- Simuler un processus, soit par à la détection d'anomalies de fonctionnement, soit par le diagnostique de pannes.
- Faite une synthèse d'une loi de commande.
- Gagner le temps de calculs et de consommation.

Dans ce présent chapitre on va entamer des notions de base sur les réseaux de neurones comme des approximateurs universels de fonctions.

II.2. Les réseaux de neurones artificiels (RNA)

II.2.1. Définition

Il existe plusieurs définitions de réseau de neurone artificiel. Haykin, en 1994 a donné la définition suivante :

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

- La connaissance est acquise au travers d'un processus d'apprentissage.
- Les poids des connections entre les neurones sont utilisés pour mémoriser la connaissance » [78].

II.2.2. Principe du neurone artificiel

Le réseau de neurone artificiel est considéré comme étant un processeur élémentaire. Il reçoit un nombre de variables d'entrées. Chaque entrée possède un poid qui représente la force de la connexion. Chaque neurone est composé d'une sortie, qui se ramifie pour alimenter un nombre variable de neurones [79].

Le neurone effectué trois opérations suivantes :

1. Pondération : il multiple chaque entrée par un paramètre dit poids de connexion.
2. Sommation : il fait la sommation des entrées pondérées.
3. Activation : c'est le passage de cette somme à travers une fonction d'activation.

La valeur obtenue est la sortie prédite par le réseau de neurone et qui sera transmise aux neurones suivants.

II.2.3. Neurones biologiques et artificiels

Dans le cerveau humain l'apprentissage se fait à travers des neurones qui sont connectés par l'axone, les synapses et les dendrites [80].

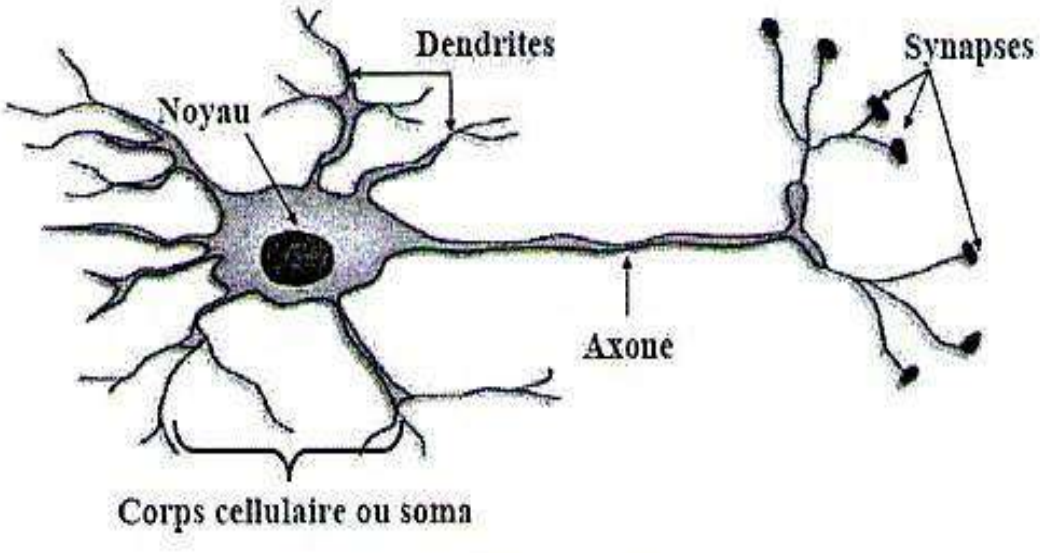


Figure II.1 : Structure d'un neurone biologique [80]

Le neurone biologique est composé d'un corps cellulaire (soma) qui contient le noyau de la cellule nerveuse, dans cet endroit que l'influx nerveux prend naissance, il représente l'état d'activité du neurone et il se ramifie pour les dendrites. Les dendrites sont des ramifications tubulaires courtes qui forment autour du corps cellulaire une espèce d'arborescence. Ce sont les entrées du neurone qui reçoivent l'information venant d'autres neurones. L'information traitée par le neurone après le long de l'axone qui est sous forme d'une fibre longue nerveuse et qui se ramifie à son extrémité représente la sortie du neurone et le support de l'information vers les autres neurones pour être transporter aux autres neurones. La conjonction entre deux neurones est appelée la synapse. Les dendrites reçoivent les signaux venant de l'extérieur et

les transmettre vers le soma ou la connecte, la concentre des informations et la sommation auront lieu. [81, 82].

Le réseau de neurone artificiel (Figure II.2) accueilli des entrées qui sont similaires aux impulsions électrochimiques. Chaque neurone fait une somme pondérée de ses entrées. Le résultat obtenu est analysé et comparé à un seuil. Si ce seuil est dépassé le neurone devient excité.

Les poids représentent les informations contenues dans le cerveau et données aux entrées de chaque neurone. Le système possède une caractérisation de tolérance aux fautes due au grand nombre de neurones. La défectuosité d'un élément n'entraîne pas une perte réelle d'information, néanmoins elle entraine une faible dégradation en qualité dans le système.

La sortie obtenue à partie du calcul de la sommation des entées est pondérée par des coefficients (poids synapses). Le calcul est fait utilisant une fonction non linéaire qui est généralement une fonction sigmoïde ou un échelon [80, 83].

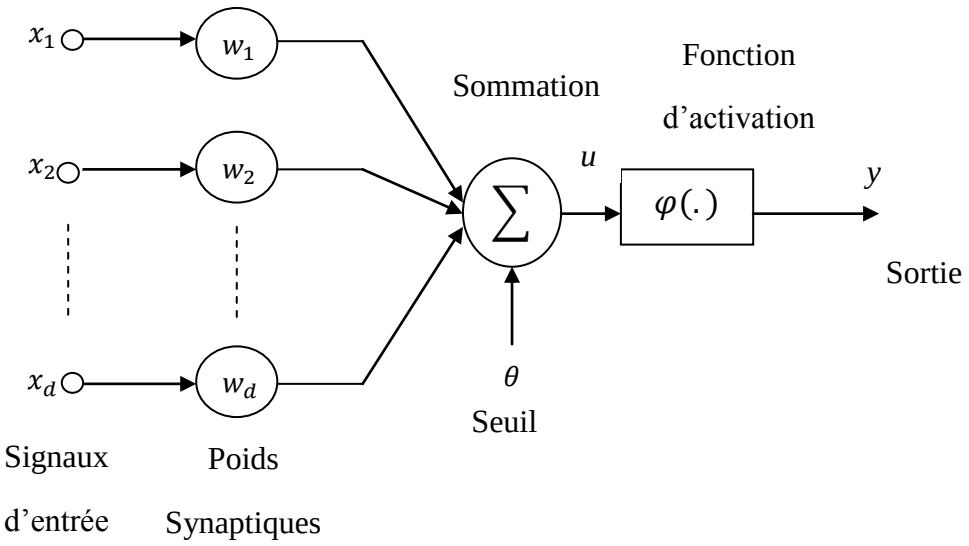


Figure II.2 : Réseau de neurone artificiel [83]

La comparaison entre le neurone artificiel et le neurone biologique est montrée sur la figure (II.3). Chaque élément de neurone artificiel a son inspiration dans le neurone biologique.

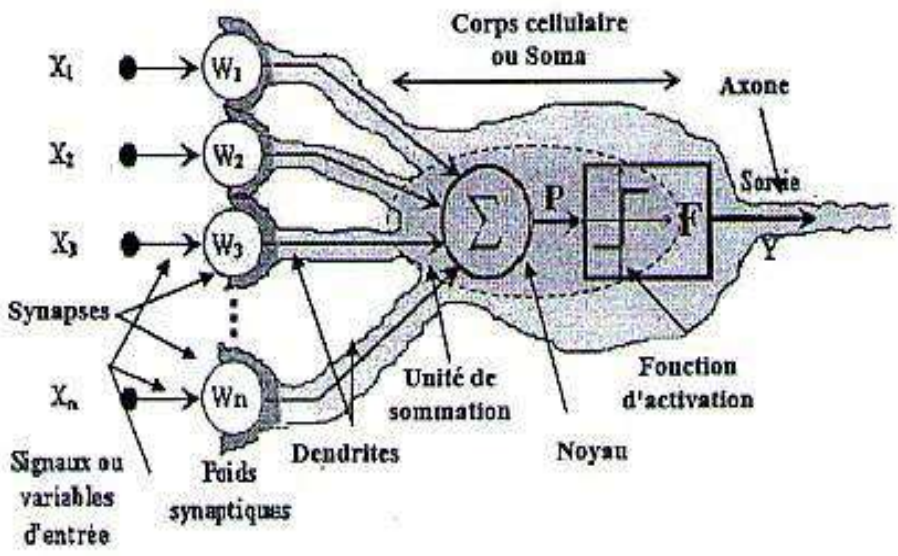


Figure II.3 : Comparaison entre le neurone biologique et artificiel [81]

II.2.4. Connexion entre les neurones

La formation des réseaux de neurone artificiels repose sur des connexions qui auront lieu en liant plusieurs entités. La connexion unidirectionnelle pondérée est considérée la connexion la plus simple [84]. Elle est sous forme d'un arc relie le neurone 1 au neurone 2 par un poids W_{12}

Le shama d'une connexion simple est indiqué sur la figure (II.4).

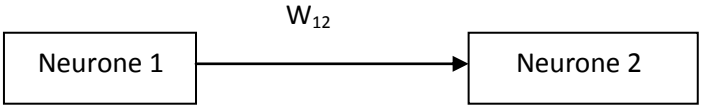


Figure II.4 : Connexion unidirectionnelle entre deux neurones.

II.2.5. Réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches (type feedforward)

Les réseaux de neurones de type feedforward (MLP) ont introduit par Rumelhart en 1986 et, simultanément, sous une appellation voisine, selon Le Cun en1985 [85]. Ils ont très utilisés dans le domaine de la simulation et de prédiction car ils ont la capacité de modéliser les processus non linéaire. La structure de ces réseaux comprend un nombre fixé de neurones ordonnés sous forme de couches. Les neurones sont interconnectés par des poids dont

lesquelles les informations se transmettre d'une couche à l'autre. Ces systèmes reposent sur la rétro-propagation du gradient de l'erreur [86].

Les réseaux de perceptron multicouches constituent de plusieurs couches. La couche d'entrée recueilli des signaux d'entrées (I_{nk}), chaque couche consécutive reçoit des sorties pondérées ($w_i I_{nk}$) de la couche précédente.

Chaque sortie d'une couche est alimentée en avant à la couche qui la succède où elle est traitée. Les sorties de la couche dernière forment les sorties au monde réel. La structure d'un réseau de neurone de type feedforward est montrée sur la figure (II.5), elle est constituée essentiellement d'une couche d'entrée, une ou plusieurs couches cachées et une couche de sortie. Pour ce type, le neurone dans la couche cachée ou dans la couche de sortie joue deux rôles [81] :

- Il additionne le biais aux entrées pondérées de plusieurs connexions et applique ensuite une fonction d'activation à cette somme donnée par l'équation (II.1) (pour le neurone 1de la couche cachée de la figure II.5) [80] :

$$Z_1 = f\left(\sum_{k=1}^{K} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right) \qquad (\text{II.1})$$

- Il propage la valeur résultante par les connexions partantes aux normes de la couche suivante ou elle subit le même processus comme il est donné par l'équation II.2 (par exemple la sortie $z_1$de la couche caché alimentée au neurone 1 de la couche de sortie donnant la sortie Y) [80] .

$$\mathrm{Y} = \mathrm{g}\left(\sum_{s=1}^{S} W_{0(l.s)} Z_1 + b_{2(l)}\right) \qquad (\text{II.2})$$

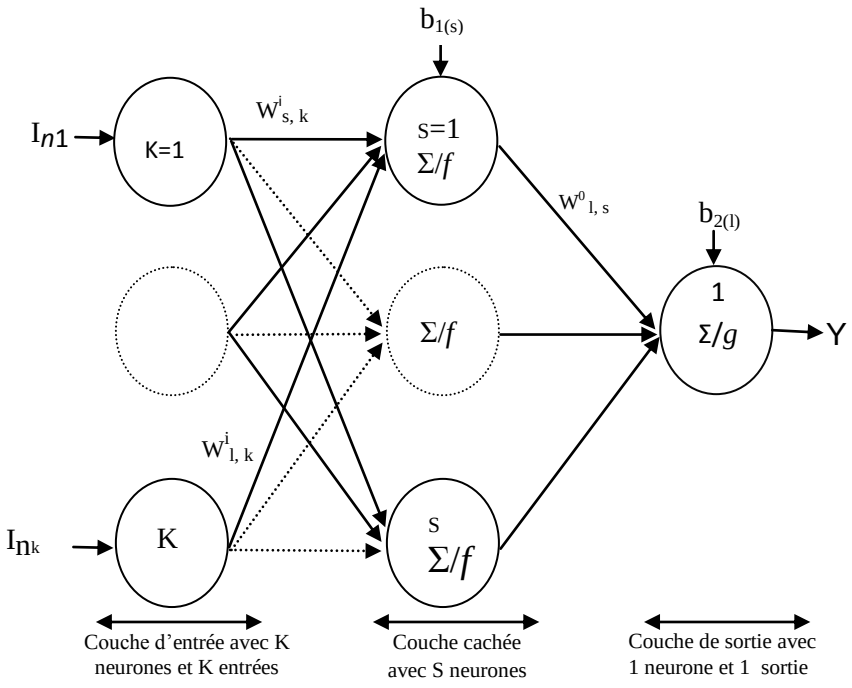


Figure II.5 : Topologie d'un réseau de neurone de type feedforward [6]

Les variables indépendantes et dépendantes fixent le nombre de neurones dans la couche d'entrée et la couche de sortie tandis que le nombre de couche cachée et le nombre de neurones dans chaque couche cachée est donnée par l'opérateur. Une étape d'apprentissage est nécessaire afin de développer un réseau neuronal. Les sorties de la couche de sortie présentent une prédiction des variables dépendantes.

Un algorithme d'apprentissage de rétro propagation du gradient de l'erreur doit être appliqué pour ajuster les poids et les biais de chaque couche après avoir effectué une comparaison itérative des sorties prédites et des sorties expérimentales. Le modèle neuronal optimal obtenu et développé par le réseau a une capacité d'établir la prédiction des données de sortie situant dans le domaine d'apprentissage. En conclusion, la modélisation neuronale a pour objectif de minimiser les erreurs entre les sorties expérimentales et celles prédites par le réseau.

II.2.6. Fonctions d'activations

Les fonctions d'activation calculent la valeur de l'état du neurone qui est transmise aux neurones avals. Il y a plusieurs types de fonctions d'activations sa dépend les contraintes des algorithmes d'apprentissages utilisés. Les fonctions d'activations linéaires facilitent l'apprentissage et réduisent la robustesse, tandis que les fonctions d'activations non linéaires

augmente la robustesse mais la tendance des réseaux à apprendre les fonctions est plus en moins difficile [87].

La plupart des fonctions de transferts sont continues et bornées dans l'intervalle [0, +1] ou [-1, +1]. Les formes possibles pour la fonction de transfert sont [88] :

- Fonction d'activation hyperbolique tangente sigmoïde (tansig):

$$f(x) = \frac{e^{x} - e^{-x}}{e^{x} + e^{-x}} \quad \text{(II.3)}$$

- Fonction d'activation logarithmique sigmoïde (logsig):

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad \text{(II.4)}$$

- Fonction d'activation linéaire (purlin):

$$f(x) = x \quad \text{(II.5)}$$

II.2.7. Choix de la structure du réseau

Les réseaux de neurones de perceptrons multicouches ont les caractéristiques suivantes:

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

La structure de réseaux de neurone artificiel est générée par plusieurs paramètres [80] :

- Nombre de neurone de la couche d'entrée et de sortie.
- La taille ou la dimension de l'échantillon d'apprentissage.
- La quantité de bruit dans les sorties du réseau.
- La complexité de la fonction ou de la classification à faire apprendre au réseau.
- L'architecture du réseau.
- Type de fonction d'activation des neurones cachés.
- L'algorithme d'apprentissage.
- La régularisation.

Il n'y a aucune technique qui permet la détermination de nombre convenable de neurones dans la couche caché sans effectuer l'apprentissage de plusieurs réseaux et sans estimation de l'erreur de généralisation de chaque réseau. Si le nombre de neurones dans la couche cachée est très petit, cela donne des erreurs d'apprentissages et de généralisations élevées due au sous apprentissage. La même chose si le nombre élevé de neurones dans la couche cachée donne une erreur d'apprentissage et de généralisation très élevées à cause du sur apprentissage.

Quelques règles ont été proposées afin de fixer le nombre de neurones cachés :Curry et al, disent qu'il n'y a pas une méthode qui permette de déterminer le nombre adéquat de neurones cachés afin de réaliser les performances [89], Plumb et al, annoncent que la méthode la plus connue pour optimiser les performances d'un RNA est de faire un balayage en varions le nombre de neurones dans la couche cachée et l'architecture ayant une meilleure capacité de généralisation est choisie [90].

II.2.8. Apprentissage des réseaux de neurones

L'apprentissage est une procédure adaptative par laquelle les connexions des neurones sont ajustées face à une source d'information [91, 92]. L'apprentissage est effectué en appliquant un modèle d'algorithme. Les architectures des réseaux neuronaux les plus utilisées sont des architectures à retro propagation avec une ou plusieurs couches cachées avec l'application de l'algorithme d'apprentissage de Levenberg- Marquardt [93].

Il existe plusieurs types d'apprentissages le plus célèbre pour réaliser la prédiction des systèmes est l'apprentissage supervisé. Lorsque les variables d'entrées et de sorties désirées ont alimenté aux réseaux, la structure sera choisie en posant des données aléatoires pour les poids. La sortie expérimentale est comparée par la suite avec celle obtenue par les réseaux de neurones après avoir traité les variables d'entrées. L'ajustement des poids est effectué utilisant les erreurs propagées par le système [21]. Le processus se répète plusieurs fois avec la mise à jour des poids. La figure II.6 montre l'illustration de l'apprentissage supervisé.

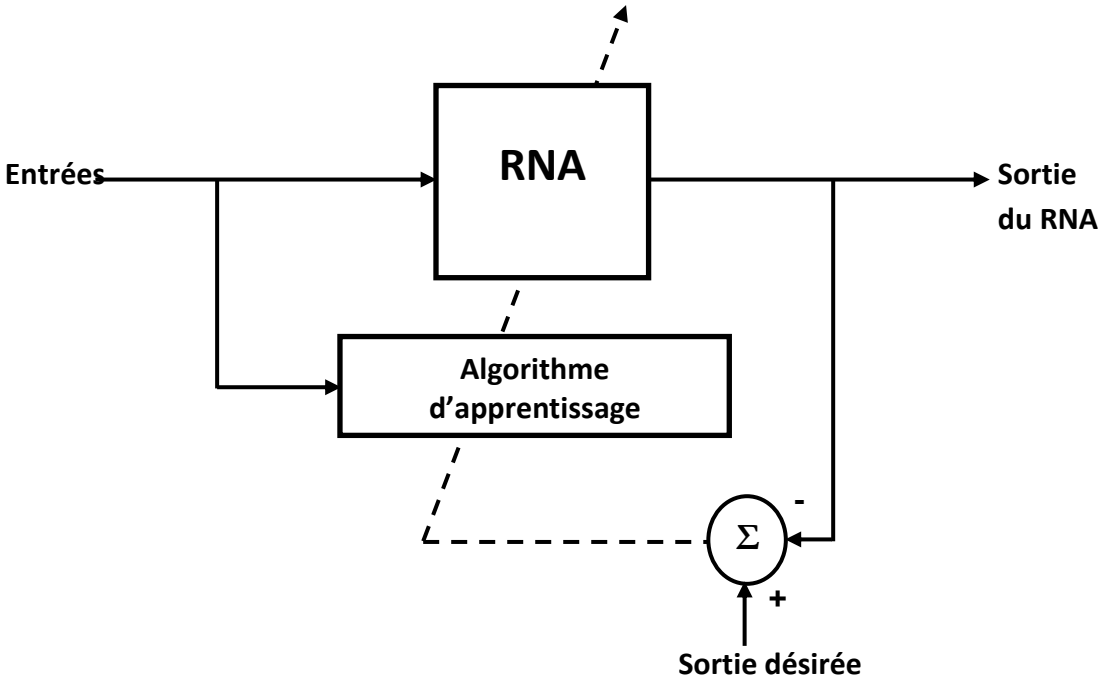


Figure II.6 : Illustration d'apprentissage supervisé.

II.2.9. Algorithme de Levenberg- Marquardt

L'algorithme de Levenberg- Marquardt (trainlm) est un algorithme d'apprentissage le plus rapide pour les réseaux de taille modérée. Il a la caractérisation de réduire la mémoire pour l'utilisation quand l'échantillon d'apprentissage est grand [94].

Cet algorithme est appliqué pour changer les valeurs des poids (w_{ij}) et les biais (b_i) d'un processus adaptif qui minimise les erreurs des sorties. Les relations de bases sont écrites comme suit :

$$w_{ij}(k) = w_{ij}(k-1)-[J^T J+\mu I]^{-1} J^T \varepsilon_i (k-1) \quad \text{(II.6)}$$

$$b_i(k) = b_i(k-1)-[J^T J+\mu I]^{-1} J^T \varepsilon_i (k-1) \quad \text{(II.7)}$$

J: La matrice Jacobéenne.

k : L'itération en cours de l'algorithme d'apprentissage.

ε_i : L'erreur de la sortie du $i^{ème}$ neurone et μ est le coefficient d'apprentissage [95].

Les performances du réseau neuronal ont été mesurées en terme de la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) et le coefficient de corrélation (R^2) dont les expressions sont données par les relations suivantes [96] :

$$\mathrm{REQM} = \sqrt{\frac{1}{p}\sum_{q=1}^{p}\left[(Y)_q^{exp} - (Y)_q^{predit}\right]^2} \tag{II.8}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_q^p\left[(Y)_q^{exp} - (Y)_q^{predit}\right]^2}{\sum_q^p\left[(Y)_q^{exp} - (Y)_n\right]^2} \tag{II.9}$$

Ou, q est le nombre des points des données, $(Y)^{exp}$est la sortie expérimentale et$(Y)^{predit}$est la sortie prédite par le RNA.

II.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons parlé et donné les informations fondamentales sur les réseaux de neurone artificiels en basant sur les réseaux de type feedforward qui sont les plus utilisés pour modéliser les processus dues à leur propriété d'approximation universelle. On a présenté les critères de choix afin d'obtenir une structure optimale d'un réseau. Nous avons parlé aussi sur l'algorithme le plus utilisé qui est l'algorithme de retro propagation Leverberg-Marquardt. Plusieurs travaux ont été effectués sur la modélisation de l'adsorption dynamique notamment par les réseaux de neurones artificiels. L'étude critique dans ce sens va être abordée dans le prochain chapitre.

Chapitre III :

ETAT DE L'ART ET REVUE CRITIQUE DE LA LITTERATURE

III.1. Introduction

L'adsorption a été largement étudiée par les chercheurs scientifiques ces dernières années comme un moyen efficace pour le traitement des déchets industriels. Elle est classée en deux types : statique et dynamique. L'adsorption statique est généralement élaborée pour déterminer la cinétique et les constantes des isothermes mais l'adsorption dynamique est étudiée afin de déterminer les courbes de percées.

Pour comprendre le phénomène d'adsorption dynamique cela nécessite des données expérimentales relatives à ce processus. Néanmoins les expériences sont parfois difficiles de les effectuer à cause de certaines techniques de mesure qui sont couteuses et consomment beaucoup de temps. Ces problèmes conduisent les chercheurs scientifiques d'établir des modèles utilisant les données expérimentales capables de décrire le comportement d'un processus donné et d'éviter les problèmes rencontrés lors de l'expérimentation.

La modélisation de l'adsorption utilisant les réseaux de neurones artificiels (RNA) comme une approche intelligente pour la simulation et la prédiction de performance des systèmes est progressivement de plus en plus populaires au cours des dernières années. Ces réseaux sont plus fiables par rapport aux modèles mathématiques classiques à cause de leur parallélisme élevé, robustesse et leur capacité de traiter les relations complexes entre les paramètres d'entrés et les paramètres de sorties d'un procès.

III.2. Travaux réalisés sur la modélisation de phénomène d'adsorption

III.2.1. Travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption statique

Il existe dans la littérature beaucoup de travaux relatifs à la modélisation du phénomène d'adsorption en mode discontinu, on cite quelques travaux :

- Dans le travail de Khezami, L et Capart, R [97] ont étudié l'adsorption du chrome Cr (VI) sur un charbon activé à la potasse et un charbon activé à l'acide phosphorique.

Ils ont trouvé que le charbon activé à la potasse possède une capacité d'adsorption élevée par rapport au charbon activé à l'acide phosphorique. L'adsorption était maximale à un pH=3 ,une température (T) = 25 °C et une concentration initiale $[Cr]_0$ =200 mg/l. Le taux d'extraction du Cr(VI) était de l'ordre de 99 % avec le charbon activé à la potasse comparativement avec le charbon activé à l'acide phosphorique. Le taux d'élimination était de l'ordre de 94%.

Les isothermes d'adsorption du Cr (VI) ont été étudiées par deux modèles : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich. La cinétique d'adsorption du Cr(VI) suit une loi cinétique d'ordre 2.Ils ont évalués aussi les paramètres thermodynamiques (ΔS, ΔH, ΔG et Ka)

- Song Wang, X et al. [98] ont utilisé cinq adsorbants naturels (Laminaria japonica, p. Yezoensis Ueda, le son de riz, le son de blé et la coque de noix) pour réaliser l'adsorption du cuivre Cu(II).

Pour l'adsorbant 'Laminaria japonica', ils ont trouvé que les essais d'équilibre obéissaient à l'équation de Hill - der Boer pour des concentrations initiales entre 0 et200mg/l. Les isothermes de Langmuir et Freundlich ont été réalisées.

Pour le reste des adsorbants ils ont trouvé aussi que l'équilibre statique est corrélé aux isothermes de Frandlich et Langmuir. La capacité d'adsorption de Langmuir était de l'ordre de 5.04, 10.41, 6.85 et 3.52mg/gà une température (T) de 20°C respectivement pour p. Yezoensis Ueda, le son de riz, le son de blé et la coque de noix. Les paramètres thermodynamiques (ΔS, ΔH, ΔG) ont été aussi calculés. Les essais cinétiques en batch étaient mieux corrélés avec l'équation du pseudo-second ordre dont les coefficients de corrélations R^2 étaient de l'ordre de 0.9816 à 0.9993.

- Radhika, M et Palanivelu, K [99] ont étudié l'élimination par adsorption du parachlorophénol et du 2,4,6-trichlorophénol à partir des solutions aqueuses sur deux charbons actifs : un charbon actif préparé à partir de la coquille de noix de coco et un charbon actif de qualité commerciale. L'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de parachlorophénol et trichlorophénol pour les deux types de charbon actifs a été étudiée .Les valeurs de concentrations initiales étaient de l'ordre de 10, 20, 30, 40,50 et 100 mg/l pour un pH=2, le dosage du charbon de 500 mg /100 ml. L'effet du pH a été étudié pour un temps de contacte de 210 min, une concentration initiale de 50mg/l pour les deux adsorbats et pour une concentration de deux charbons de 500 mg/100 ml. L'effet du dosage de charbon actif commercial et préparé à partir de la coquille de noix de coco a était aussi établi. Les quantités du charbon actif varies de 100 à 1000mg/100ml pour un pH=2, un temps de contacte de 210 min et une concentration initiale de 50mg/ml pour le parachlorophénol et trichlorophénol.

Dans des conditions optimisées, ils ont trouvé que le charbon actif préparé donne des coefficients de corrélations élevés par rapport au charbon actif commercial de l'ordre de 99,9% et 99,8% pour le parachlorophénol et le trichlorophénol respectivement et pour une concentration en solution de 50 mg / l.

L'adsorption a suivi le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre. Les données d'adsorption à l'équilibre ont été analysées par le modèle de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Sips. Ils ont trouvé que les isothermes de Freundlich ont mieux ajusté les données d'adsorption à l'équilibre pour les adsorbats organiques.

- Yetilmezsoy, K et Demiral , S [100] ont développé un réseau de neurone artificiel (RNA) pour prédire l'adsorption de Pb(II) utilisant les coquilles de pistaches d'Antep comme des adsorbants à partir d'une solution aqueuse. Les effets des différents paramètres opératoires comme le pH, la concentration initiale des ions Pb(II), le temps de contacte et la température ont été étudiés. Ils ont déterminé les conditions opératoires optimales correspond à un pH initial de 5.5, une masse d'adsorbant de 1 g, une concentration initiale de Pb (II) de 30 ppm et une température (T) de 30 C° avec un temps de contact de 45 minutes qui était suffisant pour atteindre l'équilibre. Ils ont testé plusieurs algorithmes selon leurs performances. Ils ont trouvé que l'algorithme de Levenberg-Marquardt est le meilleur algorithme. L'erreur quadratique moyenne (MSE) atteindre avec cet algorithme était de l'ordre de 0,00022 avec un coefficient de corrélation satisfaisant égale à 0,936.

III.2.2. Travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption dynamique

Dans la littérature, des nombreux travaux ont été réalisés sur la modélisation du phénomène de l'adsorption dynamique comme étant une méthode de séparation et de purification utilisant différents modèles (physiques, empiriques, computationnelles)

III.2.2.1. Modèles physiques et empiriques

Parmi les travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption dynamique par les modèles physiques et empiriques, on peut citer :

- Le procédé de biosorption des ions nickel (II) par les algues marines *Sargassum filipendula* dans une colonne en lit fixe a été étudié par Borba, C.E et al. [101]. Le processus a été effectué à une température (T)= 30 ° C et un pH= 3. Les courbes de percées expérimentales ont été obtenues pour des débits de l'ordre de 0,002, 0,004, 0,006 et 0,008 l / min correspond respectivement aux concentrations initiales de l'ordre de 2.140 , 2.110 , 2.120 et 2.270 meq/l et aux porosités (ε) de 0.870, 0.875, 0.876 et 0.880 respectivement.

Ils ont développé dans leur travail une nouvelle corrélation pour un coefficient de transfert de masse externe dans un film liquide. Selon les analyses et les simulations effectuées sur le processus, ils ont prouvé que le modèle était robuste et décrit de façon suffisante l'adsorption dynamique ou l'adsorption en lit fixe. Le modèle est donné par la relation suivante :

$$J_D=4.25\ (Re)^{-0.318} \quad \text{(III.1)}$$

Avec :

J_D : facteur de Chilton et Colburn, *Re* : nombre de Reynolds

- ErdemYılmazet, A et al. [102] ont étudié l'élimination du bore trouvant dans des eaux usées en utilisant une résine d'échange d'ion (Amberlite IRA 743). Les différents volumes du lit de la résine de l'ordre de 71.6cm^3, 107.5 cm^3 et 143.2 cm^3 et les différents concentrations initiales de bore du l'ordre de 250mg/l,500 mg/l et 1000 mg/l, ainsi que les débits d'écoulements de 10ml/min,20ml/min et 30ml/min ont été choisis comme des paramètres expérimentaux afin d'établir l'influence de ces paramètres sur la capacité d'adsorption.

Cette dernière a été aussi étudiée à des températures de 283K, 293K, 303K et 313 K. Ils ont montré que la capacité d'adsorption du bore augmente avec l'augmentation de la quantité de résine et avec la diminution de la concentration du bore dans la solution. Ainsi l'enlèvement du bore diminué avec l'augmentation du débit d'écoulement.

Ils ont développé un modèle mathématique qui décrit la fraction du bore adsorbée et la fraction restante dans la solution aqueuse pour étudier la cinétique du procédé. Le modèle est donné par la relation suivante :

$$t=\tau+\frac{1}{k}\ln\left[\frac{P}{1-P}\right] \quad \text{(III.2)}$$

Où :

P : La fraction restante dans la solution aqueuse en traversant le lit de la résine stationnaire,

$P= C/C_0$.τ: temps d'adsorption et *K* est la constante de la vitesse, t : temps de contacte.

- Hamsas, S [10] a étudié l'adsorption en mode statique et dynamique de deux colorants : le bleu palanil et le jaune terazil dispersés sur grignons d'olives transformés en charbon actif.

L'adsorption dynamique a été réalisée pour étudier l'influence du débit d'alimentation et la hauteur du lit de l'adsorbant sur les paramètres de la zone de transfert de masse. (la capacité fractionnaire (F), la vitesse de déplacement (Uz) et la hauteur de la ZTM (Hz)). Les valeurs des débits volumiques choisis pour étudier la quantité adsorbée en fonction du temps étaient de l'ordre de 0.5ml/min,1.5ml/min,2.5ml/min et 5ml/min correspond aux pH=3, une concentration initiale C_0=50mg/l, une hauteur du lit H= 3cm, et une température T=20 C°. Concernant l'influence de la hauteur du lit, les données expérimentales étaient de 3cm,5 cm et 7cm pour un pH=3,C_0=50mg/l, Q=1.5ml/mn et T=20 C°.

- Manole Creanga, C [103] a étudié le procédé séquentiel AD-OX (Adsorption Oxydation) de traitement d'eau par le charbon actif. Ila utilisé des polluants peu biodégradables (phénol et

acide 4-hydroxybenzoïque (4AHB), seuls et en mélange). Les courbes de percées ont été établies pour les conditions opératoires suivantes : un débit volumique Q = 3 l. h^{-1}, une pression atmosphérique p = 1 atm et température T = 25°C. Des bilans mathématiques dans le grain et dans le liquide établis peuvent exprimer comme suit :

Bilan dans le grain :

$$\varepsilon'_p.\frac{\partial C_{B.i}}{\partial t} + \rho'_\rho \frac{\partial q_{B.i}}{\partial t} = \frac{D'_{e.B}}{r^2}.\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2.\frac{\partial C_{B.i}}{\partial r}\right) \quad \text{(III.3)}$$

Bilan dans le liquide :

$$\frac{\varepsilon_B.V_R}{N_{cell}}.\frac{dC_{LB,i}}{dt} = K_{L.S}.\frac{6}{d_p}.(1-\varepsilon_B).\left(C_{SB,i} - C_{LB,i}\right).\frac{V_R}{N_{cell}} - Q_L.(C_{LB,i} - C_{LB,i-1}) \quad \text{(III.4)}$$

Avec *:*

$K_{L.S}$: coefficient de transfert de matière liquide – solide ($ml^3.ms^{-2}.s^{-1}$), V_R : volume de réacteur (m^3),ε_B : degré de vide du lit (-),ε'_p : porosité du catalyseur usagé (-), t : temps, r : position dans la particule (m), ρ'_ρ: masse volumique apparente du catalyseur usagé (kg. m^{-3}), dp : diamètre des particules (m), C : concentration molaire (mol. m^{-3}), Q : débit volumique de liquide (l. h^{-1}).

L'identification des paramètres a été faite par la méthode de Gauss-Newton à partir de l'évolution de la concentration des polluants en sortie du lit au cours du temps.

- Barboza, M et al. [104] dans leur travail ont étudié l'adsorption de céphalosporine sur l'amberlite XAD-2. Ils ont déterminé les isothermes d'adsorption par le modèle de Freundlich et Langmuir. La modélisation mathématique a été validée dans leur processus continu afin de prédire la quantité enlevée de céphalosporine.

Le processus continu est composé de deux réacteurs agités en cuve contenant des adsorbeurs de recyclages, l'adsorption se produit dans la première étape, et l'élution de produit a lieu dans la deuxième étape avec l'éthanol en tant que éluant. La modélisation est faite par un développement d'un modèle mathématique basé sur des bilans de diffusions intra particules. Le bilan est donné par la relation suivante :

$$\frac{\partial C_{il}}{\partial r} = \frac{K_{s1}}{\varepsilon_p D_{efl}}(C_1 - C_{s1}) \quad \text{(III.5)}$$

Avec :

C_{il}: concentration dans la phase liquide à côté des pores dans la première étape (g l^{-1}),

C_1 : concentration dans la phase liquide dans la première étape (g/l), C_{s1} : concentration dans la surface pour le solide (g/l) ,K_{s1} : coefficient de transfert de masse dans les conditions de la

première étape (cm s^{-1}), D_{efl} : diffusivité effective dans les pores (cm^2 s^{-1}), r : position radiale,ε : porosité (-).

- Namane, A et Hella, A [105] dans leur travail ont étudié l'adsorption dynamique du phénol sur un charbon actif grain. Ils sont intéressés de déterminer les conditions de fonctionnement d'un filtre à charbon actif, basons sur les caractéristiques de courbes de percées. Pour cela ils ont étudié la zone de transfert de masse du phénomène de l'adsorption en lit fixe. Pour atteindre leur objectif, une évaluation des conditions de fonctionnement (hauteur du lit, débit et concentration des effluents) sur les caractéristiques de la zone de transfert de masse a été faite. L'effet des hauteurs des lits a été étudié à différents données expérimentales de l'ordre de 5.7cm, 9.2cm, 11.7cm et 17.5cm pour un débit volumique fixe Q =0.30l/h et pour une concentration initiale C_0=50mg/l.

Les concentrations initiales ont été variées par la suite afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur la capacité d'adsorption, ces concentrations correspond aux 50mg/l,100 mg/l,200mg/l et 300mg/l pour un débit Q=0.30l/h et pour une hauteur H=11.7cm. Par la suite, ils ont effectué une modélisation des résultats expérimentaux en développant un bilan mathématique exprimé par la relation suivante :

$$\left(\frac{A_{Bp}}{m}\right)_i = a'H + \gamma_i = a'H + \frac{b'}{C'Q+d'} \qquad \text{(III.6)}$$

Avec : A_{Bp} : La quantité de soluté éliminée par le charbon actif (mg/g), H : La hauteur du lit(m), Q : Le débit volumique (l/h), m : La masse de charbon actif granulé (g), a': Coefficient dépend de la hauteur de lit; b' : Coefficient dépond de la concentration, C' et d' : coefficients dépend au débit volumique.

- Marinovic, V et al. [106] ont étudié l'adsorption dynamique du trinitrotoluène (TNT) sur charbon actif en grain. L'effet de la température, la concentration initiale ainsi que le débit volumique a été testé. Dans leur travail ils ont prouvé que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température mais décroît avec l'augmentation de la concentration initiale du trinitrotoluène et le débit volumique. La désorption de trinitrotoluène est étudiée par suite.

Les quantités de TNT adsorbées par unité de masse d'adsorbant ont été modélisées utilisant trois modèles mathématiques :

1 : Un modèle de distribution normale : le modèle est donné par la relation suivante :

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{2}\left[1 + erf\,\frac{t-t_c}{\sqrt{2\tau_c}}\right] \qquad \text{(III.7)}$$

2 : Un modèle d'un système de premier ordre avec un temps mort : le modèle est exprimé comme suit :

$$\frac{c(t)}{C_0} = K_t \left[1 + exp\,\frac{t-D'}{\tau}\right] \quad \text{(III.8)}$$

3 : Un modèle basé sur la cinétique d'adsorption des gaz : le modèle est donné par l'équation suivante :

$$\frac{c(t)}{C_0} = 1 + exp[\frac{-2.1972(t_{50}-t)}{t_{50}t_{10}}]^{-1} \quad \text{(III.9)}$$

t_c: la valeur moyenne de la distribution (min); τ_c : la déviation standard de la distribution (min^2), K_t : une constante; τ : le temps constant du système, D' : un temps mort, t_{50} : temps correspond au 50 % de la quantité adsorbée; t_{10} :temps correspond au 10 % de la quantité adsorbée., *erf* : la fonction d'erreur. Ces modèles convenant de manière optimale avec les données expérimentales.

- Dans le travail de Shao. Y et al. [107], l'adsorption du p-nitrophénol en lit fixe est étudiée à l'aide de charbon actif grain et charbon actif sous forme des microfibres utilisés comme des adsorbants. L'effet de la concentration initiale, le débit volumique et la hauteur du lit ont été testés. Les concentrations du p-nitrophenol changées étaient de l'ordre de 150mg/l, 300 mg/l et 500 mg/l avec des débits volumiques de 30,40 et 60 ml/min.

Le modèle de simulation de surface utilisé indique que la résistance de la diffusion intraparticule, la masse du film, la résistance de transfert et la résistance due à la dispersion axiale diminuent en ajoutant des microfibres piégés à la sortie du lit. Leur modèle est exprimé comme suit :

$$D_s a_p \left.\frac{\partial q}{\partial r}\right|_{r=rp} = \frac{K_f}{\rho_p} a_p (C - C_s) \quad \text{(III.10)}$$

Avec :

a_p : Surface externe par unité de volume de particules (m^2/m^3), D_s : Diffusivité de la surface intrapartitique (m^2/s), q : Quantité adsorbée moyenne (mg/g), r : Coordonnée radiale pour particules (m), k_f : Coefficient de transfert de masse du film externe (m/s),

C_s : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à la surface externe de l'adsorbant (mg/l), C : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide(mg/l)

- Pan B.C. et al. [108] ont étudié l'adsorption du phénol et du p-nitrophénol utilisant une colonne d'adsorption remplie par une résine comme adsorbant. Les isothermes d'adsorption Freundlich et Langmuir ont étudié. Les courbes de perçages en mode dynamique sous différents conditions opératoires ont été testées. Les effets de la concentration initiale, la vitesse d'écoulement et la température ont été testés pour des concentrations varies entre

0.532 mg/l et 5.32mg/l, des vitesses linéaires entre 17.4 cm/h et 52.3cm/h et des températures de l'ordre de 298K et 313K. Les résultats expérimentaux ont été modélisés par un modèle mathématique basé sur des équations de transfert massique. L'expression du modèle est définie comme suit :

$$t = t_{1/2} + \frac{\rho q_F}{\varepsilon K_L a C_F}\left[\ln 2x - \frac{1}{n-1}\ln\frac{1-x^{n-1}}{1-(2)^{1-n}}\right] \qquad \text{(III.11)}$$

Avec :

q_F : capacité d'adsorption (mmol/g), ε:porosité (-),K_L : coefficient global de transfert de masse (m/h), a : l'aire de contacte par unité de volume (m^2 /m^3), C_F : concentration initiale de l'adsorbat (mmol/l), t : le temps de contact (h), $t_{1/2}$: temps correspond à la 50% de la sorption (h).

Les résultats de prédiction montrent que le modèle mathématique décrit l'adsorption en mode dynamique avec précision.

- Gurgel Adeodato Vieira, M et al. [109] ont étudié l'adsorption des métaux lourds Pb(II) et Cu (II) sur des cendres de riz dans le cas d'un mélange simple et binaire. En premier lieu l'adsorption statique a été réalisée et puis les essais d'adsorption en lit fixe ont été effectués sous différents débits volumiques compris entre 2ml/min et 5ml/min. Les zones de transfert de masses (ZTM) ont été déterminées. L'expression de la zone de transfert est donnée par la relation suivante :

$$ZTM = \left(1 - \frac{q_u}{q}\right).Ht \qquad \text{(III.12)}$$

Avec : q_u : les quantités de métal retenues dans le lit jusqu'au point de rupture (mmol/g), q : les quantités de métal retenues dans le lit jusqu'à saturation (mmol/g), Ht : hauteur du lit ; auteur du lit (m).

- Dans le travail de Lettat, K [110] , une méthode expérimentale a été développée permette de mesurer les coefficients de co- diffusion dans les zéolites pour les mélanges de paraffines dont les diffusions sont très différentes. Ila utilisé la méthode basée sur la réponse en sortie d'un lit fixe d'adsorbant. Ces courbes de perçages ont été simulées par sur un modèle basé sur l'équation de Maxwell Steffen appliqué au 'Dusty Gaz Model' donnée par la relation suivante :

$$-\frac{\theta_i}{RT}.\nabla\mu_i^c = \sum_{\substack{i=1\\ j\neq i}}^{NC}\frac{\theta_j.N_i - \theta_j.N_j}{q^{sat}.D_{ij}} + \frac{\theta_{NC+1}.N_i}{q^{sat}.D_{i,NC+1}} \quad i = 1 \text{ à } NC \qquad \text{(III.13)}$$

Avec :

θ_i : fraction totale d'occupation des molécules en phase adsorbée (-), R : constante des gaz

parfait (R=8.314 J K^{-1} mol^{-1}) , T : température (K), μ_i^c : potentiel chimique d l'espèce *i* en phase adsorbée (J mol^{-1}) , N_i : densité de flux molaire du constituant *i* (mol m^2 s^{-1}),θ_{NC+1} : fraction des sites vacants non occupés par les molécules (-), q^{stat} : concentration adsorbée à saturation (mol m^{-3}), D_{ij} : coefficient de contre diffusion dans les cristaux représentant le frottement entre le composé i et le composé j (m^2 s^{-1}), $D_{i,NC+1}$: coefficient de diffusion de Maxwell- Stefen représentant le frottement de composant j et le solide (m^2 s^{-1})

- Kyzas, G.Z et al. [111] dans leur travail intitulé ont étudié l'adsorption dynamique des polymères absorbés par le chitosane choisie comme un adsorbant. Deux colorants ont été utilisés : un colorant anionique anthraquinonic et un colorant cationique monoxazine .

L'effet du pH et de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption a été étudié. Les valeurs du pH et de la concentration initiales variaient respectivement de 2 à 12 et de 0 à 900mg/l. Un modèle mathématique a été développé afin de décrire la quantité adsorbée .Le modèle est basé sur la combinaison d'un modèle groupé de la cinétique d'adsorption. L'expression du modèle développé est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{15D_s}{R^2} + \frac{15D_p n Q_m Q^{n-1}}{\rho_p R^2 b^n (q_{m-Q})^{n+1}}\right)\left(\frac{bQ_m C_b^{1/n}}{1+bC_b^{1/n}} - q\right) \quad \text{(III.14)}$$

D_p : diffusivité des pores, D_s : diffusivité de surface, R : rayon des particules, ρ_ρ : densité des particules, t : temps, C_b : concentration des colorants dans le liquide, q: quantité adsorbée, q_m : la quantité non adsorbée.

Ils ont trouvé que le modèle décrit très bien le phénomène d'adsorption en mode dynamique.

- La dynamique de la sorption de l'ammoniac a été étudiée par Veselovskaya Janna, V. et al. [112] au moyen d'un sondage à grande température pour les grains lâches de composites "$BaCl_2$ / vermiculite" et "$BaCl_2$ / $BaBr_2$ / vermiculite" qui sont des matériaux prometteurs pour l'adsorption de l'air conditionné. L'influence de la granulométrie de 0.5 mm à 2 mm, la composition de l'adsorbant et la charge d'adsorbant de 0.416g à 0.925 g ont été étudiée.

Les coefficients de transferts thermiques calculés ont été de l'ordre de 90 et 115 W / (m^2 K) pour des tailles de grains de 1 - 2mm et de 0.5 - 1mm respectivement. Ils ont utilisé les résultats des expériences pour modéliser l'adsorption en régime permanent cyclique. Le modèle adapté pour la simulation est donné par la relation suivante :

$$\frac{dx(t)}{dt} = K_{ads}.\left(1 - x(t)\right) \quad \text{(III.15)}$$

Avec : x : la conversion (-), k_{ads} : adsorption rate constant (s^{-1}), t : temps (s).

La performance dynamique du refroidisseur d'adsorption était discutée. Des recommandations appropriées sur l'optimisation de la composition et de la charge de l'adsorbant ont été discutées.

- La dégradation du phénol à partir d'une solution aqueuse utilisant *Ralstonia eutropha* immobilisée a été étudiée par Tepe, O et Dursun, A.Y. [113]. L'opération a été faite en mode dynamique et dans un réacteur en lit fixe. L'effet du débit volumique pour des valeurs allant de 0.12ml min^{-1} jusqu'à 0.71ml min^{-1} et l'effet de la concentration initiale du phénol de 0 à 600 mg/l ont été étudiés pour une température de 30 C° et un pH=7. Le taux de biodégradation (r) a été calculé, il a été de l'ordre de 0.061 mg g^{-1} h^{-1} pour *Q*= 0.12ml min^{-1} et de l'ordre de 0.153 mg g^{-1} h^{-1} pour *Q*= 0.52ml min^{-1}avec le modèle cinétique de la biodégradation du premier ordre donné par la relation suivante :

$$\left(\frac{hQ}{w}\right)\frac{dC}{dz} \times 6 \times 10^{-2} = -r \qquad \text{(III.16)}$$

Avec :

h : hauteur de la colonne (cm), *Q* : débit volumique (ml/min), *w :* Quantité de microorganismes séchés dans le lit emballé (g), z : hauteur du lit (cm), C : concentration du phénol à la sortie de la colonne (mg/l).

Les constantes intrinsèques de vitesse de biodégradation du premier ordre et les coefficients externes de transfert de masse ont été calculées utilisant le modèle suivant :

$$K_p = \frac{KK_L.a_s}{K+K_L.a_s} \qquad \text{(III.17)}$$

Avec :

K_p : constante de la vitesse de biodégradation du premier ordre (ml g^{-1} h^{-1}), *K* : constante intrinsèque de vitesse de biodégradation (ml g^{-1} h^{-1}), K_L : coefficient externe de transfert de masse (cm h^{-1}), a_s : surface par unité de poids des cellules séchées pour transfert de masse (cm^2 g^{-1}).

- Davila-Guzman, N.E et al. [114] ont étudié l'équilibre et l'adsorption dynamique des métaux lourds sur le sol du café usé. Les équilibres d'adsorption de Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+} ont été modélisés par un modèle d'échange d'ions basé sur un échange d'ions des métaux lourds avec du calcium et des protons liés aux sites actifs sur la surface du l'adsorbant.

Ils ont trouvé que les quantités maximales d'ions métalliques adsorbés obtenues était de 0,12, 0,21 et 0,32 mmol / g pour le Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+}, respectivement. Ils ont effectué la régénération de l'adsorbant en utilisant un l'acide, le chlorure de calcium et l'acide nitrique.

L'effet des variables du processus telles que le débit et la hauteur du lit pendant l'adsorption dynamique a été évalué. Des courbes de percées ont été étudiées pour des débits volumiques de l'ordre de 5.5 ml/min, 7.3ml/min, 11ml/min et 22ml/min et pour des hauteurs de lits de 7cm,14cm et 21cm En outre, l'application d'un modèle de transfert de masse basé sur une résistance externe de transfert de masse, une dispersion axiale a été réalisée. Le modèle est donné par l'équation suivante :

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{RT[(1/Z_{+}) + (1/Z_{-})]}{F^{2}[(1/\lambda_{+}^{\circ}) + (1/\lambda_{-}^{\circ})]'} \qquad \text{(III. 18)}$$

Avec :

$D°_{AB}$: coefficient de diffusion (cm^2/s), R : constante des gaz parfait (8.31J/mol K),

T : température (K), F : constante de faraday (96.500 C/mol), *z :* La valence ionique, λ° : La conductance ionique limite (Scm^2/mol).

Ils ont trouvé que les résultats étaient en bon accord avec les données expérimentales pour l'adsorption dans un lit fixe avec des erreurs quadratiques moyennes MSE de l'ordre de 1.2% pour les ions de Cu^{2+}et 1.7 % pour les ions de Cd^2 et Pb^{2+}.

En dernier lieu, ils ont réalisé une analyse de sensibilité des paramètres du modèle qui a montré que le coefficient de dispersion axiale est le paramètre le plus significatif dans la simulation dynamique.

- L'adsorption de mélanges simples et binaires de colorants anioniques (Orange -G, Eosin-B et Ponceau-S) à travers d'une membrane d'échangeuse d'ions comme un adsorbeur a été analysé expérimentalement et théoriquement par Labanda , J et al. [115].

Les isothermes prolongées de Langmuir ont évalué pour expliquer l'adsorption compétitive entre les solutés. Pour simuler l'adsorption dynamique de mélanges multi-composants, ils ont proposé un modèle basé sur l'équation de continuité, qui décrit la dispersion axiale et le flux de convection à travers la membrane. Le modèle est donné par la relation suivante :

$$\frac{\partial C_{si}}{\partial \tau} = K_{ads,i}.\left(C_i + \frac{1}{r_i}.\left(1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} r_j.c_j\right)\right).\left(C_{si_{eq}} - C_{si}\right) \qquad \text{(III.19)}$$

Avec :

C_{si} : Concentration de soluté adsorbée dans la phase solide (-), K_{ads} : constante d'adsorption (-), r_i : Rapport entre l'adsorption et la désorption (-), C_i : concentration du soluté dans la phase liquide (-). τ : temps adimensionnel (-), $C_{si\text{-}eq}$: concentration équilibrée de soluté dans La phase solide (-).

- Un modèle d'adsorption dynamique a été proposé par Eun Ju, L et Kwang-Hee, L [116] en utilisant le procédé de lissage pour un système d'adsorption. L'approche adaptée est basée sur un modèle de structure à quatre composantes: la phase gazeuse, la phase aqueuse fermée, le volume de sorption et l'adsorption de la surface du milieu poreux.

Un effet d'assombrissement représenté par une constante d'adsorption dynamique a été adopté pour expliquer le processus d'adsorption. L'effet d'assombrissement suppose que le taux d'adsorption diminue lorsque les sites d'adsorption sur le support de surface sont occupés. En phase d'équilibre, l'isotherme d'adsorption de Freundlich est adoptée.

Ils ont proposé un modèle d'adsorption dynamique pour prédire les données expérimentales d'une colonne d'adsorption et pour estimer les paramètres du modèle dans un bio filtre alimenté en éthanol. Le modèle est présenté comme suit :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{(C_g/m)D_e a(V/w)\alpha}{(1+\alpha l)} \qquad \text{(III.20)}$$

Avec :

q: masse polluante adsorbée par unité de masse de milieu (mg), t : temps (s), C_g : la concentration des gaz d'échappement d'entrée non traités (mg/m^3), m : la masse polluante adsorbée par unité de masse du milieu en équilibre (-), D_e : coefficient de diffusion dans le film aqueux (m^2/s) , a : la surface inter faciale d'un adsorbant entre les phases gaz et aqueuses par unité de volume (m^2/m^3) ,V :volume du lit (m^3), w :Masse moyenne(mg), α: constante, *l* :l'épaisseur du fil aqueux (m).

Ils ont trouvé que les résultats obtenus montrent que le modèle est capable de simuler le comportement dynamique d'un processus d'adsorption avec succès selon les données expérimentales correspondantes.

- Widhi Mahatmanti ,F et al. [117] ont étudié dans leur travail l'adsorption des mélanges binaires des ions Cu (II) et Zn (II) à l'aide de méthodes dynamiques utilisant du chitosan-silice-polyéthylène glycol comme membrane adsorbante. La membrane a été synthétisée en mélangeant la silice de cendres de la coque au riz et du polyéthylène glycol dans le chitosane. La silice et le polyéthylène glycol sont mélangés dans le chitosane pour améliorer les propriétés mécaniques et la membrane poreuse. L'effet du pH sur l'indice de gonflement de la membrane a été étudié. Les expériences d'adsorption dynamique ont suggéré que la capacité d'adsorption dépendait de la morphologie de l'adsorbant et des différences de concentrations entre la phase source et la phase de décapage. La membrane présentait plus d'affinité pour Cu (II) que pour le Zn (II). Ils ont prouvé que la diminution de la quantité de

métal adsorbée sur la membrane dans un système binaire a montré les effets de compétition entre deux ions métalliques.

- Guo, J et al. [118] , leur étude a porté sur les mécanismes sous-jacents à l'adsorption de l'acide trifluoroacétique (TFA) par des particules pour identifier le modèle descriptif approprié relative à ce processus et ainsi pour améliorer l'estimation de l'adsorption de TFA dans environnemental. La mesure ultérieure des concentrations de TFA a indiqué que la concentration de TFA en phase gazeuse (1396 ± 225 pgm^{-3}) était beaucoup plus élevée que celle de la phase particulaire (62 ± 8 pg m^{-3}) et que les concentrations mensuelles variaient de façon saisonnière avec la température.

Ils ont effectué une expérience d'adsorption de TFA à trois températures différentes (293, 303 et 313 K).Ils ont montré que la proportion de la concentration atmosphérique de TFA dans la phase gazeuse a augmenté avec la température. Ils ont prouvé que la modélisation cinétique et thermodynamique suivante a montré que l'adsorption de TFA par la suie pourrait être bien décrite par le modèle cinétique de Bangham. L'adsorption était contrôlée par diffusion, et le mécanisme clé était l'adsorption physique. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés ΔG ° (-2,34, -1,25 et -0,15 kJ mol^{-1} à 293, 303 et 313 K, respectivement), ΔH ° (-34,34 kJ mol^{-1}) et ΔS ° (-109,22 J Mol^{-1} K^{-1}).

- L'adsorption dynamique du dioxyde d'azote sur les zeolites Zeolon 900H, Zeolon 900K, Zeolon 900Na, Zeolon 200H, Zeolon 500H, H / ZSM-5, Na / ZSM-5 a était étudiée par Kumpanenko, I.V et al. [119].

Les courbes de percées représentant les concentrations réduites du dioxyde d'azote en fonction du temps ont été établies pour une température de 290 à430 K. Ils ont montré que les courbes de percées C / C_0 sont décrites par l'équation de Wheeler-Jonas. Les paramètres de cette équation sont déterminés pour les zéolites mentionnées ci-dessus à 290-à430 K. l'énergie d'activation calculée était comprise entre 300-500 cal / mol.

- Anusizzaman, S.M et al. [120] Ont étudié la modélisation de l'adsorption dynamique du sulfure d'hydrogène sur un charbon actif dont la taille des particules est comprise entre 0.5-4mm.

L'adsorption est effectuée dans une colonne en lit fixe de diamètre interne compris entre 1-2m. En premier lieu l'isotherme d'adsorption de Langmuir a été établi, puis la courbe de percée de l'adsorption dynamique représentant la variation de la concentration du sulfure d'hydrogène en fonction du temps a été déterminée à une température T=30C°, une pression P=1atm, un débit volumique Q=80.7m^3 /ans et une concentration initiale de l'adsorbat de 2500 mg/l.

L'effet du débit volumique et la concentration initiale du sulfure d'hydrogène sur la capacité d'adsorption a été étudié. Les courbes de percées ont été établies à différents débits volumiques de l'ordre de 80.7, 807, 8070 et 80700 m^3 /ans et à différents concentrations de l'ordre de 2.5, 25, 250 et 2500 mg/l.

Ils ont remarqué que le temps de saturation est achevé à un débit volumique plus faible, cela veut dire que pour des grands débits volumiques le temps de saturation est attend très rapidement. Ils ont prouvé ainsi que la capacité d'adsorption est maximale pour des concentrations faibles. En outre afin de décrire le comportement du phénomène une modélisation a été faite basons sur un modèle mathématique donné par la relation suivante :

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} = MTC_I \left(C_i - C_i^{'}\right) \quad \text{(III.21)}$$

Avec:

ρ : la densité de l'adsorbant (kg m^{-3}), W_i : le chargement du composé (k mol kg^{-1}), t : temps de contacte (s), MTC_i : coefficient de transfert de masse du film dans la phase liquide (l s^{-1}) ,

C_i : la concentration initiale de l'adsorbat (kg m^{-3}) , C'_i : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

- Une méthode combinée de deux méthodes, l'adsorption dynamique et la diffusion est présentée par Yang , Z et al. [121] pour analyser le transport de gaz et les processus de stockage dans les particules de schistes concassées de trois tailles différentes. Ils ont développé un modèle mathématique relative à ce phénomène basé sur des expériences d'adsorption dynamique qui ont été faites à une pression constante. Les solutions générales et approximatives pour ce modèle sont obtenues afin d'estimer les paramètres physiques par une méthode de liaison unique à plusieurs niveaux. Ils ont constaté que la perméabilité absolue commence à diminuer lorsque les particules sont écrasées en tailles plus petites et ils ont observé aussi que la taille des particules joue un rôle plus important que la perméabilité dans le processus de diffusion des échantillons de schistes écrasés. Les mesures d'isotherme pour le gaz total et le gaz libre ont révélé que la différence de teneur en gaz entre le gaz total et le gaz adsorbé devient plus grande lorsque la pression augmente. Les analyses de sensibilité pour le modèle révèlent que le coefficient de diffusion apparent et le taux d'adsorption / désorption déterminent le transport du gaz et les processus de stockage.
- Un modèle dynamique de transfert de masse pour l'adsorption en lit fixe d'un mélange de gaz de combustion de dioxyde de carbone et d'azote à l'aide d'une résine 13X utilisée comme adsorbant a été proposé par Park , P et Lee, J.W [122]. La dérivation du coefficient

de transfert de masse est basée sur la théorie de la diffusion des pores en fonction de la porosité, la température, la pression efficaces, et la composition d'adsorbat. Ils ont effectué les expériences d'adsorption à quatre pressions différentes 1,8, 5, 10 et 20 bars et à trois températures différentes 30, 50 et 70 ° C. Pour expliquer la capacité d'adsorption à l'équilibre, les modèles d'isothermes de Langmuir-Freundlich ont été adoptés avec un ajustement des paramètres de chaque modèle pour une large gamme de pressions et de températures. Le modèle de transfert de masse a été appliqué par la suite pour estimer le taux d'adsorption pour une large gamme de concentrations et simuler précisément le processus d'adsorption en lit fixe d'un mélange de gaz de combustion de dioxyde de carbone et d'azote.

- Zulkefli, N. N et al. [123] ont étudié l'adsorption dynamique du Sulfure d'hydrogène (H_2S) gazeux sur les zéolites. Les courbes de percées ont été déterminées à différent conditions opératoires. Les performances des courbes de percées ont été établies pour des débits volumiques de l'ordre de 0.2, 0.4, 0.6 ,0.8 et 1 l/min, des concentrations initiales de 1000, 3000, 5000 et 10000 ppm, et des hauteurs du lit de 10, 20 et 30 cm.

Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Les temps de percées et d'épuisements ont été affectés pour des grandes valeurs du débit et de la hauteur du lit.

Un modèle mathématique a été développé pour prédire les courbes de percées. Ce modèle est donné par la relation suivante :

$$C_g = \frac{R\,T}{p}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \qquad \text{(III.22)}$$

Avec :

Cg : la concentration du gaz, R : la constante du gaz parfait, T : la température, p : la pression atmosphérique, ε : la porosité.

- Wu, C. Y et al. [124] dans leur travail ont étudié l'adsorption dynamique des alcools volatils (méthanol, l'éthanol et l'isopropanol) sur la zéolite 13X. Dans leur étude, des expériences ont été réalisées à différents débits d'alimentations du gaz de l'ordre de 0.2, 0.4 et 0.6 l/min et à différents concentrations des alcools varient entre 2800 et 7000 ppm pour voir l'influence de ces conditions opératoires sur le temps de perçage et sur la forme de la courbe de percée de chaque alcool. Ils ont appliqué un modèle mathématique simple de Yoon et Nelson pour ajuster les données expérimentales. Ils ont trouvé qu'il y a une bonne convergence entre ces valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle mathématique.

La déviation du temps requis correspond à la bio sorption de 50% d'adsorbant (τ) était calculé. Elle été entre 3.9% pour un débit de 0.6l/min et une concentration de propanol de 5800ppm.

- Une étude sur l'adsorption dynamique du phénol sur un lit fixe de charbon actif granulé produit à partir des grignons d'olives a été effectuée par les chercheurs Nouri,H et Ouederni, A [125]. La modélisation des courbes de percées a été déterminée. Ils ont construit à 40°C les isothermes d'adsorption en utilisant les modèles de Freundlich et Langmuir.

L'effet de différentes conditions opératoires comme le débit d'alimentation, la hauteur du lit et la concentration initiale du phénol a été étudié pour établir la capacité d'adsorption. Les valeurs du débit d'alimentation étaient de l'ordre de 0.467 à 1.782 l/m^2 s, les hauteurs des lits changent de 5à 20cm ainsi que pour les concentrations initiales, ces dernières prennent des valeurs de 40 jusqu'à 250 mg/l. Les courbes de percées construites montrent que la quantité adsorbée augmente avec la hauteur du lit et la concentration initiale et diminue avec le débit. Pour décrire la cinétique d'adsorption sur ce lit fixe, ils ont utilisé le modèle de Clark, le modèle de Thomas et le modèle de Yoon– Nelson. Ils ont calculé les paramètres de chaque modèle et ils montrent que ces modèles décrivent de manière satisfaisante les courbes de percées.

- Walkerl, G. M et al. [126] dans leur travail portait sur le traitement des eaux usées industrielles d'une usine d'impression du tapis en nylon en nord du Irlande.

Ils ont étudié l'adsorption dynamique sur une colonne en lit fixe des colorants acides en utilisant le charbon actif en grains (Filtrasorb 400). Les effets du volume traité de 0 à 160 dm^3, la hauteur du lit du 0.1à 0.4 cm, la concentration initiale de l'adsorbat de 100 à 300 mg/dm^3 et la taille des particules de l'adsorbant de 500 à 1400 μm sur la capacité d'adsorption ont été établis.

Ils ont trouvé que les courbes de percées de la colonne en lit fixe étaient peu profondes, même à de faibles débits, ce qui indique une grande zone de transfert de masse et de l'utilisation inefficace de l'adsorbant. Ils ont prouvé aussi que la diminution de la taille des particules de l'adsorbant et la diminution de débit volumique produit une meilleure performance du lit. Le modèle (BDST) utilisé s'est avéré efficace pour décrire le phénomène d'adsorption sur la colonne donnant des coefficients de corrélations(R^2) atteint 0.997.

- Rozada, F et al. [127] ont utilisé des adsorbants solides obtenus à partir de boues d'épuration. Leur étude a porté sur la dépollution de la teinture, et le colorants cibles étaient: Le bleu de méthylène et sandolan brillant rouge N-BG 125. Tout d'abord, ils ont déterminé les isothermes d'adsorption pour chaque système adsorbat -adsorbant en utilisant les modèles de

Freindlich et Langumir, puis l'adsorption en lit fixe a été exploitée en donnant des courbes de percées caractéristiques.

Les différents modèles mathématiques (Yoon -Nelson et Thomas) ont été appliqué afin de prédire la quantité d'enlevée des colorants. Les coefficients de corrélations ont été ainsi calculés pour chaque modèle, les valeurs maximales des coefficients ont été de l'ordre de 0.955 et 0.883 respectivement pour le bleu de méthylène et sandolan brillant rouge pour le modèle de Thomas et ont été de l'ordre de 0.969 et 0.883 pour le modèle de Yoon –Nelson pour le bleu de méthylène et sandolan brillant rouge respectivement.

- Hamouche, A [57] dans son travail s'intitulé ''Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels', a étudié l'adsorption du métal qui est le chrome un adsorbant constitue d'un mélange des noyaux des dattes et noyaux grignons d'olives. A différents fractions de mélanges des adsorbants, l'influence de débit d'alimentation a été étudié pour une température T=25C°,un pH=5.6,une masse d'adsorbant m= 10g et une concentration initialeC_0 =1007 mg/l. L'influence de la hauteur du lit a été étudiée par la suite pour un débit de 5.8 ml/min ainsi que l'influence de la concentration initiale a été établie pour une hauteur du lit de 2cm.

Les modèles mathématiques (Thomas et BDST) ont été étudiés, et donnent des résultats assimilables à ceux obtenus expérimentalement avec des coefficients de corrélations varient de 0.83 à 0.98.

- Muñoz, J.A, et al. [128] ont étudié la cinétique d'absorption de l'arsenic sur Fe (III) et l'éponge. Son dispositif expérimental suit une cinétique du premier ordre.

La cinétique est postulée pour être lié à la structure interne des alvéoles ouverts de la matière spongieuse. Ils ont étudié l'effet de débit volumique sur l'adsorption dynamique du l'As (V) dans une colonne en lit fixe pour des valeurs de 1,2 et 3 ml/min et pour une hauteur du lit de 3.2cm.

La modélisation du l'adsorption montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et les données calculées par le modèle de Clark et Wolborska.

- Les adsorptions des composés organiques volatils à partir d'un gaz vecteur d'azote à 0% d'humidité relative sur une colonne de garnissage utilisant le charbon active et la résine comme des adsorbants ont été mesurées par Karpowicz, F., et Hearn, J [129] . Les profils de concentrations de vapeur d'effluent ont été étudiés pour un débit volumique de 1dm^3 /min, une concentration de 2mg/dm^3, une température de 25C°, des hauteurs de lits de 0.45 à 4cm et à différents tailles des particules d'adsorbant.

Les profils ont été quantitativement modélisés utilisant le modèle de Bohart-Adams modifié qui a été ensuite intégré pour prédire les capacités d'adsorption. Les performances dans les essais dynamiques ont été liées aux caractéristiques du volume poreux et les zones de surface déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote.

- Une étude de l'adsorption continu en lit fixe a était effectuée à l'aide de polyéthylènimine phosphonate réticulé un comme adsorbant pour l'élimination de l'uranium (U) à partir d'une solution aqueuses par Saad, Dalia M. et al. [130].

Les effets de la concentration du métal de l'ordre de 40,70 et 100 mg/l, le débit d'alimentation de 1,2 et 6 ml/min , et la hauteur du lit de polymère de 2.5,3.2 et 4.5 cm sur les performances de la colonne d'adsorption à pH = 2 ont été étudiés.

Ils ont trouvé que le temps de passage augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit, mais il a diminué avec l'augmentation de la concentration d'uranium et le débit.

La modélisation mathématique du processus de l'adsorption dynamique en lit fixe a été étudiée sous différents conditions opératoires et l'application de différents modèles pour différents conditions pour décrire les courbes de percées ont montré que les modèles de Thomas, Yoon-Nelson et BDST ont donné des coefficients de corrélations (R^2) atteint 0.9887.

- Le travail de Sahel, M et Ferrandon dusart, O [72] dans leur travail ont pour objectif d'étudier l'adsorption dynamique en phase liquide du decanesulfonate de sodium sur charbon actif sous différents hauteurs du lit de l'ordre de 3.10, 4 ,7.5, 10.2 et 12.5 cm correspond respectivement aux 2.33, 3, 5.64, 7.70 et 9.39 g de charbon actif en grain. La concentration initiale du decanesulfonate de sodium était de 20 mg/l pour un débit volumique de 0.435 l/h. Leurs résultats expérimentaux obtenus ont été modélisés utilisant les différents modèles mathématiques (modèle de Bohart Adams, modèle de Worlboska, modèle de Clark).

Ils ont déterminé les paramètres de chaque modèle. Par la suite ils ont appliqué le modèle de Clark pour modéliser les courbes de percées d'une tension actif anionique s'agit de decylsulfonate de sodium.

Ils ont trouvé que la modélisation mathématique montre une bonne compréhension du phénomène de l'adsorption en mode dynamique.

- La sorption des ions Cd (II) et Pb (II) a été effectuée par Lim, A.P et Aris, A.Z [131] dans une colonne en lit fixe continu remplie par des calcaires morts Squelettes (CS). Les performances des colonnes ont été évaluées par le changement de la hauteur du lit d'adsorbant, le débit d'entré et la concentration initiale des métaux. Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption maximale était de 26,447 et 38,460 mg / g pour Cd (II) et Pb (II), respectivement. Ils ont prouvé aussi que l'augmentation du débit et de la concentration initiale

cause un épuisement dans le temps de perçage pour se produire plus tôt. Leurs données expérimentales ont été modélisées mathématiquement par les modèles de Thomas, Yoon-Nelson et Adam-Bohart. Ils ont prouvé que le modèle de Thomas décrit bien les données expérimentales de Cd (II) avec un coefficient de corrélation (r^2> 0,9).

Le modèle de Yoon-Nelson a été choisi pour prédire le temps de percée qui correspondant à la bio sorption de 50% d'adsorbant. Ils ont trouvé que le temps de rupture estimé pour les colonnes n'a pas été épuisé pendant l'opération d'adsorption. Ils ont utilisé le modèle d'Adam-Bohart pour la partie initiale de l'adsorption avec la concentration de saturation à l'équilibre. Ils montrent que les données expérimentales et théoriques ont été corrélées avec une (P <0,01), ce qui montre que les données expérimentales s'accordent bien avec les données prédites.

- Uzoije Atulegwu, P et Uche ,C [132] ont étudié l'adsorption dynamique de l'ion de plomb (II) sur une colonne de lit fixe par un carbone activé de pelures de plantain (PPAC) et de bambou (BAC). Des courbes de percées représentant le comportement de l'adsorption dynamique du Pb (II) sur le PPAC et le BAC ont été présentées pour une concentration initiale de 0.19mg/l, une hauteur de lit de 10cm et un débit volumique de 10ml/min. L'effet de la hauteur du lit, le débit volumique et la concentration initiale sur les performances de la colonne a été établi. Pour l'effet de la hauteur du lit, une variation a été faite sur ce paramètre de 10 à 20 cm correspond à une concentration initiale de plomb de 0.48mg/l et un débit volumique de 20ml/min. Concernant le débit volumique, ce paramètre a été varié de 10 à 20 ml/min correspond à une hauteur de 20cm et une concentration de 0.48mg/l. La concentration initiale a été aussi étudiée pour des valeurs de 0.19 et 0.48 mg/l et pour une hauteur du lit de 20cm et un débit volumique de 20ml/min. Ils ont prouvé que la capacité d'adsorber Pb (II) par PPAC et BAC augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale et e la hauteur du lit, mais elle diminué lors de l'augmentation du débit volumique. Leurs résultats obtenus ont été modélisés utilisation les modèles de Thomas, Adams Bohart et Yoon et Nelson pour déterminer le modèle le plus convenable décrivant le comportement de l'adsorption dynamique.

Ils ont trouvé que le modèle de Thomas était le plus conforme donnant des coefficients de corrélations (R^2) supérieurs à ceux obtenus par le modèle du Yoon-Nelson et le modèle de l'Adams-Bohart.

- Lee Chung, L et al. [133] dans leur travail ont étudié l'adsorption du H_2S sur le charbon activé à la palme. En premier lieu les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin ont été étudiées et ils ont trouvé que l'isotherme de Freundlich peut

décrire l'adsorption du H_2S mieux que d'autres isothermes donnant un coefficient de corrélation (R^2) de l'ordre de 0.984. La modélisation dynamique a été faite par la suite utilisant le modèle du Bed Depth Service Time (BDST). Ils ont présenté une courbe de régression qui montre la relation entre le temps de rupture et la hauteur du lit. La haute valeur R^2 de l'ordre de 0.991montre une bonne relation linéaire entre le temps de rupture et la profondeur du lit. L'étude thermodynamique qui a été faite en dernier lieu a montré que le changement d'enthalpie (ΔH) et le changement d'entropie (ΔS) ont été calculés et étaient de l'ordre de -6,0 kJ / mol et 25,7 J / mol. K. L'énergie d'activation (E_a) a été aussi déterminée, elle était de 11,7 kJ / mol pour une température entre 30-70 ° C.

- Dans le travail de Boumaza , S [134], une adsorption dynamique des colorants textiles sur un charbon actif préparé à partir de noyaux d'olives. Les colorants étudiés sont le jaune basique 28 et le bleu basique 41. L'influence des paramètres opératoires tels que le débit volumique, la concentration initiale du colorant et la hauteur du lit pour des mélanges simples et binaires sur les courbes de percées a été examiné. Pour l'influence du débit volumique, des expériences en mode dynamique ont été faites à un débit (Q) de 1 ml/min et 3ml/min et pour une concentration initiale (C_0) de 100mg/l et une hauteur du lit (H) de 4cm. La concentration initiale a été changée par la suite était de l'ordre de 50 mg/l et 100 mg/l correspond à une hauteur (H) de 4cm et un débit (Q) de 1ml/min. Ensuite l'effet de la hauteur de lit a été examiné pour deux hauteurs H=4cm et H=6cm correspond respectivement à des masses de charbon de 4 et 5g et correspond aussi à une concentration initiale de 100mg/l et un débit de 1ml/min. La modélisation de ces résultats expérimentaux obtenus a été faite utilisant trois (03) modèles mathématique : modèle de Thomas, Yoon –Nelson et Bohart-Adams, et il a constaté que le modèle de Yoon- Nelson donnant des coefficients de corrélations supérieurs à 0.97 avec des pourcentages d'erreurs moyennes très petite. Ce modèle a été considéré le plus adéquat pour décrire l'adsorption dynamique du jaune basique 28 et le bleu basique 41 par le charbon actif.

- L'élimination du colorant de bleu de méthylène (MB) par les cônes de pins à partir d'une solution aqueuse a été testée par une étude d'adsorption sur une colonne en lit fixe par Yagub, M.T et al. [135]. Le comportement d'adsorption du colorant dépend du débit d'alimentation, la concentration initiale du colorant et la hauteur du lit. Ils ont trouvé que le pourcentage total d'élimination des colorants augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant et la hauteur du lit, mais il diminue avec l'augmentation du débit initial. Ils ont effectué la modélisation de leurs résultats expérimentaux par trois modèles modèle du Thomas, Yoon-

Nelson et le modèle du (BDST). La détermination des différents paramètres de chaque modèle permet de déterminer la conception de la colonne d'adsorption. Le modèle de Thomas a montré que la valeur de la concentration maximale en phase solide diminue lorsque le débit et la hauteur du lit augmentent, mais elle augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du MB. Ils ont prouvé ainsi que la valeur de la constante de vitesse cinétique de Thomas (K_{Th}) augmente avec l'augmentation du débit, mais elle diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de MB et la hauteur du lit. Pour le modèle de Yoon-Nelson, ils ont montré que les temps nécessaire correspond à la 50% de la sorption ($\tau_{50\%\ pred}$) sont bien ajustés avec les temps expérimentaux ($\tau_{50\%\ exp.}$) et La constante de vitesse (K_{YN}) augmente à la fois avec l'augmentation du débit et la concentration initiale du colorant, mais elle diminue avec l'augmentation de la hauteur du lit. Enfin concernant le modèle (BDST) , ce dernier a montré que la constante de vitesse diminue lorsque les hauteurs du lit et la concentration initiale du colorant augmentent, mais elle augmente avec l'augmentation du débit volumique. De façon générale, ils ont trouvé que les trois modèles ont bien décri les données expérimentales du phénomène d'adsorption dynamique.

- L'adsorption dynamique du bleu de méthylène (BM) par l'écorce de melon dans des colonnes en lit fixe a été réalisée par Djelloul , C et Hamdao, O [136]. Lors de l'évaluation des courbes de percées, les isothermes d'adsorption de BM ont été déterminées expérimentalement dans des conditions bien définies. Ils ont trouvé que le modèle de Langmuir correspond parfaitement aux données expérimentales donnant une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 333,33 mg / g à 25 ° C. Plusieurs expériences ont été effectuées pour déterminer les courbes de percées sous différents concentrations initiales du colorant et sous différents débits volumiques. Ils ont remarqué qu'une haute hauteur du lit, un faible débit et une forte concentration initiale de colorant favorisent l'adsorption maximale du colorant. Afin de prédire les courbes de percées expérimentales et pour déterminer les paramètres caractéristiques de la colonne ils ont appliqué quatre modèles cinétiques : modèle de Bohart et Adams, modèle de Clark, modèle Wolborska et modèle Yoon et Nelson. Ils ont trouvé que le segment initial de la courbe de percée n'était pas bien adapté avec le modèle de Wolborska, alors que la courbe de percée était bien prédite par les modèles Bohart et Adams, Clark et Yoon et Nelson.
- Suganya , E et al. [137] ont étudié l'adsorption dynamique du chlorure de sodium utilisant le sable comme adsorbant. Les courbes de percées ont été déterminées à une hauteur du lit de 0.3048m, une concentration initiale de 2000 ppm, une porosité (ε) = 0.42 et sous différents masses d'adsorbant de l'ordre de 0.2, 0.5 et 1 g. La modélisation des données expérimentales

a été faite utilisant un modèle de Redlich- Peterson modifié. Ils ont trouvé que pour une masse d'adsorbant de 1g, le modèle a bien décrit le comportement de l'adsorption dynamique du chlorure de sodium.

- L'adsorption d'oxylène sur un matériau d'argile brut dans un lit fixe utilisant une chromatographie en phase gazeuse a été étudiée par Fakhfakh, N et al. [138]. Des études expérimentales et théoriques ont été établies pour évaluer l'efficacité d'élimination de l'oxylène par adsorption sur des matériaux d'argiles et pour prédire les paramètres cinétiques. Leurs résultats ont été modélisés appliquant les modèles de Bohart-Adams, Wolborska, Thomas et Nelson et Yoon. Ils ont prouvé que tous les modèles utilisés étaient satisfaisants pour prédire les courbes de percées. Un modèle approprié d'adsorption-dispersion-sorption (ADS) a été également développé pour simuler les données mesurées, en fonction de diverses descriptions des processus de transfert de masse au sein de la particule adsorbante.
- Le Cloirec, P [139] dans son travail s'intitulé ''adsorption en traitement de l'air '' a étudié la capacité maximale d'adsorption en pourcentage de différents solvants sur le charbon actif. L'algorithme des séquences de calcul pour la détermination de la hauteur de couche d'un adsorbeura été présenté. Le modèle d'Adams – Bohart , les modèles de transferts de matière et de chaleur sont appliqués afin de décrire les courbes de percées**.**

III.2.2.2. Modèles computationnels (cognitifs)

Parmi les travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption dynamique utilisant des modèles empiriques il existe:

- Cavas, L et al. [140] ont étudié l'élimination dynamique de bleu de méthylène par des feuilles mortes de *P. oceanica* à partir d'une solution aqueuse. L'adsorption est effectuée dans une colonne en lit fixe. L'effet des débits volumiques et les hauteurs du lit sur les performances de la colonne a été étudié. Les débits volumiques étudiés entaient de 3.64, 5.33 et 7.28ml/min correspond aux hauteurs des lits de 3, 6 et 9 cm. Les performances de la colonne ont été modélisées utilisant le model de Thomas et le réseau neuronal artificiel.

Le coefficient de corrélation (R^2) et l'erreur quadratique moyenne (EQM) ont été ainsi calculés pour chaque modèle. Ils ont trouvé que la modélisation par RNA donne des meilleurs résultats avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0.998 et avec une erreur minimale tend vers 0.

- Chowdhury, S et Saha, P.D [141] dans leur étude ont étudié l'adsorption dynamique de bleu de méthylène (BM) sur des balles de riz modifiées avec du NaOH utilisées comme un adsorbant à partir d'une solution aqueuse.

L'opération est faite à l'échelle laboratoire sur une colonne en lit fixe .Les conditions opératoires telles que le débit et la hauteur de lit ont été changées afin d'étudier l'influence de ces conditions sur les performances de la colonne d'adsorption.

Pour le débit volumique, les valeurs opératoires étaient entre 5 à20 ml/min, et les hauteurs des lits prennent les valeurs de 3,5, 6 et 9 cm. La modélisation de l'élimination dynamique a été faite avec trois modèles: modèle de Bed Depth Service Time (BDST), modèle de Thomas et le modèle neuronal (RNA) qui a été ainsi développé pour décrire la cinétique d'adsorption. Le coefficient de corrélation globale (R^2) obtenu avec le RNA était de l'ordre de 0.995 avec une erreur REQM tend vers 0, ce qui a montré la fiabilité du modèle neuronal. Les erreurs d'analyses ainsi les coefficients de corrélations (R^2) ont été calculés entre les données expérimentales et les données prédites pour chaque modèle et sous différents conditions opératoires .Ils ont prouvé que la modélisation neuronale avec le (RNA) est le modèle le plus approprié pour décrire l'adsorption de BM sur un lit fixe.

- Chakraborty, S et al. [142] ont étudié l'adsorption d'un colorant cationique (Crystal violet) à partir de sa solution aqueuse sur La paille de riz modifié par un acide. Leur étude est réalisée à échelle laboratoire sur un lit fixe utilisant une colonne garnie remplie par la paille de riz modifié par un acide. L'effet de différents débits et les hauteurs des lits sur la performance de la colonne a été étudiée. Pour le débit volumique, les valeurs opératoires étaient entre 5 à20 ml/min, et les hauteurs des lits étaient de l'ordre de 3,5, 6 et 9 cm. Ils ont prouvé qu'avec l'augmentation de la hauteur du lit et en diminuant le débit, le temps de passage a été retardé.

La modélisation du procédé d'adsorption a été réalisée avec le modèle du Thomas, le model de BDST et le modèle neuronal (réseau neuronal artificielle, RNA). Le coefficient de corrélation globale (R^2) obtenu par le RNA était de l'ordre de 0.995 avec une erreur REQM très petite. Les erreurs d'analyses avec le coefficient de corrélations (R^2) ont été calculés entre les données expérimentales et les données prédites. Ils ont montré que le modèle neuronal (RNA) est le modèle le plus approprié pour décrire le procédé de l'adsorption sur un lit fixe.

- Tovar-Gomez , R et al. [143] dans leur étude ont étudié l'adsorption dynamique du fluor sur un adsorbant qui est le os carbonisé. Ils ont présenté un modèle hybride basé sur l'équation Thomas et les réseaux de neurones artificiels. Les résultats expérimentaux de la

cinétique, les isothermes et les courbes de percées de l'adsorption du fluorure sur deux types commerciales d'os carbonisé ont été déterminés pour analyser les capacités d'adsorption. Les performances de ce modèle hybride ont été étudiées sous différents conditions opératoires. Les variations des débits volumiques de 0.198 à 0.396 l/h ainsi que les variations des concentrations initiales de 9 à 40 mg/l ont été étudiées.

Ils ont étudié aussi la régression linéaire classique de l'équation de Thomas sous différentes conditions. Les paramètres des modèles ont été évalués. Ils ont montré que le modèle hybride RNA - Thomas donne des meilleurs coefficients de corrélation avec des minimums erreurs quadratiques moyenne (EQM) comparativement avec les résultats obtenus avec l'approche de modélisation linéaire.

- Ettlili ,N [144] a étudié un procédé d'adsorption qui permet de traiter les grands débits de gaz à faible pression et de capter le dioxyde de carbone. Il a utilisé la zéolite 5A est un matériau composite PDMS-charbon actif. Les courbes de percées ont été établies à différent débits volumiques et à différent températures. La modélisation a été faite au moyen de logiciel COMSOL Multihysics permette d'ajuster la cinétique et les paramètres de transfert de masses pour le phénomène d'adsorption et de régénération.
- Kittisupakorn, P et al. [145] dans leur travail développent un modèle de réseau neuronal pour la prédiction de la concentration du chlorhydrique par un procédé d'adsorption constitué de doubles colonnes en lit fixe. Ils ont appliqué le réseau de neurones pour modéliser le système à cause de sa capacité à modéliser un processus non linéaire complexe.

L'algorithme de rétro propagation Lenvenberg – Marquardta été utilisé pour former les différentes architectures de réseaux de neurones. Les architectures optimales de réseaux de neurones (RNA) ont déterminées par la minimisation de l'erreur quadratique moyenne (EQM). Ils ont trouvé que les résultats de simulations montrent que les modèles basés sur les réseauxde neurones de perceptron multicouches décrivent suffisamment les profils de concentration du chlorhydrique par le procédé d'adsorption en donnant des erreurs quadratiques moyennes EQM minimales.

- Saha, D et al. [146] ont étudié l'adsorption dynamique ducadium, Lanthanum et un colorant acide sur *Ascopyllum nodosum*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Azolla filiculoides* respectivement. Les difficultés de la modélisation qu'ils ont les rencontré associées aux modèles mathématiques et les complexités du processus sur un lit fixe font appel à un développement du réseau de neurones artificiels (RNA).

Dans leur travail, le réseau neuronal à base radiale a été développé pour modéliser les courbes de perçages. Les vitesses découlements de l'ordre de 48 et 96 m h^{-1}, les concentrations de lantanum et de Cadmium de 2à 6 mM et de 50 à 100 mg/l pour le colorant acide, les hauteurs des lits de 250 à 400mm ont été étudiées pour prévoir l'effet de ces paramètres sur la capacité d'adsorption. Les courbes de percées du cadmium, du lanthane et du colorant prédites ont été comparées avec l'expérimentales. Leurs résultats montrent que ce réseau donne une représentation assez précise de la courbe percée réelle et ils ont prouvé que la modélisation par le RNA donne des résultats proches aux données expérimentales.

- Yang, M et al. [147] ont développé un réseau de neurone artificiel constitue d'une seule couche cachée pour prédire les courbes des percées d'un acide aminé dans une colonne d'adsorption contient une résine d'échange d'ions utilisant des signes dérivés de système de contrôle thermique. Les courbes de percées ont été établies pour des débits volumiques de 2.24, 7.4 et 16.4 ml/min correspond aux concentrations de 1.25, 1.67 et 1 mg/ml respectivement. Ils ont prouvé que les résultats obtenus montrent que le RNA donne des résultats similaires à celles obtenues expérimentalement.
- Balan, S. M. et al. [148] ont étudié la biodégradation du phénol par *Pseudomonas pictorum* (NICM-2077). l'effet de glucose, extrait de levure, $(NH4)_2SO_4$ et NaCl sur la biodégradation du phénol a été étudiée. un modèle neuronal RNA est développé pour prédire la dégradation de phénol.

Le réseau de neurone (RNA) a été comparé avec le modèle d'Analyse à Régression Multiple (MRA). Ils ont prouvé que le RNA donne une faible erreur quadratique moyenne (EQM) de 2.14%par rapport au l'erreur obtenue par le modèle d'analyse à régression multiple qui a été de l'ordre de 2.45%.

- L'objectif du travail de Krou, N.J dans son thèse de doctorat [26] intitulé: '' Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques'' est de concevoir et mettre en œuvre un petit pilote de traitement d'eau afin d'enchainer un grand nombre de cycles du procédé séquentiel AD-OX (Adsorption-Oxydation) sur charbon actif.

Il a étudié l'évolution, au cours des cycles, la capacité d'adsorption dynamique de différents charbons actifs (commerciaux PICA F22 et issus de la pyrolyse de boue de station d'épuration C-DMAD) pour traiter les différents effluents : (phénol), colorant (tartrazine).

Pour le système phénol / PICA F22 et phénol C/DMAD, les courbes de percées ont été étudiées pour une masse de charbon m= 7.23g et 10.05g respectivement pour le PICA F22 et C-DMAD, une concentration initiale C_0 =5.31 mol/m^3, un débit volumique Q=0.23l/h, une

hauteur de lit H=18cm pour le charbon PICA F22 et 9.81 cm pour le charbon C-DMAD. Pour le système tartrazine / PICA F22, les courbes de percées ont été étudiées pour une masse de charbon m= 25.63g, une concentration initiale C_0 =0.94 mol/m^3, un débit volumique Q=0.23l/h et une hauteur de lit H=18cm. Toutes les expériences ont été faites à température ambiante.

Des simulations numériques sont décrites dans son étude utilisant le Comsol Multiphysics qui approche bien les données expérimentales sans aucun ajustement de paramètre.

III.3. Etat statistique des références bibliographiques

Plusieurs articles ont été publiés dans le domaine de la modélisation dynamique dans différents revues scientifiques. La figure III.1 montre le nombre des articles publiés en fonctions des années en tenant compte toutes les revues scientifiques et la figure III.2 montre le nombre des articles publiés dans le journal de Chemical Enginnering Science.

Pour la figure III.1 on constate que le nombre des articles publiés augmente au cours des années cela signifie l'importance et l'actualité du sujet traité. Cependant en année 2017 en remarque une légère baisse de nombre des articles en tenant compte que cette année n'a pas été encore achevée. Le nombre de publication de cette année est important reflète toujours l'opportunité de la modélisation de l'adsorption dynamique.

Même constations peuvent être attribuées à la figure III.2, on remarque une augmentation des nombres des articles publiés au cours des années, néanmoins une légère baisse dans le nombre des publications à partir de l'année 2016 a été observée et en tenant compte que l'année 2017 n'a pas été encore achevée. Ces statistiques ont été relevées du Système National de Documentation en Ligne (SNDL) [149] prouvent l'actualité et l'importance de la modélisation du phénomène d'adsorption en mode continu.

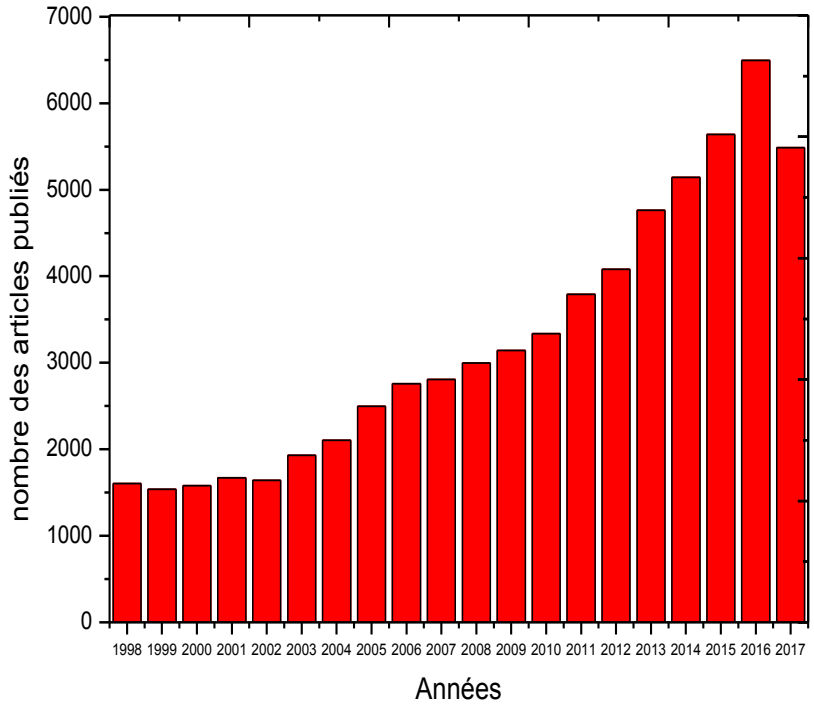


Figure III.1 : Nombre des articles publiés dans toutes les revues scientifiques pour la modélisation de l'adoption dynamique [149].

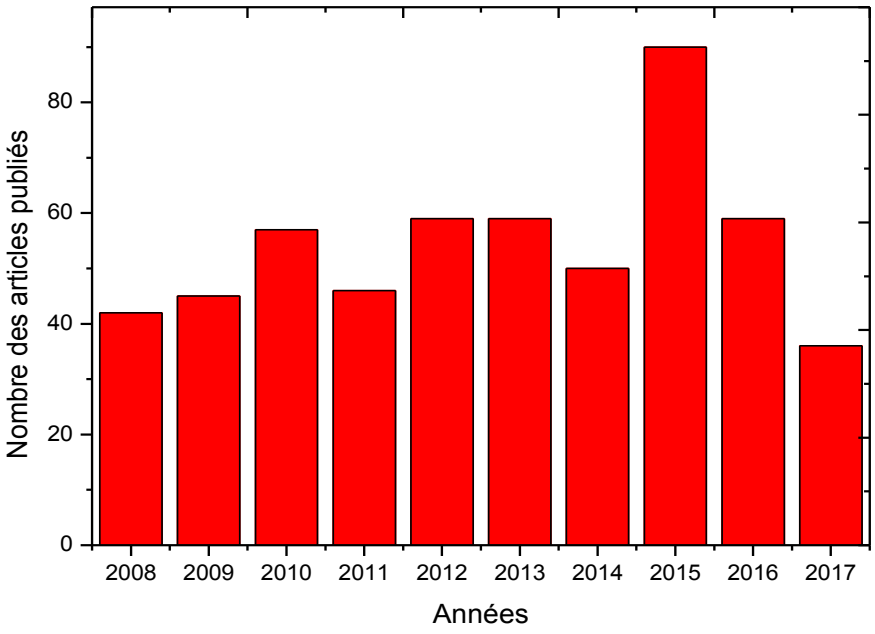


Figure III.2 : Nombre des articles publiés dans la revue scientifique Chemical Engineering Science pour la modélisation de l'adoption dynamique [149].

III.4. Conclusion

L'application de l'adsorption dynamique par les chercheurs scientifiques pour traiter les différents types des effluents est très populaire à cause de sa facilité de fonctionnement et son faible cout. La modélisation neuronale de l'adsorption dynamique présente un outil très puissant à la modélisation paramétrique due à leurs approximateurs universels et à leurs parcimonieux de fonctions. D'après l'étude bibliographique on remarque qu'il y a peu de travaux qui s'intéressent à la modélisation neuronale d'un système complexe contenant plusieurs sous systèmes d'adsorbat-adsorbant sous des conditions opératoires différentes.

La méthode neuronale appliquée pour la prédiction et la simulation est efficace. Les différents tests effectués sur les modèles neuronales permis de calculer un coefficient de corrélation (R^2) proche de 1 et une erreur quadratique moyenne très petite ,tend vers 0.

Chapitre IV :

MATERIELS ET METHODES

IV.1. Introduction

Les difficultés rencontrées lors de l'expérimentation pour obtenir les données expérimentales afin de comprendre le comportement du phénomène de l'adsorption dynamique telles que la consommation du temps, les difficultés de contrôles les paramètres opératoires, le cout des produits chimiques et de matériaux, conduisent les chercheurs d'aborder l'approche de la modélisation et de développer différents modèles qui ont pour objectif de décrire de façon précise le processus d'adsorption tout en évitant les problèmes cités auparavant.

Il existe plusieurs modèles mathématiques dans la littérature qui décrivent les courbes de percées de l'adsorption dynamique. Cependant, ces modèles sont des approches assez anciennes et ne peuvent pas être appliqués dans certains cas, en raison de leurs non linéarité inhérente du système, manque d'information expérimentale et de l'inexactitude des données expérimentale ou les écarts de ses données par rapport aux meilleures conditions.

L'utilisation des réseaux neuronaux artificiels (RNA) comme des approches intelligentes pour la prévision de la performance et la simulation d'un système complexe est de plus en plus populaire ces dernières années, ils ont une option attrayante en raison de leur haut parallélisme, la robustesse, et en plus leur capacité inhérente à extraire des données expérimentales les associations hautement non linéaires et complexes entre les variables du problème sans aucune connaissance exhaustive du système. Ce travail a pour objectifs de :

- Développer un réseau de neurone artificiel (RNA) pour décrire l'adsorption dynamique d'un système simple de p- nitrophénol à partir d'une solution aqueuse à l'aide d'une résine NDA-100 comme adsorbant sous des conditions opératoires différentes. Les données expérimentales ont obtenue à partir de la littérature. Les calculs de coefficients de corrélations (R^2) etles erreurs quadratiques moyennes (EQM) ont été faits afin de déterminer la structure optimal du RNA donnant une meilleure corrélation entre les données expérimentales et celles prédites par le RNA. Ensuite le RNA développé auparavant est exploité en effectuant une interpolation et une prédiction afin de tester la précision de notre réseau.
- Développer un réseau de neurone artificiel (RNA) pour décrire l'adsorption dynamique d'un système complexe organique comprend sept (07) sous systèmes d'adsorbat-adsorbant dont la base des données est dimensionnelle et sous des conditions opératoires différentes. Les données expérimentales ont été obtenues à partir de la littérature. En premier lieu on s'intéresse à obtenir la structure optimal du RNA qui donne une meilleure corrélation entre les données expérimentales et celles prédites par le RNA en calculant les coefficients de corrélations (R^2) et les racines carrées des erreurs quadratiques moyennes (REQM). Afin de

déterminer le modèle le plus approprié, les modèles mathématiques Thomas et Bohart-Adams ont été appliqués. La comparaison entre les modèles est effectuée en calculant les différents types d'erreurs. Le RNA développé et optimisé auparavant est exploité en effectuant une interpolation, et une extrapolation afin de tester la précision de notre réseau.

- Développer un autre réseau de neurone artificiel (RNA) pour prédire l'adsorption en lit fixe d'un système complexe organique comprend six (06) sous systèmes d'adsorbat-adsorbant sous des conditions opératoires différentes, mais la base des données construite dans ce cas-là est une base adimentionelle. Les résultats expérimentaux ont été retirés de la littérature. La structure optimal du RNA qui donne une meilleure corrélation entre les données expérimentales et celles prédites par le RNA est déterminée en calculant les coefficients de corrélations (R^2) et la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM).

Par la suite, le réseau de neurone optimal (MLP-RNA) est comparé avec une autre technique de modélisation en utilisant le modèle de régression linéaire multiple (MLR). Les courbes de régressions ont été obtenues pour les deux modèles ainsi que les performances des modèles ont été déterminées. La comparaison en terme de la racine de l'erreur quadratique moyenne, le coefficient de corrélation et le coefficient de corrélation adjacent a été faite afin de déterminer le modèle le plus précis capable de décrire de façon précise le phénomène d'adsorption dynamique.

IV.2. Modélisation de l'adsorption dynamique en utilisant les réseaux de neurones artificiels

Les réseaux de neurones artificiels sont développés pour prédire les valeurs de la concentration réduite du phénomène d'adsorption dynamique de différents sous-systèmes adsorbat -adsorbant. La modélisation en utilisant le RNA a pour but d'étudier un modèle qui est capable d'estimer et de prédire la concentration réduite de n'importe quel système adsorbant-adsorbat et sous des conditions opératoires différentes.

La procédure de développement de RNA s'articule sur un développement d'un programme utilisant logiciel de MATLAB comme un outil de conception (MATLAB Neural Network Toolbox). Le programme algorithmique comprend : les fonctions d'activations, un nombre de couches cachées, un nombre de neurone dans chaque couche cachée, l'algorithme d'apprentissage et les contraintes en terme d'une racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) et coefficient de corrélation (R^2). Comparativement avec les modèles

mathématiques, le modèle neuronal permet de prédire et d'estimer les données expérimentales obtenues de la littérature avec une précision.

IV.3. Procédure de développement du RNA

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont considérés comme des modèles de boites noires car ils représentent une relation empirique entre les variables d'entrées et de sorties. La première étape de la modélisation neuronale sert à sélectionner et de traiter les points expérimentaux des paramètres d'entrés et de sorties. La deuxième étape c'est l'optimisation proprement dite où les paramètres caractéristiques du réseau de neurone vont être choisis afin d'obtenir la structure optimale. La troisième étape c'est l'étape de l'opération d'apprentissage, le test et la validation du réseau choisi tout en déterminons les erreurs et les coefficients de corrélation entre les données expérimentales et prédites. En dernier lieu les performances de réseau obtenues vont être analysées et comparées.

Les étapes de la méthodologie utilisée pour faire la modélisation neuronale de la concentration réduite des adsorbats sont résumées sur la figure IV.1

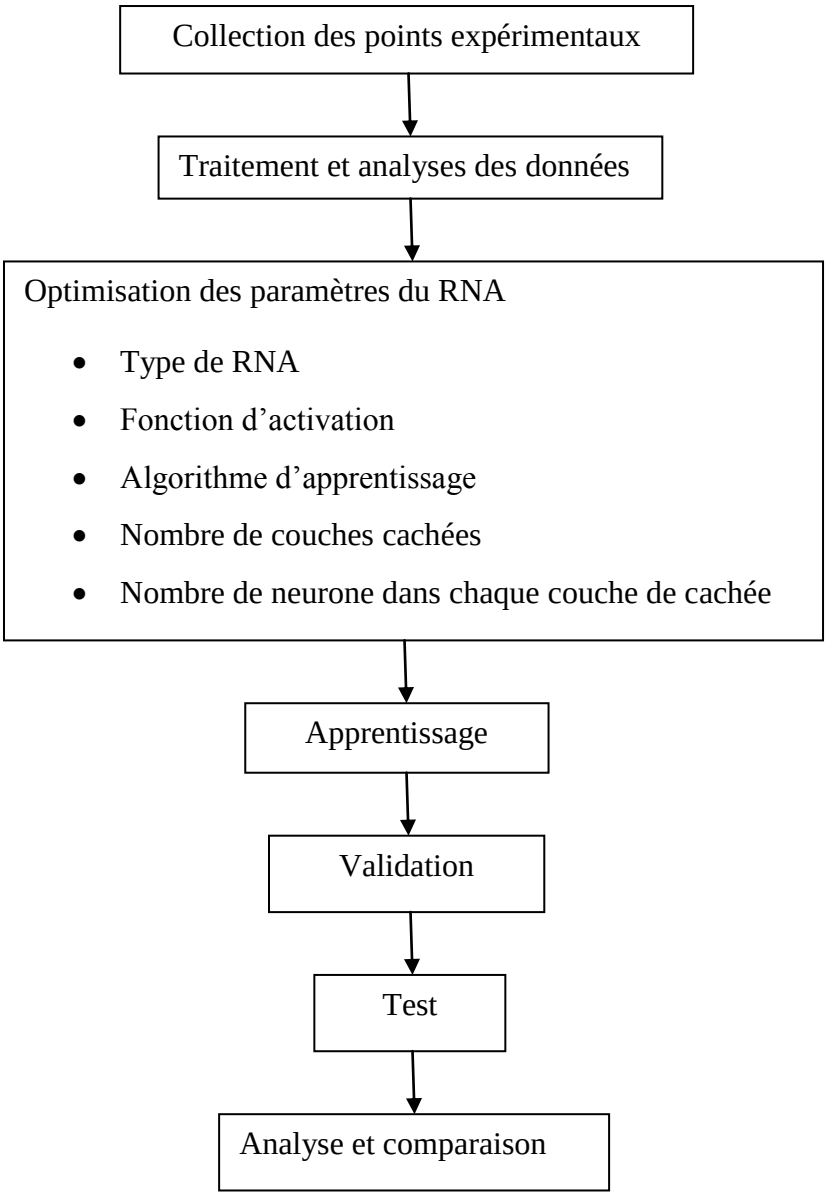


Figure IV.1: Procédure de développement d'un RNA.

La procédure de développement du réseau neuronal a été élaborée en développant un programme utilisant le Matlab Neural Network Toolbox version 8.2 (The Mathworks R2013b). Le programme permet de prédire les comportements complexes des processus et d'établir une comparaison entre les paramètres de sorties prédits et expérimentaux.

IV.4. Modélisation neuronale d'un système simple organique d'adsorbat-adsorbant

Cette étape consiste à développer un réseau de neurone artificiel (RNA) pour décrire l'adsorption dynamique d'un système simple de p- nitrophénol à partir d'une solution aqueuse à l'aide d'une résine NDA-100 comme adsorbant sous des conditions opératoires différentes dont les données expérimentales ont été obtenues à partir de la littérature. En premier lieu on s'intéresse à obtenir la structure optimal du RNA qui donne une meilleure corrélation entre les données expérimentales et celles prédites par le RNA, les calculs de coefficients de corrélations (R^2) et les erreurs quadratiques moyennes (EQM) ont été fait.

IV.4.1. Collecte de la base des données

Les données expérimentales du phénomène d'adsorption dynamique concernant les concentrations réduites du p-nitrophénol comme étant l'adsorbat choisit à étudier sur une résine NDA-100 choisie comme étant un adsorbant ont été retirées à partir de l'article de Pan B.C et al [108] et arrangées sous forme une matrice. Les caractéristiques de la résine NDA-100 sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Propriétés de la résine NDA-100 [108].

Surface spécifique (m^2/g)	721.50
Diamètre de particule (mm)	0.75
Densité apparente (kg/m^3)	321.90

L'adsorbat étudié est le p-nitrophénol dont ces propriétés ont été déterminées à partir de la référence [108]. Les caractéristiques du p-nitrophénol sont présentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Caractéristiques du p-nitrophénol [108].

Formule brute	$C_6H_5NO_3$
Masse molaire	139.11
Longueur d'onde	318
pka	7.16 (dans l'eau)

IV.4.2. Sélection des paramètres d'entrés et de sorties du RNA.

Les variables d'entrées et de sorties de cette partie ont toujours été sélectionnées en fonction des interactions et les propriétés des composés organiques, les caractéristiques des adsorbants

et conditions opératoires de l'adsorption dynamique. Les paramètres d'entrés influençant sur la capacité d'adsorption dynamique sont : (le temps (t), la surface spécifique du résine (A), le diamètre des particules du résine (dp), la masse de la résine (m) , hauteur du lit(H), la densité du résine (ρ**)**, la masse molaire du p-nitrophénol (M), la concentration initiale (C_0) et le débit volumique (Q)). La sortie désirée est la concentration réduite (C/C_0) de notre adsorbat et qui varie entre [0, +1]. Les paramètres d'entrés ont montré dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Paramètres d'entrées retirés utilisés dans ce travail [108].

$t_{perçage}$ (min)	A (m^2/g)	dp (mm)	m (g)	H (m)	ρ (kgm^{-3})	M (g/mol)	C_0 (mol/m^3)	Q (m^3/min)
4701	721.5	0.75	3	0.0571	321.9	139.11	5.32	4.99E-07
2573.4	721.5	0.75	3	0.0571	321.9	139.11	5.32	9.97 E-07
2136.6	721.5	0.75	3	0.0571	321.9	139.11	5.32	1.49 E-06

IV.4.3. Préparation et division des données

Les points des données expérimentales forment dans une matrice de dimension (118.10) sont implémentés au RNA et divisés en trois phases : l'apprentissage, le test et la validation. Deux tiers ont été utilisés pour la phase d'apprentissage et un tiers pour la phase de validation ce qui résulte 79 partitions pour la phase d'apprentissage et 39 partitions pour la phase de validation. Ensuite la phase de validation initiale a été divisée en deux entre la phase de test (20 partitions) et la phase de validation (19 partitions).

IV.4.4. Normalisation partielle des données

Les points des données expérimentales sont normalisés dans un intervalle [-1, +1] pour éviter le risque de la saturation. La normalisation est faite utilisant la fonction *mapminmax* dans son expression est donnée par la relation suivante :

$$X_{norm} = 2\left(\frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}}\right) - 1 \qquad \text{(IV.1)}$$

Ou X_i est la variable d'entrée ou de sortie, X_{min} et X_{max} sont les valeurs maximales et minimales de la variable X.

IV.4.5. Apprentissage et structure du réseau adopté

Nous avons choisi une structure de base d'un RNA multicouche à trois (03) couches : une couche d'entrée, une couche de cachée et une de sortie. Le nombre de neurones utilisé dans la couche d'entrée est 09 correspond aux neuf (09) paramètres d'entrés, et pour la couche de sortie le nombre de neurone est 01 correspond à la concentration réduite du p-nitrophénol. L'algorithme d'apprentissage utilisé est celui de Levenberg- marquardt (apprentissage supervisé). Les fonctions de transferts utilisées sont la tangente hyperbolique tansig pour la couche cachée et la fonction linéaire purelin pour la couche de sortie. Pour obtenir un réseau de neurone optimal donnant des résultats approximatifs aux données expérimentales, une couche cachée a été utilisée en changeant le nombre de neurones de 1 à 10. L'apprentissage du model est effectué, chaque topologie a été répétée trois fois afin d'obtenir la structure optimale. L'architecture de RNA est montrée sur la figure IV.2.

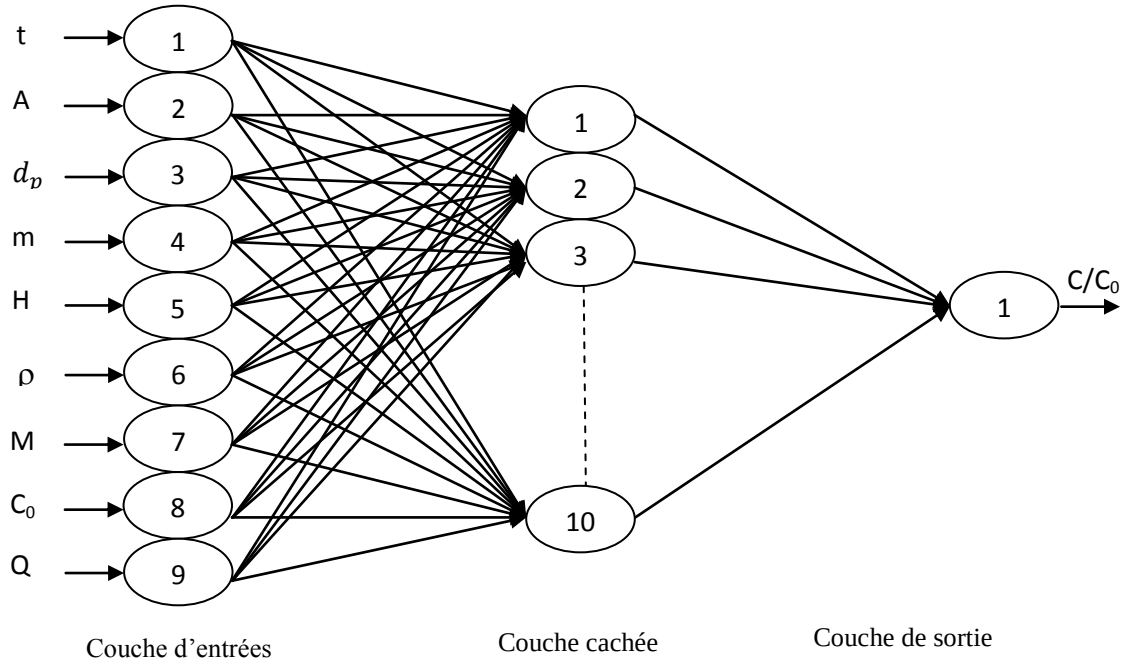


Figure IV.2 : Architecture du réseau de neurone développé.

Les performances du réseau obtenu ont déterminées en calculons le coefficient de corrélation (R^2) et l'erreur quadratique moyenne donnés par les relations suivantes :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_q^p \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit}\right]^2}{\sum_q^p \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_n\right]^2} \qquad \text{(IV.2)}$$

$$EQM = \frac{1}{p}\sum_{q=1}^{p}\left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit}\right]^2 \quad (IV.3)$$

IV.5. Modélisation d'un système complexe organique d'adsorbat-adsorbant

IV.5.1 . Elaboration d'une base des données dimensionnelle.

IV.5.1.1. Modélisation neuronale

IV.5.1.1.1. Collecte des données

Cette étape a pour objectif de collecter les données expérimentales pour construire un RNA. Pour cela une base de données expérimentale comprend deux mille sept valeurs (2007) correspond aux sept sous-systèmes adsorbat-adsorbant et neuf paramètres d'entrés relatives à l'adsorption dynamique a été rassemblée à partir des articles cités dans la littérature [26, 72, 105, 106, 107, 108].

Le tableau IV.4 présente les sous-systèmes adsorbant / adsorbat sélectionnés, le nombre des points expérimentaux pour chaque système ainsi que le nombre de courbes de percées correspondant.

Tableau IV.4: Systèmes adsorbant - adsorbat et le nombre des points des données expérimentales utilisés dans ce travail.

	Numéro du système	Adsorbant	Adsorbat	Nombre des points expérimentaux	Nombre des courbes de percées	Références
	1	Charbon Actif	phénol	418	30	[26, 105]
	2	Résine NDA-100	phénol	311	7	[108]
	3	Charbon Actif	Decanesulfonate de sodium	525	10	[72]
	4	Charbon Actif	Decylsulfonate de sodium	384	5	[72]
	5	Charbon Actif	Trinitrotoluène	156	11	[106]
	6	Charbon Actif	p-nitrophénol	60	3	[107]
	7	Résine NDA-100	p-nitrophénol	153	4	[108]
Total	07	07	07	2007	70	06

IV.5.1.1.2. Analyse des données

Cette étape a pour but d'effectuer une analyse des données pour déterminer les caractéristiques discriminantes pour faire la différentiation de ces données. L'analyse des

données influe directement sur la taille de la base, sur les performances du système (pouvoir de séparation,…) et par conséquent sur le temps d'apprentissage.

IV.5.1.1.3. Sélection des paramètres d'entrés et de sorties du RNA

La base de données a été arrangée sous forme une matrice de dimension (2007,10), présentée comme suivant :

- (2007 ; 9) pour la matrice d'entrée.
- (2007 ; 1) pour la matrice de sortie.

Les paramètres d'entrés et de sortie ont choisi selon les interactions existant entre les propriétés des composés organiques, les caractéristiques des adsorbants et les conditions d'exploitation de l'adsorption dynamique.

Les paramètres d'entrés sont généralement mesurables et se trouvent en commun dans les articles sélectionnés. Les paramètres de sortie sont parfois difficiles de les mesurés, les données de sortie ont pris de la littérature et utilisé pour modéliser et prédire le processus de l'adsorption en lit fixe.

Les différents paramètres d'entrés qui peuvent influencer sur la capacité d'adsorption dynamique sont : (le temps, la surface spécifique de l'adsorbant, le diamètre des particules, la masse de l'adsorbant, la hauteur du lit, la densité du l'adsorbant, la masse molaire de l'adsorbat, la concentration initiale et le débit volumique).

Ces variables ont un effet significatif sur le rendement d'adsorption. Toutefois, la sortie désirée est la concentration réduite (C/C_0) de l'adsorbat et qui varie entre [0,+1]. Les paramètres d'entrés et de sortie ont montrés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Paramètres d'entrés et de sorties retirés à partir des références choisies.

	Parameters	**Symbol**	**Unité**	**Minimum**	**Maximum**	**Moyenne**
Entrées	Temps	t	min	0	7.7318×10^{3}	1.8663×10^{3}
	Surface spécifique	A	m^2/g	122.5	1200	934.2095
	Diameter de particule	dp	mm	1.93×10^{-6}	30	2.1392
	Masse	m	g	1.17	23	5.7820
	Hauteur du lit	H	m	0.0310	0.18	0.0926
	Densité apparent	ρ	Kg/m^3	321.9	1837	591.9266
	Masse molaire	M	g/mol	94.11	244.33	177.2613
	Concentration initiale	C_0	mol/m^3	0.082	5.32	2.1344
	Debit volumique	Q	m^3/min	4.99×10^{-7}	6.66×10^{-5}	8.506×10^{-6}
Sortie	Concentration réduite	$\frac{C}{c_0}$	(-)	0	0.9984	0.3804

IV.5.1.1.4. Division de la base des données

La division de la base est une étape nécessaire pour développer un réseau de neurone artificiel. La division de la base de données globale est effectuée parfois en deux sous bases : une base pour la phase d'apprentissage et une base pour la phase de test. Des fois en rencontre un problème lors de l'apprentissage de nos réseaux neuronaux connu parle surapprentissage, ce qui nous oblige de diviser la base de la donnée en trois (03) sous bases : base d'apprentissage, base pour la phase de test et la troisième pour la phase de validation qui sert à tester le comportement du réseau pour des données pour lui sont inconnues.

Cette division sert d'éviter et d'arrêter l'apprentissage avant la production de ce problème [150] et nécessite une base plus au moins grande pour diviser la base totale en trois.

IV.5.1.1.5. Normalisation partielle des données

Un prétraitement sert à éviter de tomber dans la saturation lorsque l'apprentissage aura lieu s'agit d'effectuer une normalisation des points des données expérimentales pour les variables d'entrées et de sorties.

Les données ont été normalisées entre Y_{min}= -1 et Y_{max}= +1. Cette opération est faite utilisant la fonction **mapminmax** dans son expression est donnée par la relation suivante :

$$Y = (Y_{max} - Y_{min}) \left(\frac{X - X_{min}}{X_{max} - X_{min}}\right) + Y_{min} \qquad \text{(IV.4)}$$

La dénormalisation est réalisée par la fonction mapminmax ('reverse') selon la relation (IV.2) donnée par l'équation suivante :

$$Y = (X_{max} - X_{min}) \left(\frac{Y - Y_{min}}{Y_{max} - Y_{min}}\right) + X_{min} \qquad \text{(IV.5)}$$

Où : X est la valeur d'entrée ou de sortie originale. Y est la valeur normalisée correspondante. X_{min} et X_{max} sont les valeurs maximales et minimales de la variable X.

IV.5.1.1.6. Apprentissage du réseau de neurone.

Dans notre étude un apprentissage supervisé a été appliqué utilisant un algorithme de Leverberg- Marquardt (trailm) à cause de sa rapidité et sa fiabilité.

L'erreur quadratique moyenne utilisée comme un critère d'arrêt pour faire la comparaison entre la réponse expérimentale et la réponse prédite par le RNA.

L'algorithme d'ajustement des poids permettre de réduire l'erreur et de corriger la sortie du RNA.

Lorsque la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) atteinte un minimum et le coefficient de corrélation (R^2) sera proche de 1 l'apprentissage est arrêté.

Concernant le nombre de neurone dans la couche cachée, un balayage de neurones a été appliqué car il n'a pas une règle précise pour fixer le nombre de neurones dans la couche cachée, mais ce dernier peut être déterminé empiriquement lorsque l'apprentissage est arrêté.

Dans notre cas la base de données est constituée de 2007 points est exploitée au RNA et répartie comme suit: deux tiers pour la phase d'apprentissage et un tiers pour la phase de validation, ce qui résulte une partition de 1338 points de données pour l'apprentissage et 669 points de données pour la phase de validation, respectivement. La phase de validation initiale (669 points de données) a été divisée par la suite en deux formant une phase de test comprend 335 points de données et une phase de validation de 334 points de données.

Quatre (04) sous-modèles ont été développés. Pour chaque sous-modèle, le nombre de neurones dans la couche d'entrée est fixé par 9, le nombre de couches cachées a été changé de 1 à 2 avec un changement de nombre de neurones dans chaque couche de 4 à 34 neurones. Les fonctions de transferts tangent sigmoïde (tansig) et logarithmique sigmoïde (logsig) ont été également utilisées dans les couche cachée.

Pour la couche de sortie, un neurone est utilisé avec la fonction de transfert linéaire (Purelin). L'algorithme de formation utilisé dans ce travail est Levenberg-Marquardt (LM). Chaque topologie a été répétée trois fois afin d'obtenir la structure optimale du modèle neuronal. Les étapes d'optimisation des paramètres du RNA sont montrées dans l'organigramme (IV.3) suivant :

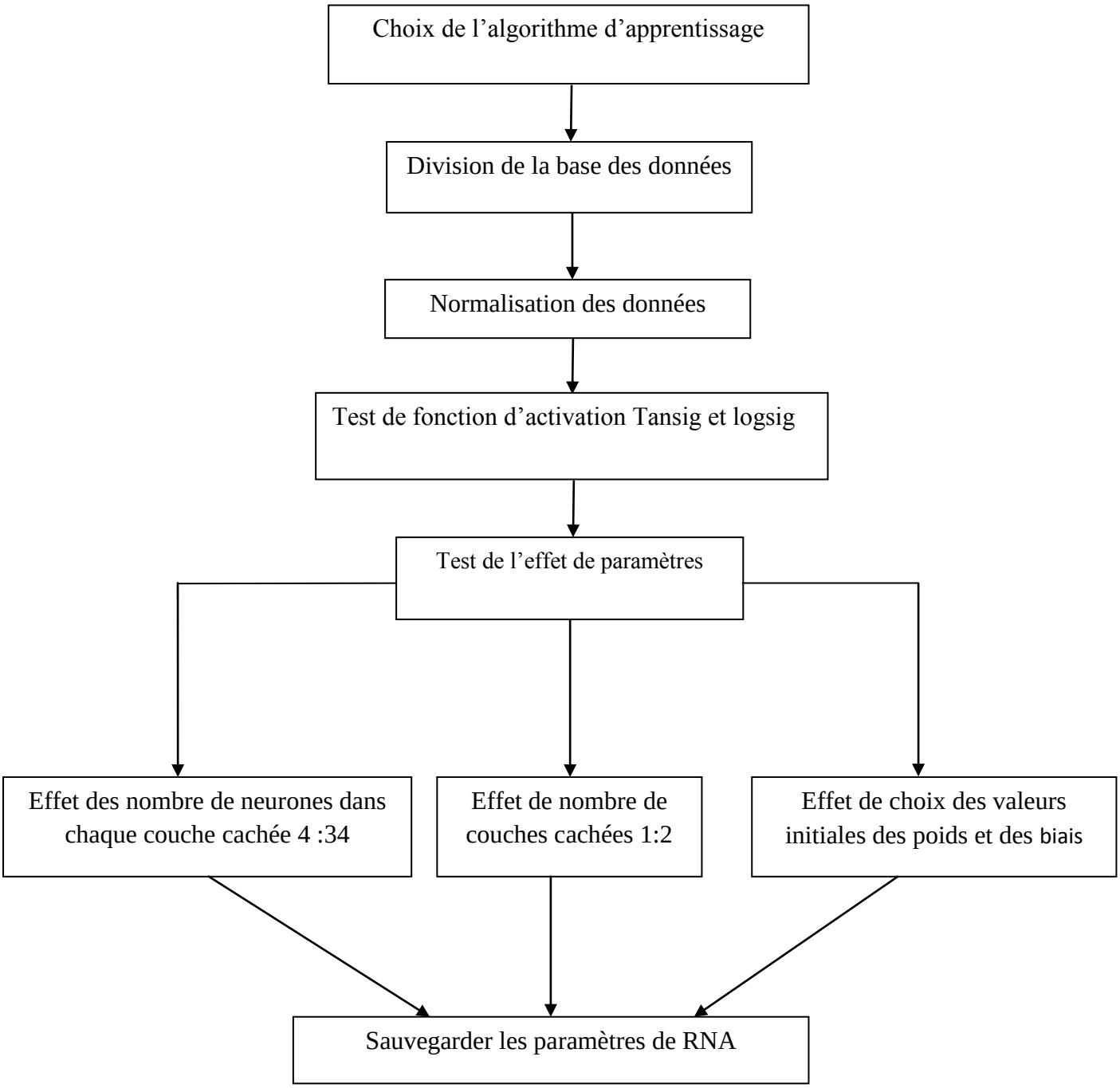


Figure IV.3 : Etapes d'optimisation du RNA.

Les performances de RNA ont été déterminées en terme de coefficient (R^2) et de racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) données par les relations suivantes :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_q^p \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit}\right]^2}{\sum_q^p \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_n\right]^2} \quad \text{(IV.6)}$$

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{p}\sum_{q=1}^{p}\left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit}\right]^2} \quad \text{(IV.7)}$$

Où, q est le nombre de points expérimentaux, $\left(\frac{C}{C_0}\right)^{exp}$ est la concentration réduite expérimentale et $\left(\frac{C}{C_0}\right)^{predit}$ est la concentration réduite prédite par le RNA.

IV.5.1.2. Modélisation mathématique

Au cours des dernières années, divers modèles mathématiques sont utilisés pour décrire les données d'adsorption sur colonne en lit fixe. Dans la présente étape, les modèle de Thomas et Bohard-Adams ont été appliqués pour décrire d'un part la dynamique d'adsorption en lit fixe des composés organiques et de l'autre part pour déterminer le modèle le plus approprié et capable de décrire ce phénomène comparativement avec le model neuronal développé.

IV.5.1.2.1. Modèle de Thomas

Le modèle le plus cité dans la littérature est celui de Thomas. Il a été utilisé pour l'adsorption des composés organiques, inorganiques et métaux lourds (voir chapitre I). L'équation de ce modèle est écrite comme suit :

$$\ln\left[\frac{C_0}{C_t} - 1\right] = \frac{K_{Th} q_0 m}{Q} - K_{Th} C_0 t \quad \text{(IV.8)}$$

Avec :

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

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

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

k_{Th} : Constante de Thomas (l .mg^{-1}. h^{-1}).

q_0: Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse (mg. g^{-1}).

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

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

IIV.5.1.2.2. Modèle de Bohart- Adams

Le modèle a été proposé par Bohart et Adams en 1920, pour décrire l'adsorption du chlore gazeux sue le charbon actif (voir chapitre I). L'équation du modèle est donnée par la relation suivante :

$$\ln\left[\frac{C_t}{C_0}\right] = K_{BA}C_0t - K_{BA}N_0\frac{Z}{U_0} \quad \text{(IV.9)}$$

N_o et K_{BA} déterminées à partir de la partie linéaire du tracée de ln $\left({}^{C_t}/_{C_0}\right)$en fonction du temps.

Où :

C_0 , C_t : Concentration de l'adsorbat initiale et à la sortie respectivement (mg/l).

Z : Hauteur du lit (cm)

U_0 : Vitesse superficielle en (cm/min)

N_0 : La concentration de saturation (mg/l)

K_{BA} : Coefficient de transfert de masse (l/mg.min)

Afin d'évaluer le modèle le plus approprié, les modèles Thomas et Bohart-Adams ont été mis en place. À partir de l'équation (IV.8) et (IV.9), les rapports (C / C_0) ont été déterminés en fonction du temps (t). La fonction lsqcurvefiten introduisons l'algorithme génétique est appliqué pour résoudre les problèmes non linéaires des moindres carrés. Les données d'entrées sont les xdata, et les données de sorties sont les ydata. Les entrées et les sorties sont des matrices de même taille. La syntaxe générale de cette fonction et s'écrite comme suit :

$$[x,resnorm] = lsqcurvefit(fun,X_0,xdata,ydata,...) \quad \text{(IV.10)}$$

Avec : X_0 est le point de départ initial.

IIV.5.1.2.3. Algorithme génétique

Les algorithmes génétiques (AG) sont des méthodes d'optimisations utilisées pour traiter les problèmes complexes [151].

Ils se basent sur les mécanismes de la sélection naturelle et de la génétique.

Dans les années 1960, les recherches avancées dans le domaine de la génétique conduisent la naissance du Théorie synthétique de l'évolution. Watson et Crick en 1953 [152] ont publié la structure de l'ADN et permet de donner un cadre rigoureux à la théorie de Darwin [153]. Ensuite Lawrence Fogel [154, 155] et quelques autres chercheurs introduisaient le genetic

programming. Allemagne Rechenbergen 1973 et Schwefelen 1977 ont développé par la suite le concept d'évolution strategy. Toutes ces contributions contribuent à l'utilisation conjointe des concepts de mutation et de sélection.

Finalement en 1975, Holland qui est le premier qui a introduit le terme d'algorithme génétique (AG), mais, malheureusement son ouvrage n'était pas centré sur les problèmes d'optimisations. Dans la thèse de De Jong en 1975 [156], il a centré son travail sur la résolution des problèmes d'optimisations utilisation des AG [157]. Les AG ensuite ont très développés et beaucoup des applications sont effectuées sur les problèmes d'optimisations. Leur développement est dû principalement à l'augmentation des capacités de calcul des ordinateurs.

Dans un problème donné dont la solution est inconnue, ces solutions possibles sont créées aléatoirement. On appelle ces ensembles de solutions la population (ou variables déterminer) sont alors utilisés dans des séquences de gènes qui seront combinés avec d'autre gènes afin de construire les individus.

L'algorithme génétique de base comprend trois opérations suivantes :

- Sélection
- Reproduction
- Mutation

IIV.5.1.2.3.1. Codage d'individu

La stratégie normale pour coder un algorithme génétique possède plusieurs paramètres est de coder chaque paramètre comme une séquence de bits. Ensuite Les séquences sont tronquées pour construire une grande séquence.

IIV.5.1.2.3.2. Opérations génétiques

L'algorithme génétique effectue les trois opérations suivantes :

a) Sélection

C'est un processus ou les individus sont copiés selon la valeur de leur fonction objective. Cette fonction est peut être définie comme une mesure de profit. Lorsque les individus sont copies selon leur valeur *f*, ceci veux dire que les individus possèdent des valeurs élevées. Cela implique une version artificielle de la ''suivie des plus forts'' de Darwin.

Il ya plusieurs méthodes d'implanter la sélection, la roue de roulette biaisée est considérée la plus simple, dont la probabilité de reproduction d'un individu est liée de sa valeur par rapport à la totalité des valeurs de la population.

b) Reproduction

C'est une étape ou de nouveaux individus sont formés à partir de parents. Lorsqu'un croisement entre deux parents est réalisé on aura une formation de nouveaux individus. Si la position aléatoire *k* est choisie aléatoirement dans un intervalle entre [1, *l*-1], le croissement se fait en faisons varier les bits de la position *k*+1 à *l*.

Avec *l* est la longueur de l'individu

c) Mutation

Processus ou on aura un changement de la valeur un bit. Il joue un rôle secondaire dans l'algorithme génétique. Il permet d'assurer qu'aucun point dans l'espace n'atteint une probabilité nulle. Après cette étape si les critères d'arrêts sont satisfaisants l'algorithme génétique est arrêté si non toutes les étapes précédentes vont être répéter jusqu'à atteindre un critère acceptable [21]. La procédure de l'algorithme génétique peut être résumée par l'organigramme présenté dans la figure (IV.4) :

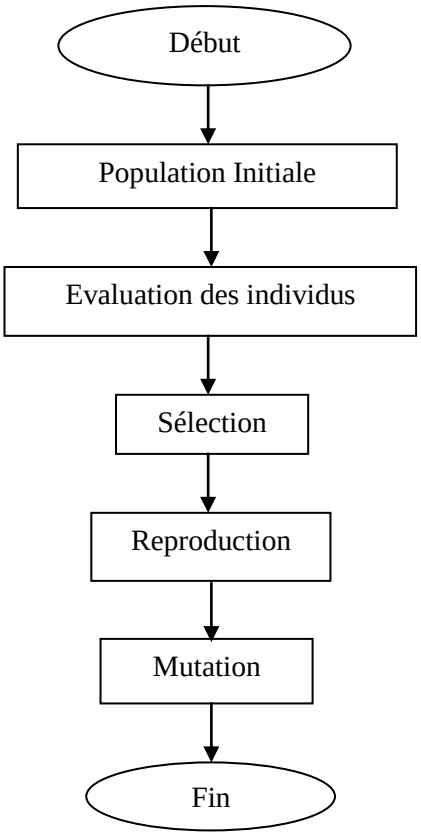


Figure IV.4 : Organigramme de déroulement de l'algorithme génétique

IV.5.1.3.Analyses statistiques

Le calcul de la fonction d'erreur est nécessaire pour évaluer les courbes de perçages de l'adsorption dynamiques aux celles obtenues expérimentalement. Par conséquent, à l'aide de MATLAB, la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne RMSE et le coefficient de corrélation (R^2) ont été calculés entre les données expérimentales et prédites par le RNA.

Les relations mathématiques de la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM),la somme des erreurs absolues (SEA) ,test statistique du Chi-carré (X^2) le long avec le coefficient de corrélation sont données par les relations suivantes [96, 158] :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_q^p \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit}\right]^2}{\sum_q^p \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_n\right]^2} \quad \text{(IV.11)}$$

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{p}\sum_{q=1}^{p}\left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predit}\right]^2} \quad \text{(IV.12)}$$

$$SEA = \sum_{i=1}^{n}\left|\left(\frac{C}{C_0}\right)_{predict} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_{exp}\right|_i \quad \text{(IV.13)}$$

$$\chi 2 = \sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\left(\left(\frac{C}{C_0}\right)_{predict} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_{exp}\right)^2}{\left(\frac{C}{C_0}\right)_{predict}}\right]_i \quad \text{(IV.14)}$$

Où, q est le nombre de points expérimentaux, $\left(\frac{C}{C_0}\right)^{exp}$ est la concentration réduite expérimentale et $\left(\frac{C}{C_0}\right)^{predit}$ est la concentration réduite prédite par le RNA.

IV.5.2. Elaboration d'une base des données adimensionnelle.

Dans la présente étape, une tentative a été faite pour développer un réseau neuronal artificiel de perceptron multicouches (MLP-ANN) pour prédire l'adsorption dynamique d'un système complexe organique comprend six sous systèmes d'adsorbant-adsorbat dans une phase liquide solide sous différentes conditions.

La base des données construite dans ce cas-là été normalisée afin d'obtenir des paramètres adimensionnels pour éviter les problèmes des unités.

L'efficacité du modèle développé (RNA) était testée par comparaison de ce dernier avec les méthodes d'analyses classiques telle que le modèle de régression linéaire multiple (MLR). Les coefficients de corrélations, les coefficients de corrélations ajustés et les racines carrées des erreurs quadratiques moyennes ont été déterminés entre les données expérimentales et les données prédites.

IV.5.2.1. Modélisation neuronale

IV.5.2.1.1. Collecte des données

Les points de données expérimentales ont été recueillis en utilisant les données disponibles dans la littérature. Ils sont obtenus à l'aide du logiciel engauge digitizer 4.1. Mille huit cent cinquante-neuf (1859) données ont été exploitées et arrangées sous forme d'une matrice.

Six sous systèmes d'adsorbat – adsorbant ont été étudiés dans cette partie sélectionnés parmi les sept sous-systèmes cité auparavant.

Les systèmes adsorbant-adsorbat étudiés dans ce travail et leurs références ont été présentés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6: Systèmes adsorbant –adsorbat étudiés dans cette partie.

Adsorbant	Adsorbat	Références
Charbon actif	Phénol	[26, 105]
Résine NDA-100	Phénol	[108]
Charbon actif	Decanesulfonate de sodium	[72]
Charbon actif	Decylsulfonate de sodium	[72]
Charbon actif	Trinitrotoluène	[106]
Résine NDA-100	p-nitrophénol	[108]

IV.5.2.1.2. Analyse des données

L'analyse des données est effectuée de même façon comme il a été adopté auparavant utilisant une base adimensionnelle et qui sert à déterminer les caractéristiques discriminantes pour faire la différentiation de ces données.

IV.5.2.1.3. Choix des paramètres d'entrés et de sorties du RNA.

Selon la nature de problème les paramètres d'entrés et de sortie ont été choisi. Neuf paramètres d'entrés retirés de la littérature correspond aux temps d'apprentissage, la surface spécifique de l'adsorbant, le diamètre des particules, la masse de l'adsorbant, la hauteur du lit, la densité du l'adsorbant, la masse molaire de l'adsorbat, la concentration initiale et le débit volumique. La sortie désirée c'est la concentration réduite de l'adsorbat étudié.

La base de données a été normalisée dans l'intervalle [0,1] avant d'être implémenté au RNA. Chaque paramètre d'entré est devisé sur sa valeur maximale afin d'obtenir des valeurs adimensionnelles. La base est arrangée sous forme une matrice de dimension (1859,10), présentée comme suivant :

- (1859 ; 9) pour la matrice d'entrée.
- (1859 ; 1) pour la matrice de sortie.

Les paramètres d'entrés et de sortie retirés à partir des références sélectionnés sont présentés dans le tableau (IV.7):

Tableau IV. 7: Paramètres d'entrés et de sortie retirés à partir des références sélectionnées.

	Paramètres	**Min –Max**
Entrées	Temps (t/t_{max})	0-1
	Surface spécifique (A/A_{max})	0.10-1
	Diamètre de particule (dp/dp_{max})	0.025-1
	Masse d'adsorbant (m/m_{max})	0.1164-1
	Hauteur du lit (H/H_{max})	0.1722-1
	Densité apparante (ρ/ρ_{max})	0.1752-1
	Masse molaire (M/M_{max})	0.3852-1
	Concentration initiale (C_0/C_{0max})	0.0154-1
	Débit volumique (Q/Q_{max})	0.0075-1
Sortie	Concentration réduite (C/C_0)	0-0.9976

IV.5.2.1.4. Partage de la base des données

Les points de données expérimentaux construisent une matrice de dimension (1859.10) sont implémentés au RNA et divisés en trois phases : l'apprentissage, le test et la validation. Deux tiers ont été utilisés pour la phase d'apprentissage et un tiers pour la phase de validation ce qui résulte 1240 partitions pour la phase d'apprentissage et 619 partitions pour la phase de validation. Ensuite la phase de validation initiale a été divisée en deux entre la phase de test (310 partitions) et la phase de validation (309 partitions).

IV.5.2.1.5. Double normalisation

Les points des données expérimentales désirées à apprendre sont subissent une deuxième $2^{ème}$ normalisation dans un intervalle [-1, +1] pour éviter le problème de saturation lors de

l'apprentissage. Cette opération est faite utilisant la fonction *mapminmax* dans son expression est donnée par la relation suivante :

$$X_{norm} = 2\left(\frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}}\right) - 1 \qquad \text{(IV.15)}$$

Ou X_i est la variable d'entrée ou de sortie, X_{min} et X_{max} sont les valeurs maximales et minimales de la variable X.

IV.5.2.1.6. Apprentissage neuronale

Le même principe d'apprentissage est appliqué utilisant l'apprentissage supervisé avec un algorithme de Leverberg-Marquardt (trailm) due à sa fiabilité et sa rapidité.

Pour faire la comparaison entre la réponse expérimentale et la réponse prédite par le RNA la racine de l'erreur quadratique moyenne utilisée est fixée préalablement. L'algorithme d'ajustement des poids permettre de réduire l'erreur et de corriger la sortie de RNA.

Dans cette partie une couche d'entrée est utilisé comprend neuf neurones. Chaque neurone correspond à un paramètre d'entré. Une couche de caché a été utilisé en varions le nombre de neurone de 10 à 34, et un neurone a été utilisé dans la couche de sortie correspond à la concentration réduite de l'adsorbat. Les fonctions hyperboliques tangent sigmoïde (tnasig) et logarithmique sigmoïde (logsig) ont été utilisées dans la couche cachée. Concernant la couche de sortie la fonction d'activation linéaire (purelin) a été appliquée. Chaque topologie a été répétée trois fois pour avoir la structure optimale du modèle RNA.

La structure de réseau de neurone adopté est montrée sur la figure IV.5.

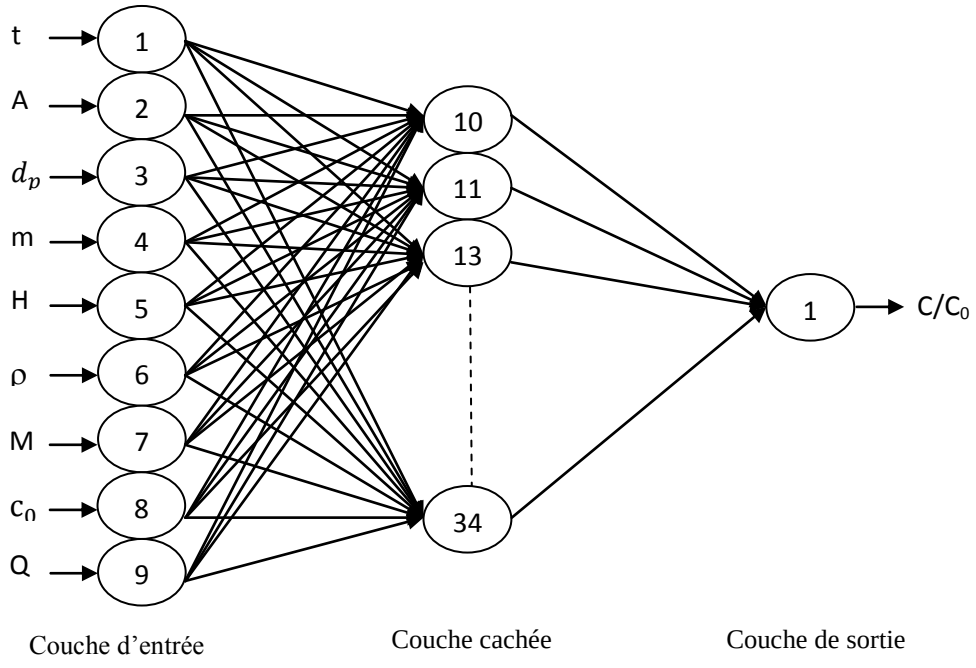


Figure IV.5 : Structure de réseau de neurone adopté

Pour évaluer les courbes de perçages de l'adsorption dynamiques aux celles obtenues expérimentalement, la fonction d'erreur est nécessaire de la déterminée. Par conséquent, à l'aide du MATLAB, la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne RMSE, le coefficient de corrélation (R),le coefficient de corrélation ajusté (R_{adj}^2) ont été calculés entre les données expérimentales et prédites par le RNA.

IV.5.2.2. Modélisation utilisant le modèle de régression linéaire multiple (MLR)

Les modèles de régressions linéaires (MLR) qui sont des méthodes de modélisation très utilisées et très connus [159]. Ils ont utilisé comme une base pour certaines méthodes multivariées. Les MLR sont représentés sous forme une relation quantitatif relie un ensemble de variables prédictives (X) à une réponse y comme il est indiqué dans l'équation suivante :

$$y = A_0 + \left(\sum_{k=1}^{N} A_k X_k\right) \quad \text{(IV.16)}$$

Où y est la variable dépendante, X_k représente les variables d'entées, A_k représente les coefficients de ces variables d'entrées, et A_0 est l'interception de l'équation.

Tous les calculs du modèle de régression linéaire multiple (MLR) ont été réalisés en utilisant le logiciel XLSTAT version 2016.

Les paramètres statistiques comme la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM), le coefficient de corrélation (R) et le coefficient ajusté (R^2_{adj}) ont été calculés pour estimer et comparer les performances des deux modèles : le modèle neuronal à perceptron multicouche développé (MLP- RNA) et le modèle de régression linéaire multiple (MLR).

Ces paramètres statistiques ont été calculés en utilisant les équations suivantes [160- 161]:

$$R = \frac{\sum_{k=1}^{N}(y_{exp}-\overline{y_{exp}})(y_{pred}-\overline{y_{pred}})}{\sqrt{\sum_{K=1}^{N}(y_{exp}-\overline{y_{exp}})^2 \sum_{K=1}^{N}(y_{pred}-\overline{y_{pred}})^2}} \quad \text{(IV.17)}$$

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{(1-R^2)(N-1)}{N-K-1} \quad \text{(IV.18)}$$

$$REQM = \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right)\left(\sum_{K=1}^{N}\left[\left(y_{exp} - y_{pred}\right)\right]^2\right)} \quad \text{(IV.19)}$$

La variable N est le nombre de données; K est le nombre de variables (entrées); y_{exp} et y_{pred} sont les valeurs expérimentales et prédites, respectivement; $\overline{y_{exp}}$ et $\overline{y_{pred}}$sont respectivement les valeurs moyennes pour les valeurs expérimentales et les valeurs prédites.

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre un réseau de neurone artificiel (RNA) a été développé comme une méthode d'intelligence pour décrire l'adsorption dynamique d'un système simple adsorbant – adsorbat et de deux systèmes complexes adsorbant – adsorbat dans les deux cas: cas où la base des données est dimensionnelle comprend sept sous-systèmes et cas où est la base des donnés est adimensionnelle comprend six sous-systèmes. Les modèles mathématiques classiques (modèle de Thomas et modèle de Bohart-Adams) ainsi que la méthode de régression linéaire multiple (MLR) ont été appliqués afin d'effectuer la comparaison entre ces méthodes et les modèles neuronaux développés. Cette comparaison nous permet de déduire le modèle approprié qui est capable de décrire avec une grande précision les concentrations réduites des adsorbats parle phénomène d'adsorption dynamique ou l'adsorption en lit fixe.

Chapitre V :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Introduction

Cette partie est consacré pour:

- Présenter en dernier lieu les résultats neuronaux de la modélisation d'un système simple adsorbant – adsorbat. La précision du réseau est testée en exploitant une interpolation et une prédiction.
- Présenter les résultats de la modélisation d'un système organique complexe d'adsorbant /adsorbat d'une base dimensionnelle utilisant le modèle de réseau de neurones artificiel. Tous les paramètres d'optimisations du réseau sont présentés. Les résultats de la modélisation mathématique en utilisant les modèles classiques auront lieu. La comparaison entre les deux modèles (neuronal et mathématique) en terme des erreurs et en terme de coefficients de corrélations a été aussi présentée. Les performances d'interpolation et de l'extrapolation ont été déterminées afin de tester l'exactitude du réseau développé.
- Présenter en utilisant le modèle de réseau de neurone artificiel les résultats de la modélisation du deuxième système organique complexe d'adsorbant /adsorbat en élaborons une base de données adimensionnelle. Les paramètres d'optimisation du réseau ont aussi présentés. La modélisation en utilisant le modèle de régression linéaire multiple (MLR) est présentée et par conséquent, la comparaison entre les deux modèles aura lieu en terme des erreurs et de coefficients de corrélations.

V.2. Résultats de modélisation d'un système simple d'adsorbat-adsorbant

V.2.1. RNA développé

Selon la discussion précédente, un réseau de neurone artificiel est développé pour prédire l'adsorption du p-nitrophénol en lit fixe. Quarte neurones dans la couche cachée ont été suffisant pour atteindre un meilleur coefficient de corrélation (R^2) avec une erreur quadratique moyenne (EQM) très petite. Les paramètres de la structure optimale du réseau de neurone sont montrés dans le tableau V.1. La courbe de régression présentant les concentrations réduites calculées en fonction des concentrations réduites expérimentales pour toute la base est montrée sur la figure V.1

Nous observons que le meilleur coefficient de régression (R^2) atteint est de l'ordre de 0.9992 pour toute la base. Ainsi pour l'erreur quadratique minimale (EQM) on remarque que la valeur obtenue est très petites de l'ordre de 0.00028.

Tableau V.1 : Structure du réseau de neurone optimale.

Algorithme d'apprentissage	Couche d'entrée	Couche cachée		Couche de sortie	
	Nombre de neurone	Nombre de neurone	Fonction d'activation	Nombre de neurone	Fonction d'activation
La rétro-propagation (Levenberg-Marquardt)	09	04	Tangent sigmoïde (tansig)	01	Linéaire (purelin)

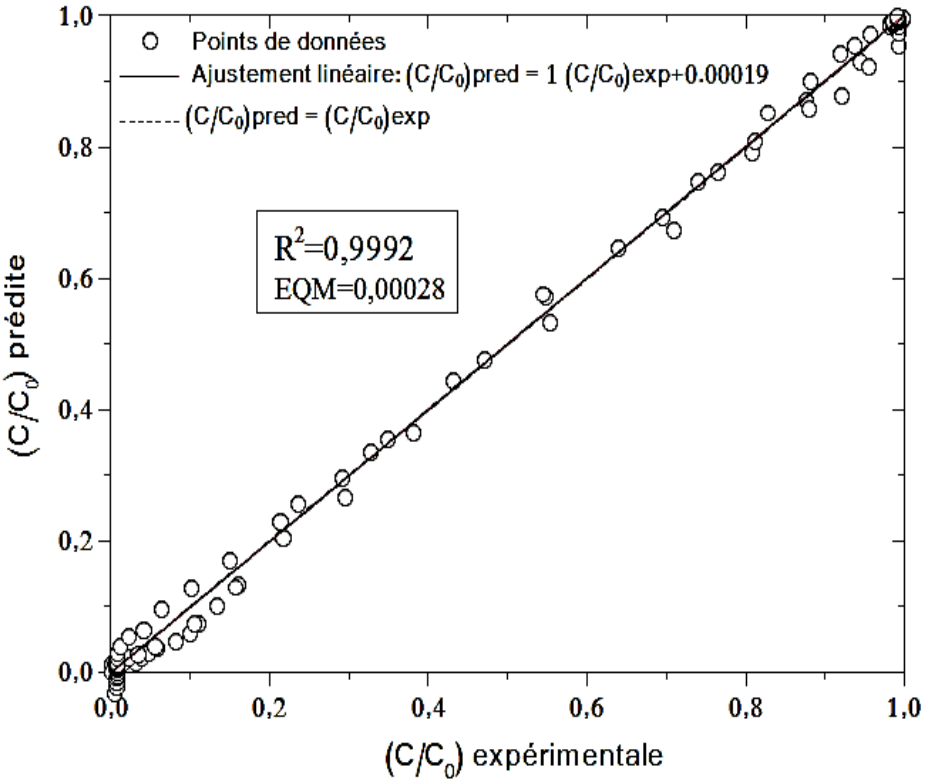


Figure V.1 : Courbe de régression représente les concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour toute la base des données.

La figure V.1 montre la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites obtenues par le modèle RNA pour la base de données totale. Les paramètres de la régression linéaire ont été obtenus directement à l'aide de la fonction MATLAB "postreg" et les courbes de régressions ont été représentées à l'aide du logiciel OriginPro 8. Il a été prouvé que l'approche proposée donne des résultats satisfaisants avec le vecteur [α, β, R^2] = [1,0.00019, 09992] proche de l'idéal [i.e. α=1 (pente), β = 0 (intersection y), R^2= 1 (coefficient de

corrélation)], ce qui montre un bon accord entre les données expérimentales et celles prédites par le RNA, et ce qui montre aussi la robustesse du modèle neuronal établi.

V.2.2. Représentation des courbes de perçages

Les courbes de percées du p-nitrophénol représentant la comparaison entre les résultats expérimentales et ceux obtenus par le RNA sous différents conditions en fonction du temps sont présentées sur la figure V.2.

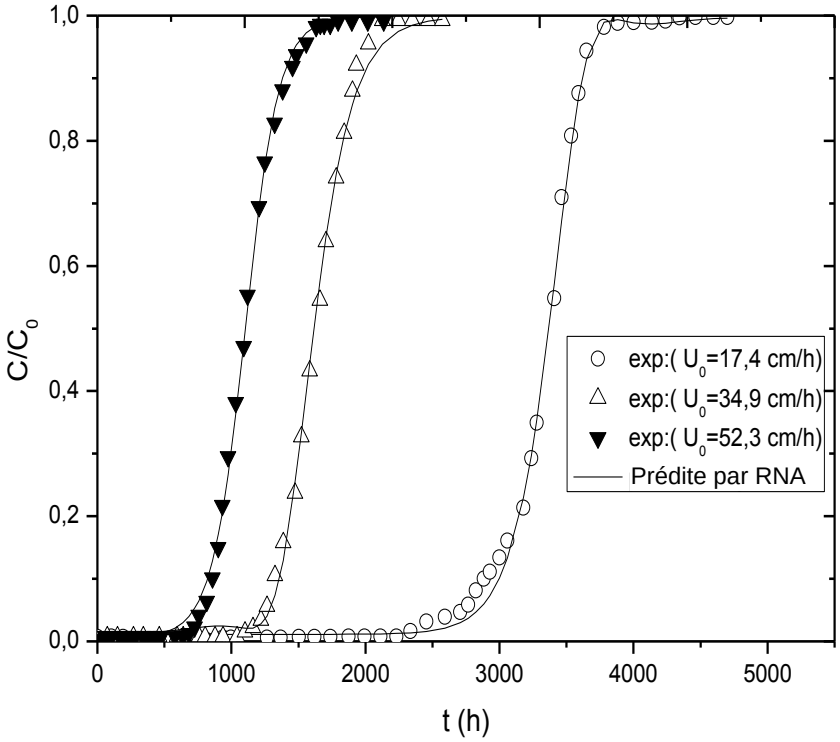


Figure V.2 : Courbes de percées de p-nitrophénol sur une résine NDA-100 (C_0 = 5.32 mmol/l,H= 5.71 cm, m=3 g).

Selon les résultats présentés sur la figure V.2, on observe que les points des données expérimentales sont très proches aux celles prédits par le RNA, ce qui montre la fiabilité et la robustesse de notre model développé.

V.2. 3. Résultats de l'interpolation

L'interpolation a été réalisée pour tester la précision du modèle RNA précédemment développé et optimisé. Une base des données a été construite comprend des points des

données plaçant à l'intermédiaire entre les points expérimentaux d'une courbe de percée de p-nitrophénol -résine NDA- 100. Les résultats présentant la courbe de régression entre les valeurs prédites et expérimentales ainsi les performances de l'interpolation en terme d'erreur et coefficient de corrélation sont montrés sur la figure V.3.

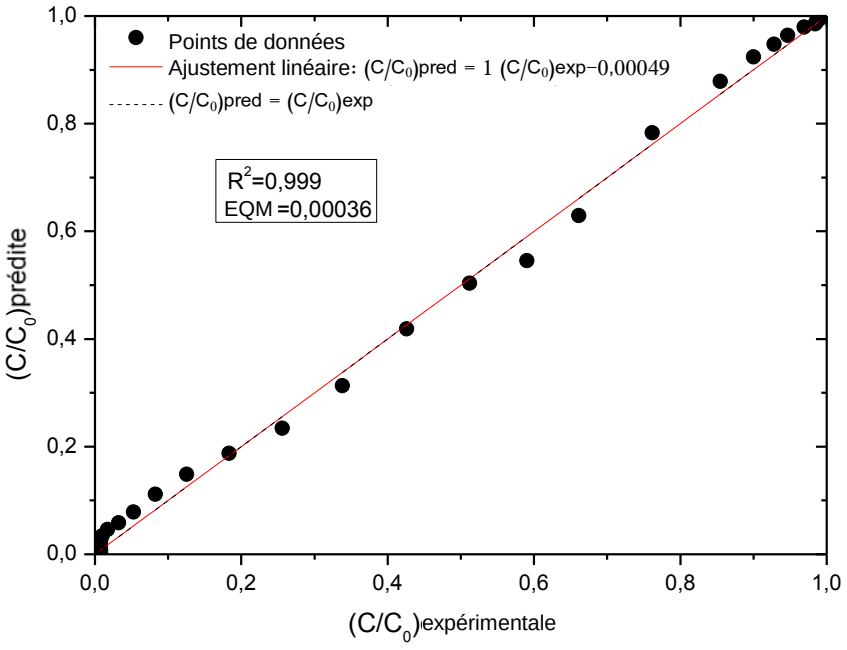


Figure V.3 : Courbe de régression des concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour l'interpolation.

Ces résultats montrent une bonne corrélation entre les valeurs prédites par RNA et celles expérimentales présentant un coefficient de corrélation élevé (R^2=0.999) avec une erreur minimale (EQM=0.00036), ce qui montre que notre réseau est fiable et capable de décrire le phénomène d'adsorption dynamique.

V.2.4. Résultats de la prédiction

La prédiction est aussi réalisée pour tester la précision de notre réseau de neurone artificiel développé. Dans cette étape on a testé des points des données expérimentales d'un autre système adsorbat/adsorbant qui n'a pas été exploité lors de l'apprentissage de notre réseau. Le système étudié dans cette partie est le phénol/résine NDA-100. Les résultats sont montrés sur la figure V.4, représentant un coefficient suffisant (R^2 = 0.9187) et une erreur (EQM) petite de l'ordre de 0.0478. Ce qui montre une bonne convergence entre la sortie expérimentale et la sortie prédite par le RNA.

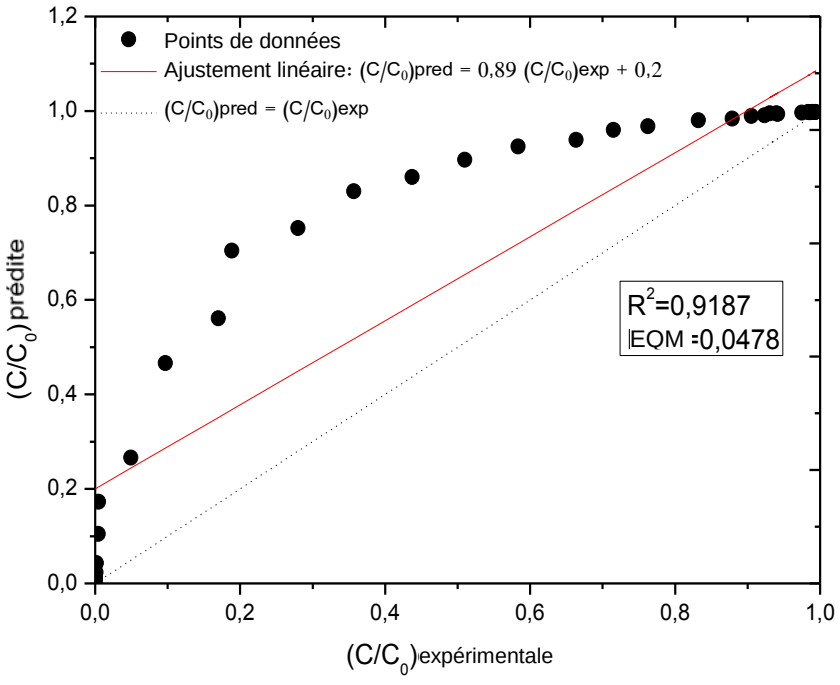


Figure V. 4 : Courbe de régression des concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour la prédiction. (U_0 = 34.9 cm/h, H = 5.71 cm, C_0 = 2.032 mmol /l, m=3 g).

V.2. 5. Détermination des équations du RNA optimisé

L'équation du modèle pour la couche cachée est exprimée par la relation suivante :

$$Z_1 = f_1\left(\sum_{k=1}^{K} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right) \quad \text{(V.1)}$$

En appliquant l'équation d'activation hyperbolique tangente sigmoïde (tansig) l'équation devient :

$$Z_1 = \frac{\exp\left[\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right] - \exp\left[-\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right]}{\exp\left[\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right] + \exp\left[-\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right]} \quad \text{(V.2)}$$

L'équation du modèle pour la couche de sortie est exprimée par la relation suivante :

$$Y = \mathrm{g}\left(\sum_{s=1}^{S} W_{0(l.s)} Z_1 + b_{2(l)}\right) \quad \text{(V.3)}$$

En appliquant la fonction d'activation linéaire (Purelin) en remplaçant z_1 par sa formule, l'équation (V.3) devient :

$$Y = \sum_{s=1}^{4} W_{0(l.s)} \left[\left[\frac{\exp\left[\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right] - \exp\left[-\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right]}{\exp\left[\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right] + \exp\left[-\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right]} \right] \right] + b_{2(l)} \quad \text{(V.4)}$$

Avec :

$W_{i(s.k)}$: les poids entre la couche cachée et la couche d'entrée, $W_{0(l.s)}$:des poids entre la couche cachée et couche de sortie, f_1 et g sont les fonctions d'activations tangente sigmoïde et linéaire respectivement,In_k : les entrées du RNA.

- Le k qui varie de 1 à 9 est le nombre de neurone dans la couche d'entrée.
- Le s qui varie de 1 à 4 est le nombre de neurone dans la couche de cachée.
- Le l est le nombre de neurone dans la couche de sortie.

V.3. Résultats de modélisation d'un système complexe d'adsorbats-adsorbants

V.3.1. Base des données dimensionnelle

V.3.1.1. Résultats de la modélisation neuronale

V.3.1.1.1. Détermination des paramètres du (RNA)

Le modèle de réseau neuronal a été développé dans le but de prédire l'adsorption dynamique du système complexe contenant (07) sous-systèmes organiques d'adsorbant- adsorbat. La structure et les performances de chaque sous-modèle en terme des racines carrées des erreurs quadratiques moyennes (REQM) et ($REQM_v$) avec les coefficients des corrélations (R^2) et (R^2_v) pour la base de données complète et pour la validation ont présentés dans le tableau V.2. La structure du modèle RNA optimisée correspond aux valeurs de R^2 et R^2_v proches de 1 avec (REQM) et ($REQM_v$) proches de 0. Nous observons que le quatrième ($4^{ème}$) sous-modèle a donné des meilleurs coefficients de corrélations (R^2 = 0.9976 et R^2v = 0.9969) avec une erreur minimale (REQM = 0,0268 et $REQM_v$ = 0,0305) ce qui montre un bon accord entre les données expérimentales et prédites par le RNA. Ce $4^{éme}$ sous modèle est considéré le réseau neuronal optimale choisi. La structure résultante du RNA optimisé est représentée dans le tableau V.3. L'architecture optimale de notre modèle est présentée sur la figure V.5.

Tableau V.2: Modèle de RNA et les performances de chaque sous-modèle.

Sous modèles	RNA						
	N° de neurones dans la 1ère couche cachée	**N° de neurones dans la 2ème couche cachée**	**Fonction d'activation**	**REQM**	**REQM $_V$**	**R^2**	**R^2_V**
Sm1	32	00	tansig	0.0708	0.0961	0.9830	0.9694
Sm2	34	00	logsig	0.0645	0.0679	0.9859	0.9844
Sm3	12	07	tansig	0.0295	0.0338	0.9971	0.9961
Sm4	**14**	**10**	**logsig**	**0.0268**	**0.0305**	**0.9976**	**0.9969**

Tableau V.3: Structure optimale du RNA.

Type de réseau	Algorithme Apprentissage	Couche d'entrée	Couches cachées			Couche de sortie	
		No de neurones	**N° de neurone dans la 1ère couche**	**N° de neurones dans la 2ème couche**	**Fonction d'activation**	**N° de neurone**	**Fonction d'activation**
FFNN	Levenberg-Marquardt (trainlm)	09	14	10	logsig	01	purelin

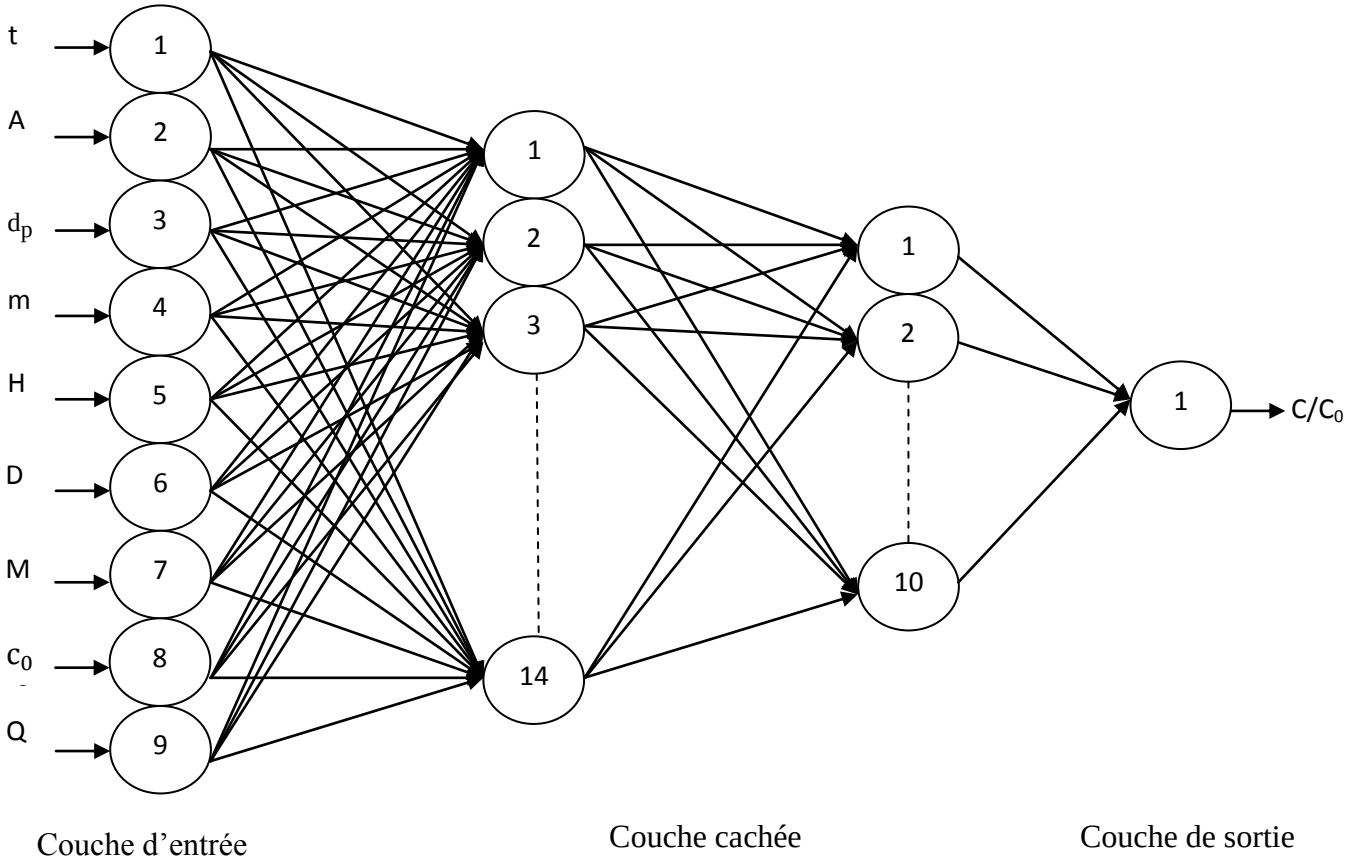
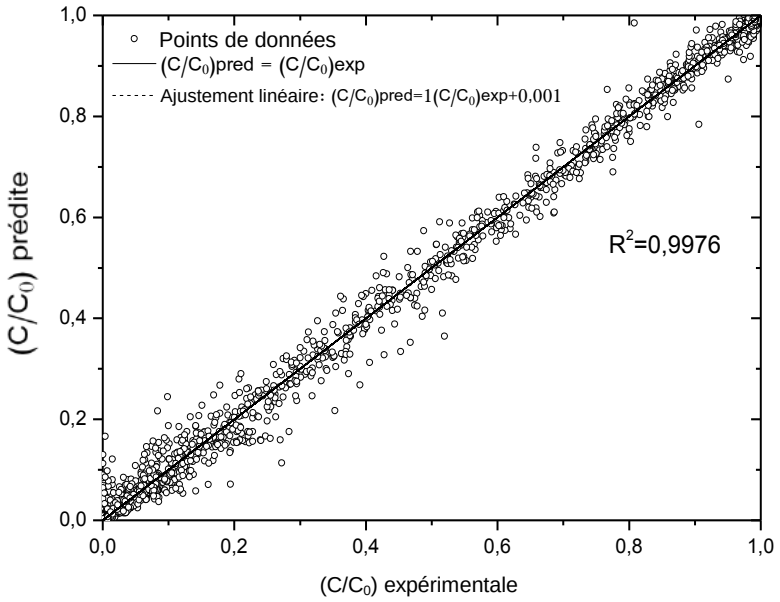
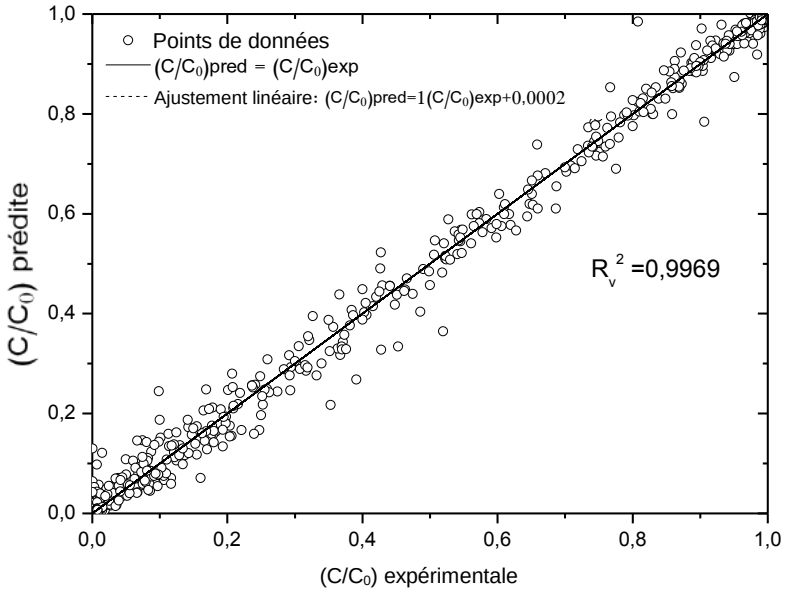


Figure V.5: Structure optimale du modèle de RNA

La figure V.6 montre la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites obtenues par le modèle RNA optimisé pour la base de données totale et la phase de validation. Les paramètres de la régression linéaire ont été calculés directement, obtenus à l'aide de la fonction MATLAB "postreg" et les courbes ont été représentées à l'aide du logiciel OriginPro 8. Il était prouvé que l'approche proposée donne des résultats satisfaisants avec des vecteurs [α, β, R^2] et [α_v, β_v, R^2_v] pour la basse total est la phase de validation respectivement proches à l'idéalité [c'est-à-dire $\alpha = \alpha_v = 1$ (pente), $\beta = \beta_v = 0$ (coordonnée à l'origine), $R^2 = R^2_v = 1$ (coefficient de corrélation)]



(a)



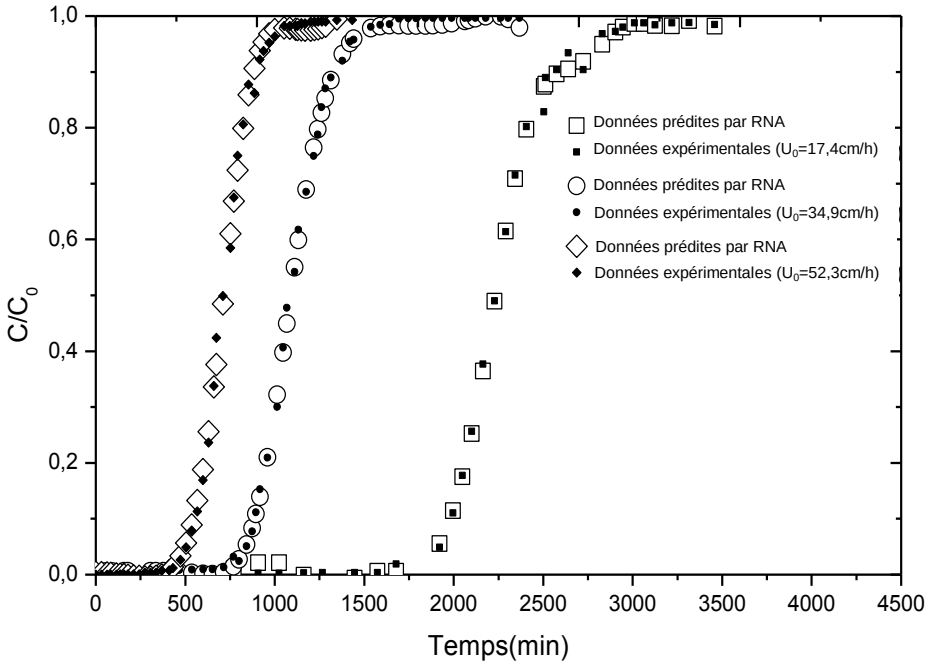
(b)

Figure V.6: Comparaison entre les résultats expérimentaux et prédits par RNA.

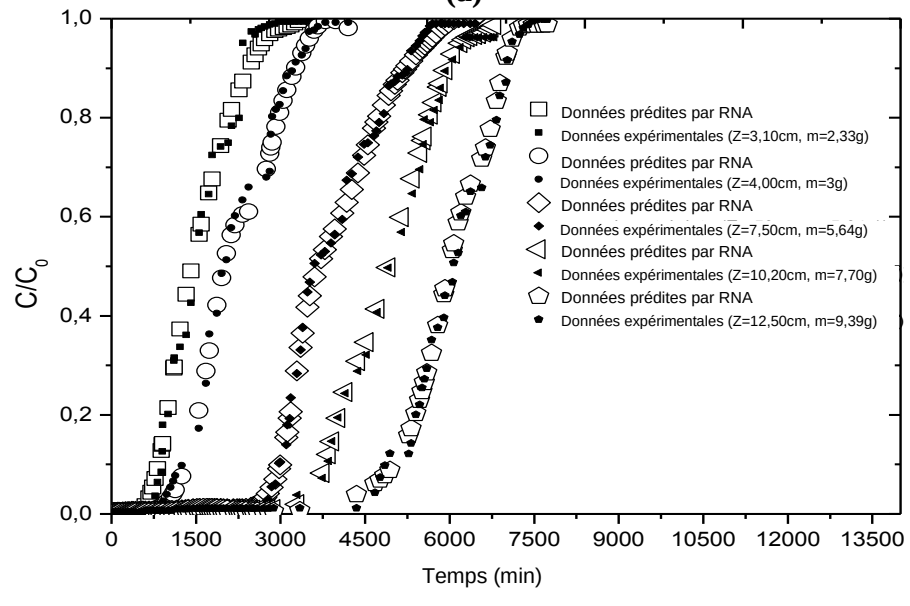
(a) Pour la base totale (b) Pour la phase de validation.

V.3.1.1.2. Présentation des courbes de percées

Les courbes de percées testées sous différents paramètres entre les données expérimentales et les données prédites par le RNA pour les systèmes suivants: (phénol-résine NDA-100) et (charbon actif -décylsulfonate de sodium) ont été présentées sur la figure V.7, (résine NDA-100- p-nitrophénol) et (Charbon actif- phénol) ont été présentées sur la figure V.8 et pour les systèmes (charbon actif -p-nitrophénol) et (charbon actif- trinitrotoluène) ont été présentées sur la figure V.9. Nous constatons que les points de données expérimentales sont très proches à celles obtenues par notre RNA optimisé, ce qui présente la fiabilité de notre réseau (RNA).

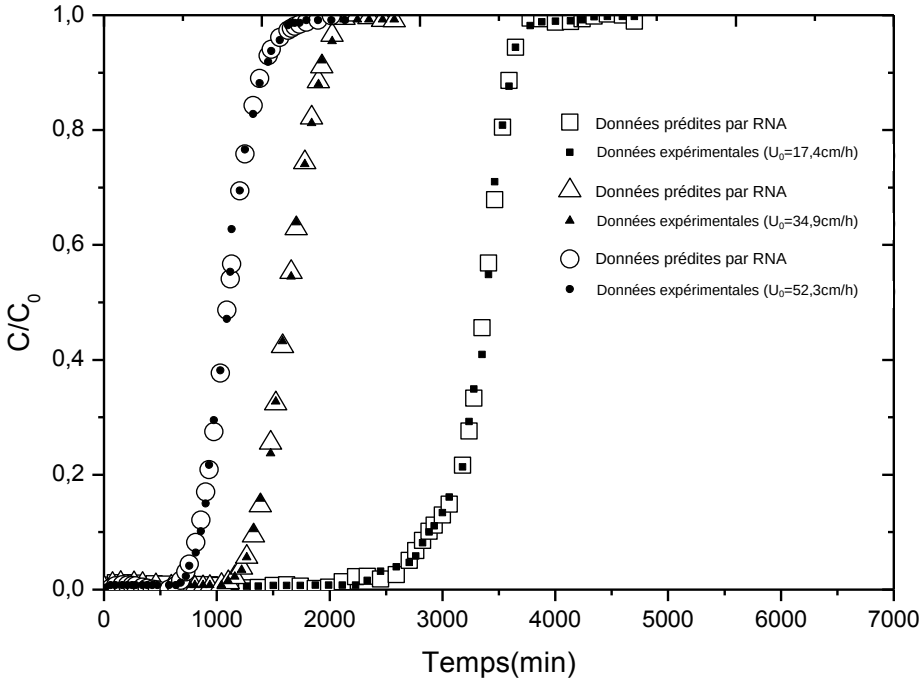


(a)

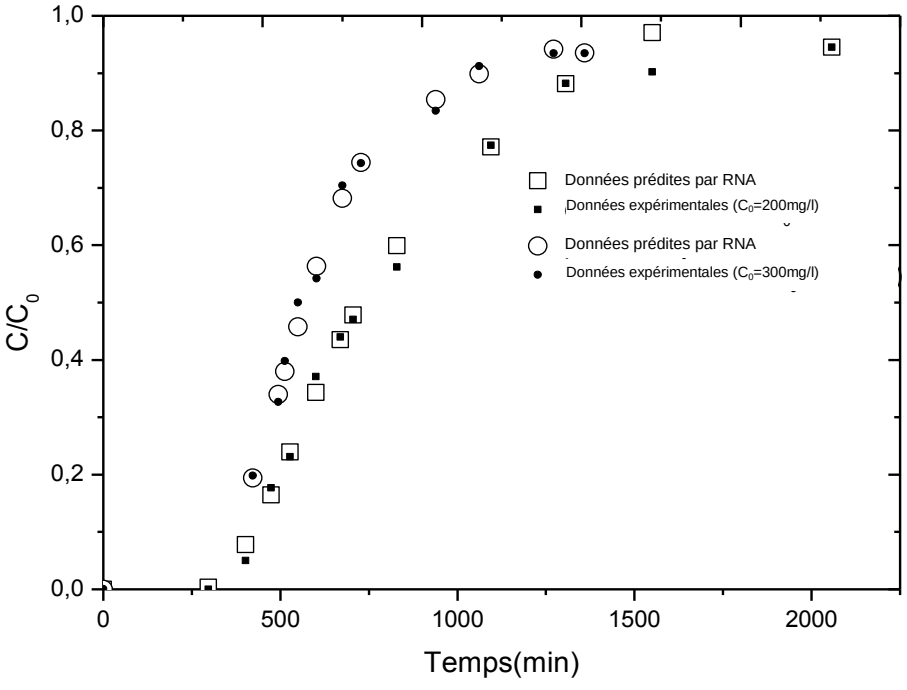


(b)

Figure V.7: Courbes de percées des systèmes : phénol- résine NDA-100 (a) décylsulfonate de sodium –charbon actif (b).

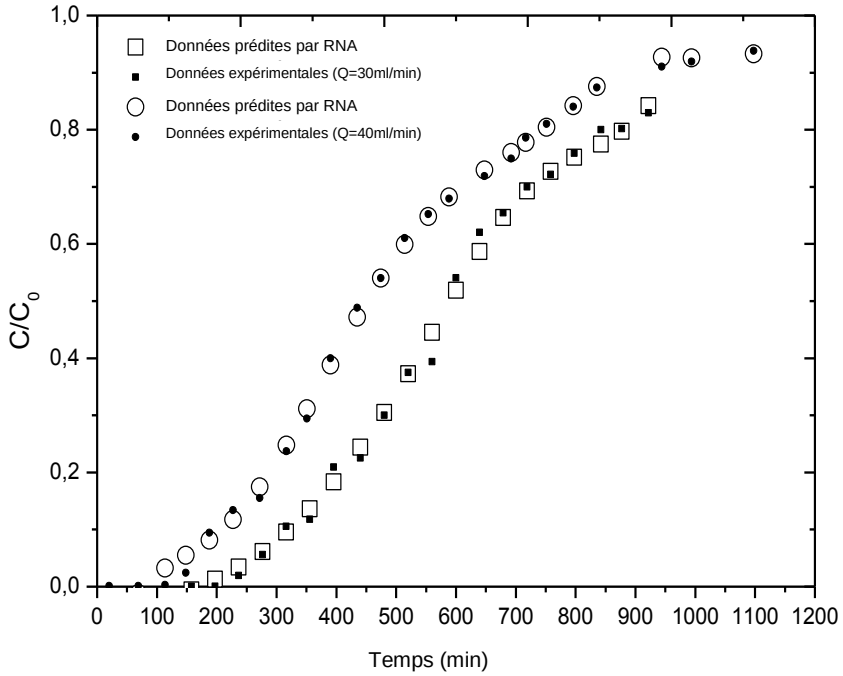


(a)

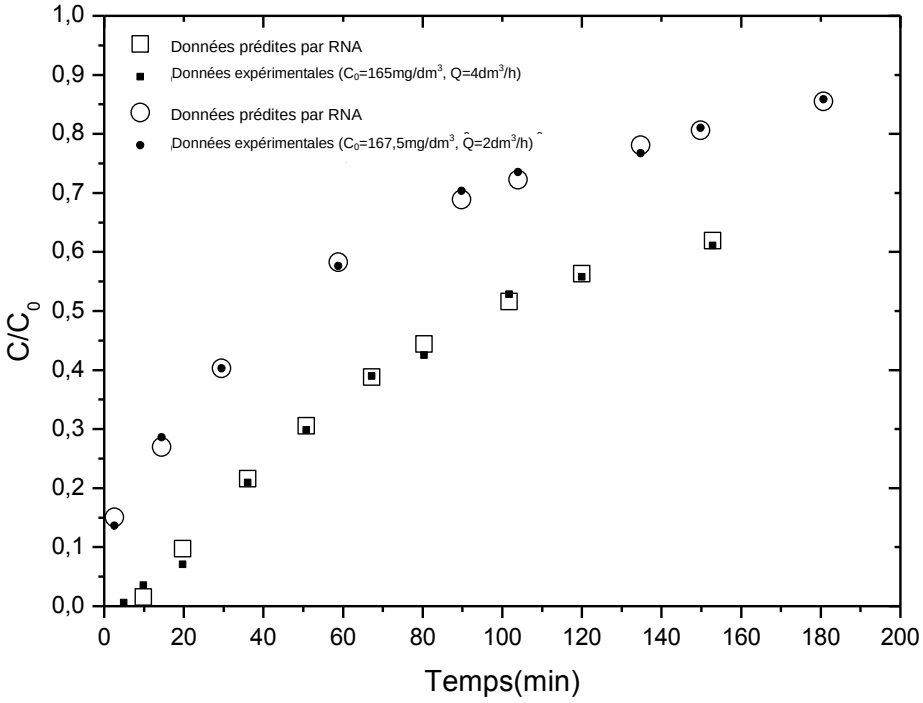


(b)

Figure V.8: Courbes de percées du p-nitrophénol- résine NDA-100 (a) et phénol –charbon actif (b).



(a)



(b)

Figure V.9: Courbes des percées des systèmes : p-nitrophénol- charbon actif (a) et trinitrotoluène- charbon actif (b).

V.3.1.2. Comparaison avec les modèles mathématiques

Afin d'évaluer le modèle le plus approprié, les modèles Thomas et Bohart-Adams ont été mis en place. À partir de l'équation (IV.8) et (IV.9), le rapport (C / C_0) a été déterminé en fonction du temps (t). La fonction lsqcurvefit qui fait la résolution des problèmes non linéaires de moindres carrés utilisant l'algorithme génétique a été utilisée pour prédire les résultats expérimentaux. Les coefficients de corrélations (R^2), les erreurs statistiques: REQM, SAE et X^2 ont été calculées entre les données expérimentales et les données prédites pour chaque courbe de percée. Les moyennes de ces analyses statistiques ont été calculées pour chaque système et comparées avec celles obtenues par le RNA. Les résultats sont donnés dans le tableau V.4. Chaque modèle : Bohart-Adams, Thomas et RNA, a bien adapté les données expérimentales. Néanmoins, selon les valeurs de (R^2), on remarque que les valeurs élevées sont obtenues parle modèle neuronal (RNA).Le RNA était le meilleur modèle par rapport aux modèles Thomas et Bohart-Adams. Une conclusion analogue pour les valeurs de diverses fonctions d'erreurs : REQM, SEA et X^2. Toutes les fonctions d'erreurs ont des valeurs minimales obtenues par le modèle neuronal (RNA) par rapport d'autres modèles mathématiques. En outre, la RNA été capable de modéliser plusieurs courbes de percées à la fois par rapport aux autres modèles, ce qui montre que le réseau de neurone artificiel (RNA) est le modèle le plus approprié pour décrire l'adsorption en lit fixe. Les modèles neuronaux offrent des outils efficaces et robustes pour prédire les performances du processus d'adsorption et peuvent établir les relations complexes existant entre les variables d'entrées et de sorties du processus [162]. Les RNAs ont également certaines limites qui ne doivent pas être ignorées. La modélisation par le RNA dépend de la qualité et de la quantité des données. Le RNA nécessite une grande base des données expérimentales pour construire un modèle efficace. Contrairement aux modèles traditionnels (Thomas et Bohart-Adams), le RNA ne fournit pas une description exhaustive des mécanismes régissant le processus d'adsorption [162]. Par conséquent, on peut estimer qu'il existe un grand potentiel pour l'utilisation des réseaux de neurones artificiels RNA comme des outils de modélisation générale.

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

N° du système	Modèle du Thomas vs. données expérimentales				Modèle du Bohart-Adams vs. données expérimentales				RNA vs. données expérimentales			
	X^2	SEA	REQM	R^2	X^2	SEA	REQM	R^2	X^2	SEA	REQM	R^2
1	$1.16x10^5$	9.0124	0.8141	0.9682	$1.72x10^4$	21.5159	1.9130	0.9262	**4.1027**	**11.3865**	**0.0380**	**0.9931**
2	15.448	3.2979	0.1048	0.9995	36.1439	62.2194	1.5215	0.8661	**0.4143**	**2.7953**	**0.0125**	**0.9996**
3	177.476	13.6244	0.3483	0.9949	28.3533	58.9233	1.3259	0.9292	**2.6263**	**7.7488**	**0.0218**	**0.9984**
4	87.0906	8.4011	0.1588	0.9968	22.9858	40.7491	0.6350	0.9483	**0.7383**	**4.2527**	**0.0179**	**0.9990**
5	1.8516	5.5053	0.4627	0.9506	2.9958	6.9141	0.5957	0.9278	**1.5524**	**5.1805**	**0.0471**	**0.9737**
6	0.6852	2.4824	0.1396	0.9900	3.0913	6.9926	0.3878	0.9135	**0.1279**	**1.1294**	**0.0308**	**0.9954**
7	$9.05x10^5$	1.9735	0.0645	0.9992	15.0508	24.8279	0.7459	0.9007	**0.2231**	**1.0629**	**0.0104**	**0.9997**

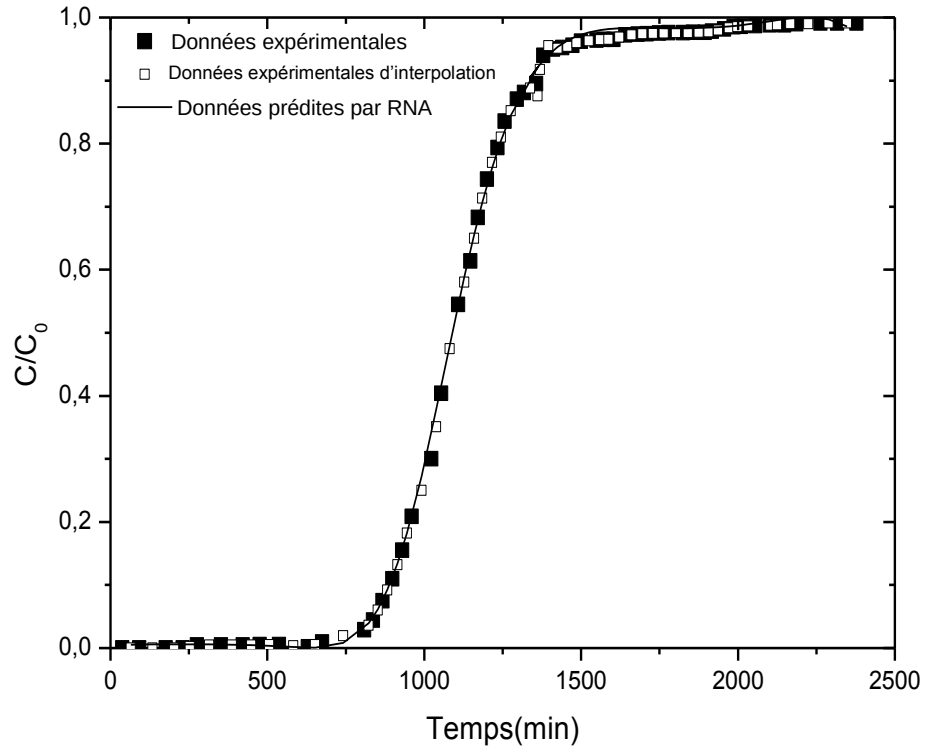
V.3.1.3. Performances de l'interpolation pour le RNA optimal

Pour tester l'exactitude du modèle neuronal précédemment développé et optimisé (RNA), une interpolation de deux bases de données a été effectuée. La première et la deuxième base de données contiennent un ensemble de points intermédiaires situant entre les points de données expérimentales d'une courbe de percée du système phénol/ résine NDA-100 et du système p-nitrophénol / résine NDA-100 respectivement.

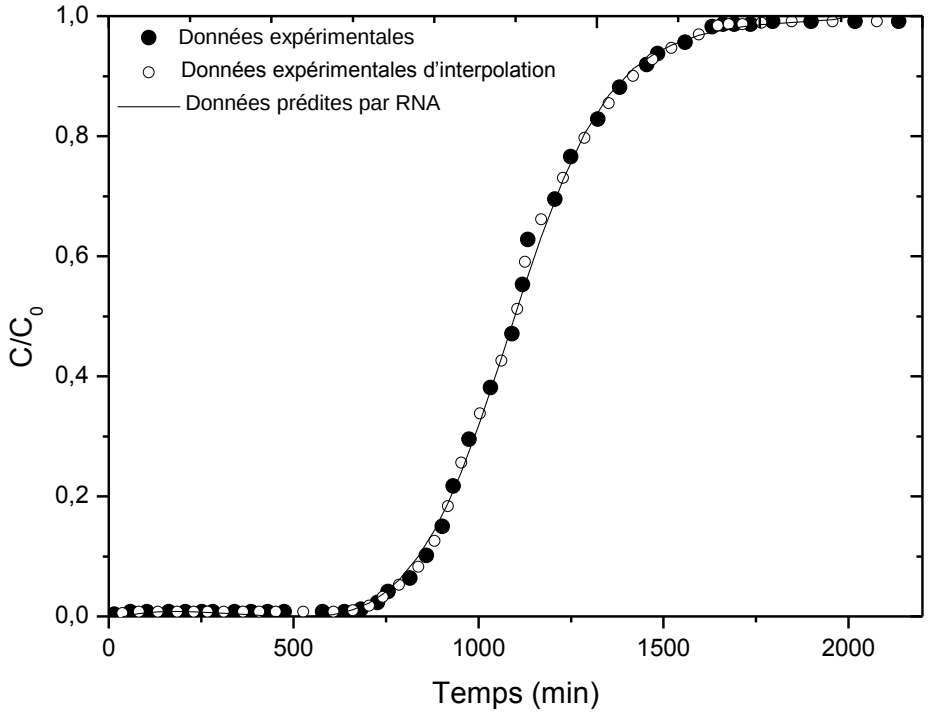
Les résultats des performances d'interpolation en terme de la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) et en terme des valeurs du vecteur [α = (pente), β (point à origine), R^2 (coefficient de corrélation] sont résumés dans le tableau V.5. Les résultats de simulation de l'interpolation pour la première et la deuxième base de données sont présentés sur la figure V.10. Les résultats ont montré un excellent accord entre les données expérimentales et les données prédites par le RNA avec des coefficients de corrélations élevés, des pentes proches à 1, des points à l'origine proche de zéro et des racines carrées des erreurs quadratiques moyennes proches de zéro. On peut également observer que le RNA est capable de capter très bien les données expérimentales de l'adsorption dynamique.

Tableau V.5: Résultats d'interpolation en terme d'erreur (REQM) et le vecteur [α, β, R^2].

Interpolation de la 1ère base				**Interpolation de la 2ème base**			
REQM	**R^2**	**α**	**β**	**REQM**	**R^2**	**α**	**β**
0.0110	0.9998	1	0.0022	0.0108	0.9997	1	- 0.0012



(a)



(b)

Figure V. 10:Résultats de la simulation de l'interpolation. (a) : phénol/ résine NDA-100, (b) : p-nitrophénol / résine NDA-100.

V.3.1.4. Performances d'extrapolation pour le RNA optimal

L'extrapolation d'une base de données a été également réalisée pour vérifier l'exactitude de notre RNA optimisé. L'idée est de tester un ensemble de données expérimentales qui ne sont pas exploités pendant la phase d'apprentissage et la phase de test. Le système adsorbat-adsorbant étudié est le phénol -résine NDA-100. Les données expérimentales dans notre principale base (qui contenait des données de 2007) sont obtenues à une température de 298K. Pour l'extrapolation la base des données du système phénol - résine NDA-100a été testée contient des points expérimentaux obtenus à la température de 313K. Les résultats des performances d'extrapolation en terme de racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) et en terme de valeurs vectorielles [α = (pente), β (point à origine), R^2 (coefficient de corrélation] sont résumés dans le tableau V.6. La qualité de l'ajustement de l'ensemble de données pour l'extrapolation est représentée sur la figure V.11. Les résultats ont montré un bon vecteur d'accord [R^2, α , β] entre les données expérimentales et les résultats prédits par le RNA avec une erreur quadratique moyenne acceptable. On peut observer que pour le test d'extrapolation, les résultats montrent une bonne capacité prédictive pour notre modèle développé et optimisé.

Tableau V.6: Résultats d'extrapolation en terme d'erreur (REQM) et le vecteur [α, β, R^2].

Extrapolation de la base de données			
REQM	**R^2**	**α**	**β**
0.0838	0.9886	0.95	- 0.019

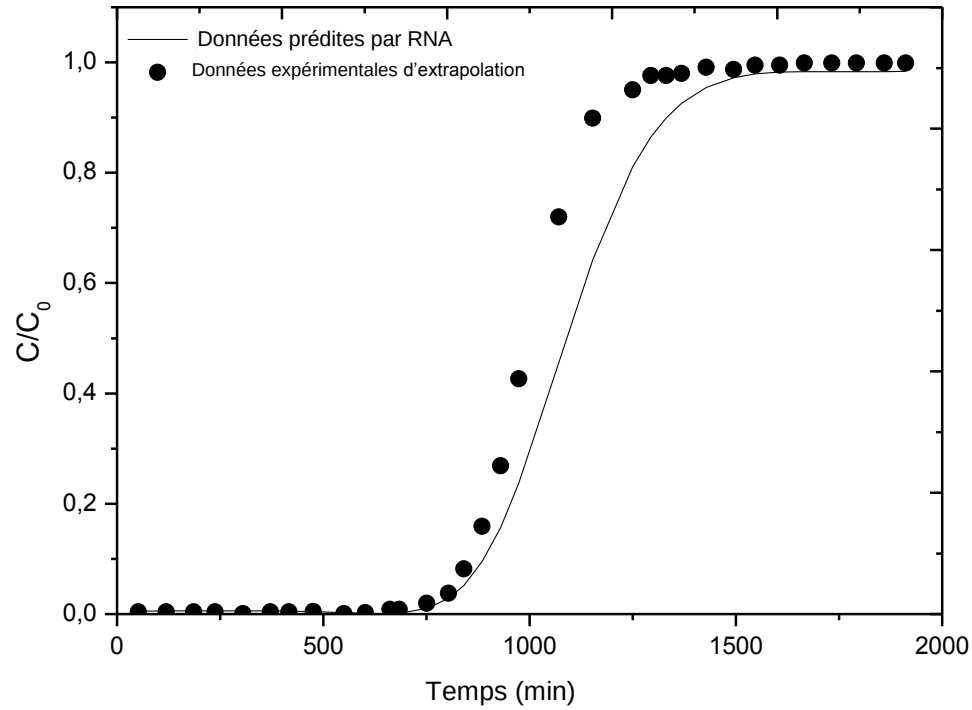


Figure V.11 : Résultats de la simulation de l'extrapolation du système phénol-résine NDA-100.

Tous les résultats obtenus montrent la fiabilité et la robustesse du réseau de neurone artificiel à traiter les relations complexes du processus d'adsorption en mode continu par rapport aux modèles mathématiques classiques.

V.3.1.5. Détermination des équations du modèle de RNA optimisé

L'équation du modèle pour la première couche cachée est exprimée par la relation suivante :

$$Z_1 = f_1\left(\sum_{i=1}^{I} w_{ji} x_i + b_j\right) \quad \text{(V.5)}$$

L'équation du modèle pour la deuxième couche cachée est exprimée par la relation suivante :

$$Z_2 = f_2\left(\sum_{j=1}^{J} v_{kj} z_1 + b_k\right) \quad \text{(V.6)}$$

L'équation du modèle pour la couche de sortie est exprimée par la relation suivante :

$$Y = f_3\left(\sum_{k=1}^{K} S_{lk} z_2 + b_l\right) \quad \text{(V.7)}$$

– Si en remplaceZ_2par sa formule, l'équation (V.7) devient :

$$Y = f_3\left(\sum_{k=1}^{K} S_{lk}\left[f_2\left(\sum_{j=1}^{J} v_{kj} z_1 + b_k\right)\right]_2 + b_l\right) \quad (V.8)$$

– Si en remplaceZ_1par sa formule, l'équation (V.8) devient :

$$Y = f_3\left(\sum_{k=1}^{10} S_{lk}\left[f_2\left(\sum_{j=1}^{14} v_{kj}\left[f_1\left(\sum_{i=1}^{9} w_{ji} x_i + b_j\right)\right] + b_k\right)\right]_2 + b_l\right) \quad (V.9)$$

Avec :

f_1 et f_2 sont les fonctions d'activations logarithmiques sigmoïdes (logsig), f_3 est la fonction d'activation linéaire (purelin), x_i sont les entrées du RNA, w, v et S, sont les poids entre la couche d'entrée et la première couche cachée, entre la première couche cachée et la deuxième couche cachée et entre la deuxième couche cachée et la couche de sortie respectivement.

- Le i qui varie de 1 à 9 est le nombre de neurone dans la couche d'entrée.
- Le j qui varie de 1 à 14 est le nombre de neurone dans la première couche cachée.
- Le k qui varie de 1 à 10 est le nombre de neurone dans la deuxième couche cachée.
- Le *l* est le nombre de neurone dans la couche de sortie.

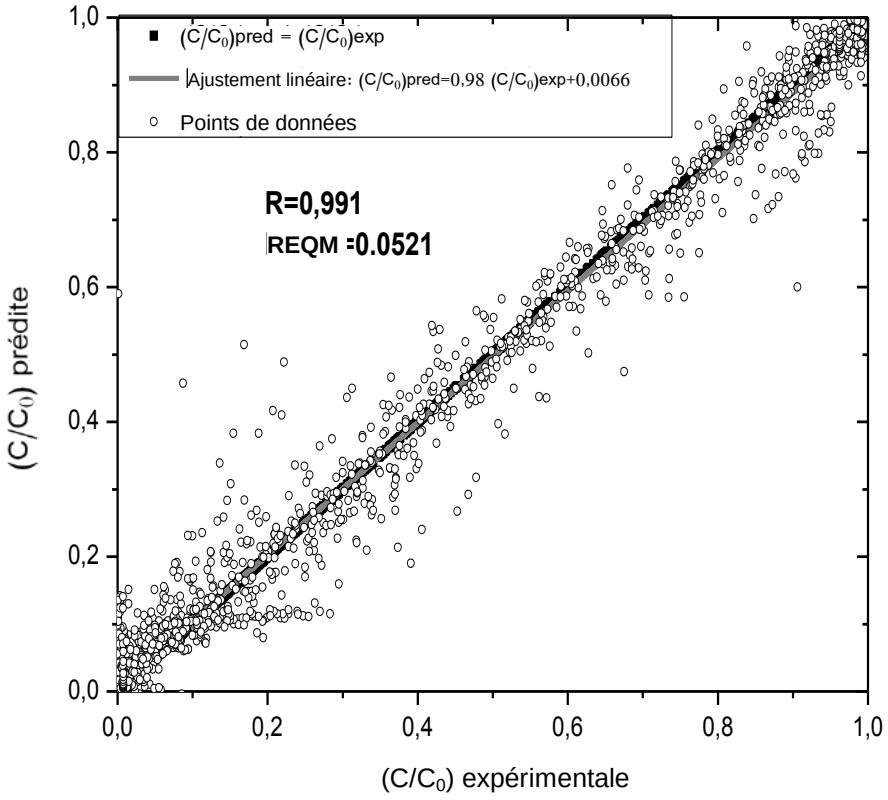
V.3.2. Base des données adimensionnelle

V.3.2.1. Résultats de la modélisation neuronale

Le réseau d neurone artificiel (RNA) a été développé dans cette partie en appliquant l'algorithmes d'apprentissage retropropagation pour prédire l'adsorption dynamique du système complexe contenant six (06) sous-systèmes adsorbant –adsorbat organiques. Neuf neurones ont été utilisés dans la couche d'entrée et un neurone dans la couche de sortie avec une fonction de transfert linéaire (Purelin). Une couche de cachée a été utilisé et le nombre de neurones a été changé de 10 à 34. Les fonctions de transferts tangent sigmoïde (tansig) et logarithmique sigmoïde (logsig) ont été utilisées. Les paramètres et les résultats de la topologie optimale du modèle neuronal sont présentés dans le tableau V.7. Seize (16) neurones dans la couche cachée ont été utilisés pour obtenir un coefficient de corrélation plus élevé proche à 1 avec une erreur minimale REQM proche de 0. Les paramètres de la courbe de régression linéaire ont déterminés à l'aide de la fonction postreg MATLAB. La figure V.12 montre la comparaison entre les données expérimentales et les données prédites pour la base de données totale avec un vecteur d'accord proche à l'idéalité, [α, β, R] = [0,98, 0,006, 0,991] ce qui prouve la fiabilité du réseau de neurone développé.

Tableau V.7: Paramètres du RNA.

Algorithme d'apprentissage	Couche d'entrée	Couche cachée		Couche de sortie	
	Nombre de neurones	Nombre de neurones	Fonction d'activation	Nombre de neurones	Fonction d'activation
Levenberg-Marquardt (trainlm-rétro-propagation	09	16	logarithmic sigmoïde (logsig)	01	Linéaire (purelin)



FigureV.12: Courbe de régression présente les valeurs prédîtes et expérimentales pour le modèle (MLP-RNA).

V.3.2.2. Résultats du modèle de régression linéaire multiple (MLR).

Le modèle (MLR) obtenu pour la prédiction de l'adsorption dynamique d'un système complexe sous différentes conditions est présenté par l'équation (V.10) avec des paramètres statistiques déclarés:

C/C_0=-0,267+1,455t+0,869A-0,224dp-0,167m-0.953H+1.420ρ-0.689M+0.377C_0+0.767Q(V.10)

Avec N=1859, R= 0.80, R^2_{adj} = 0.64, REQM = 0.237,*F*= 346.972, p < 0.0001.

La courbe de régression représentant la comparaison entre les données expérimentales et les données prédites pour la base de données totale est montrée sur la figure V.13.

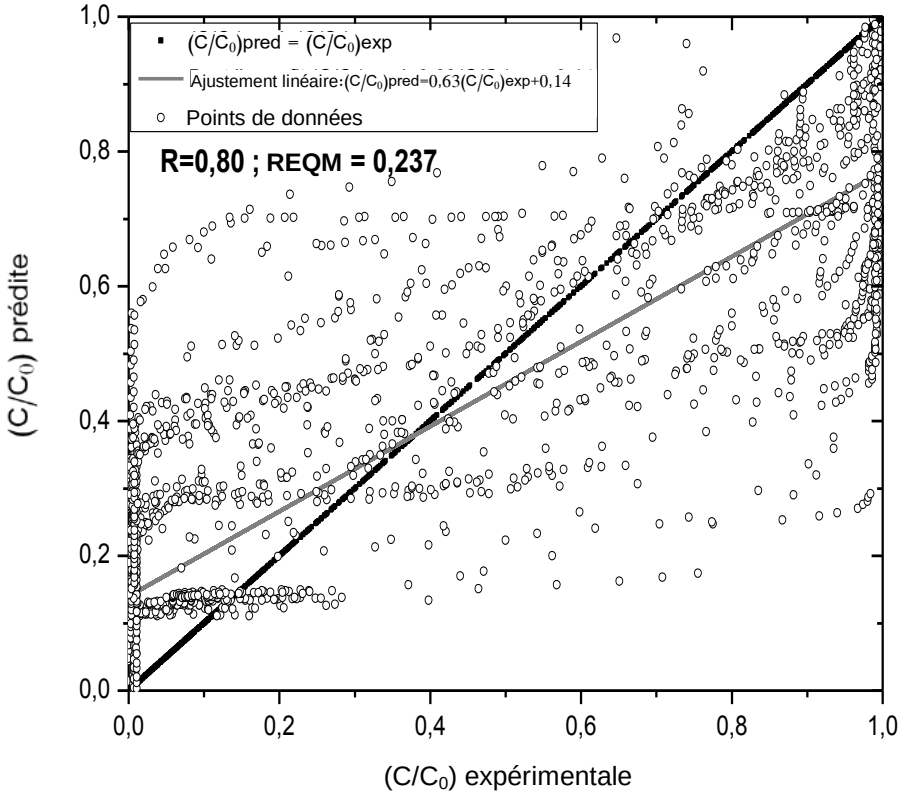


Figure V.13: Courbe de régression présente les valeurs prédîtes et expérimentales pour le modèle(MLR).

V.3.2.3. Comparaison entre le RNA et le MLR

Afin de comparer les performances et la précision de la prédiction de deux modèles (modèles MLP-RNA et MLR), une évaluation statistique de deux modèles est donnée dans le tableau V.8 en terme d'erreur (REQM), coefficient de corrélation (R) et le coefficient ajusté R^2_{adj},.Nous avons remarqué que les valeurs les plus élevées pour les coefficients de corrélations et ajustés ont été obtenues par le modèle (MLP-RNA) comparativement avec le modèle de (MLR). Concernant l'erreur (REQM), la valeur minimale a été déterminée pour le modèle (MLP-RNA). Ozdemir, U et al. [163] ont également proposé les deux modèles MLP-RNA et MLR pour prédire l'adsorption du dodécyl benzène sulfonate de sodium sur la

polynaline (PANI) et ils prouvent la supériorité du modèle (MLP-RNA) dans la prédiction de l'adsorption et donne des résultats plus satisfaisants par rapport au modèle (MLR). On peut suggérer donc que le modèle obtenu avec un (MLP-RNA) a une grande capacité de prédire les relations non linéaires entre les données expérimentales et calculées du processus d'adsorption dynamique.

Tableau V.8: Comparaison entre les données statistiques pour les deux modèles.

Modèle	R	R^2_{adj}	REQM
MLP-RNA	0.991	0.982	0.0521
MLR	0.8	0.64	0.237

V.3.2.4. Détermination des équations du RNA optimisé

L'équation du modèle pour la couche cachée est exprimée par la relation suivante :

$$Z_1 = f_1\left(\sum_{k=1}^{K} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right) \quad \text{(V.11)}$$

En appliquant l'équation d'activation logarithmique sigmoïde (logsig) l'équation devient :

$$Z_1 = \frac{1}{1+\exp-\left(\left(\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right)\right.} \quad \text{(V.12)}$$

L'équation du modèle pour la couche de sortie est exprimée par la relation suivante :

$$\mathrm{Y} = \mathrm{g}\left(\sum_{s=1}^{S} W_{0(l.s)} Z_1 + b_{2(l)}\right) \quad \text{(V.13)}$$

En appliquant la fonction d'activation linéaire (Purelin) et en remplaçant Z_1 par sa formule, l'équation (V.13) devient :

$$\mathrm{Y} = \sum_{s=1}^{16} W_{0(l.s)} \left[\frac{1}{1+\exp-\left(\left(\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right)\right.}\right] + b_{2(l)} \quad \text{(V.14)}$$

Avec :

$W_{i(s.k)}$: les poids entre la couche cachée et la couche d'entrée, $W_{0(l.s)}$: des poids entre la couche cachée et couche de sortie, f_1 et g sont les fonctions d'activations logarithmique sigmoïde et linéaire respectivement, In_k : les entrées du RNA.

- Le k qui varie de 1 à 9 est le nombre de neurone dans la couche d'entrée.
- Le s qui varie de 1 à 16 est le nombre de neurone dans la couche de cachée.
- Le l est le nombre de neurone dans la couche de sortie.

V.4. Conclusion

L'objectif de ce travail était de développer un réseau de neurone artificiel pour décrire l'adsorption dynamique d'un système simple et deux systèmes complexes d'adsorbant d'adsorbat.

La modélisation du premier système simple (p-nitrophénol résine NDA -100) par le RNA donne un excellent vecteur [R^2, EQM] proche à l'idéalité ce qui prouve que le réseau de neurone artificiel est capable de prédire avec précision la concentration réduite du phénomène d'adsorption dynamique de p-nitrophénol à l'aide d'une résine NDA-100.

Concernant le deuxième système complexe les résultats obtenus par le RNA montre la capacité et la précision du réseau afin de décrire le phénomène d'adsorption dynamique on donnant des coefficients de corrélations très élevés avec des erreurs quadratiques moyennes très petites. La comparaison de notre modèle neuronal développé est faite utilisant les modèles mathématiques. Les résultats en terme des erreurs et de coefficients de corrélations prouvent que le RNA est le modèle le plus approprié pour la prédiction de l'adsorption en mode continu.

Pour le troisième système complexe, les résultats étaient satisfaisants utilisant le RNA, et la comparaison du réseau neuronal optimal avec le modèle du MLR présente la supériorité et la grande robustesse du RNA pour la prédiction des relations complexes du phénomène d'adsorption en lit fixe.

V.1. Introduction

Cette partie est consacré pour:

- Présenter en dernier lieu les résultats neuronaux de la modélisation d'un système simple adsorbant – adsorbat. La précision du réseau est testée en exploitant une interpolation et une prédiction.
- Présenter les résultats de la modélisation d'un système organique complexe d'adsorbant /adsorbat d'une base dimensionnelle utilisant le modèle de réseau de neurones artificiel. Tous les paramètres d'optimisations du réseau sont présentés. Les résultats de la modélisation mathématique en utilisant les modèles classiques auront lieu. La comparaison entre les deux modèles (neuronal et mathématique) en terme des erreurs et en terme de coefficients de corrélations a été aussi présentée. Les performances d'interpolation et de l'extrapolation ont été déterminées afin de tester l'exactitude du réseau développé.
- Présenter en utilisant le modèle de réseau de neurone artificiel les résultats de la modélisation du deuxième système organique complexe d'adsorbant /adsorbat en élaborons une base de données adimensionnelle. Les paramètres d'optimisation du réseau ont aussi présentés. La modélisation en utilisant le modèle de régression linéaire multiple (MLR) est présentée et par conséquent, la comparaison entre les deux modèles aura lieu en terme des erreurs et de coefficients de corrélations.

V.2. Résultats de modélisation d'un système simple d'adsorbat-adsorbant

V.2.1. RNA développé

Selon la discussion précédente, un réseau de neurone artificiel est développé pour prédire l'adsorption du p-nitrophénol en lit fixe. Quarte neurones dans la couche cachée ont été suffisant pour atteindre un meilleur coefficient de corrélation (R^2) avec une erreur quadratique moyenne (EQM) très petite. Les paramètres de la structure optimale du réseau de neurone sont montrés dans le tableau V.1. La courbe de régression présentant les concentrations réduites calculées en fonction des concentrations réduites expérimentales pour toute la base est montrée sur la figure V.1

Nous observons que le meilleur coefficient de régression (R^2) atteint est de l'ordre de 0.9992 pour toute la base. Ainsi pour l'erreur quadratique minimale (EQM) on remarque que la valeur obtenue est très petites de l'ordre de 0.00028.

Tableau V.1 : Structure du réseau de neurone optimale.

Algorithme d'apprentissage	Couche d'entrée	Couche cachée		Couche de sortie	
	Nombre de neurone	Nombre de neurone	Fonction d'activation	Nombre de neurone	Fonction d'activation
La rétro-propagation (Levenberg-Marquardt)	09	04	Tangent sigmoïde (tansig)	01	Linéaire (purelin)

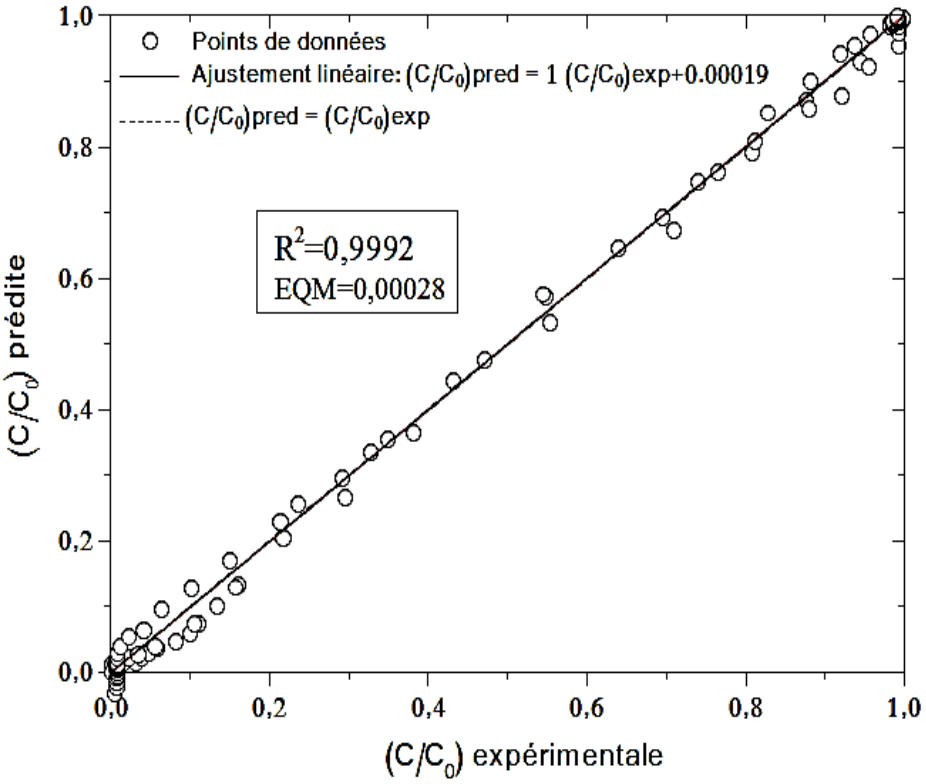


Figure V.1 : Courbe de régression représente les concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour toute la base des données.

La figure V.1 montre la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites obtenues par le modèle RNA pour la base de données totale. Les paramètres de la régression linéaire ont été obtenus directement à l'aide de la fonction MATLAB "postreg" et les courbes de régressions ont été représentées à l'aide du logiciel OriginPro 8. Il a été prouvé que l'approche proposée donne des résultats satisfaisants avec le vecteur [α, β, R^2] = [1,0.00019, 09992] proche de l'idéal [i.e. α=1 (pente), β = 0 (intersection y), R^2= 1 (coefficient de

corrélation)], ce qui montre un bon accord entre les données expérimentales et celles prédites par le RNA, et ce qui montre aussi la robustesse du modèle neuronal établi.

V.2.2. Représentation des courbes de perçages

Les courbes de percées du p-nitrophénol représentant la comparaison entre les résultats expérimentales et ceux obtenus par le RNA sous différents conditions en fonction du temps sont présentées sur la figure V.2.

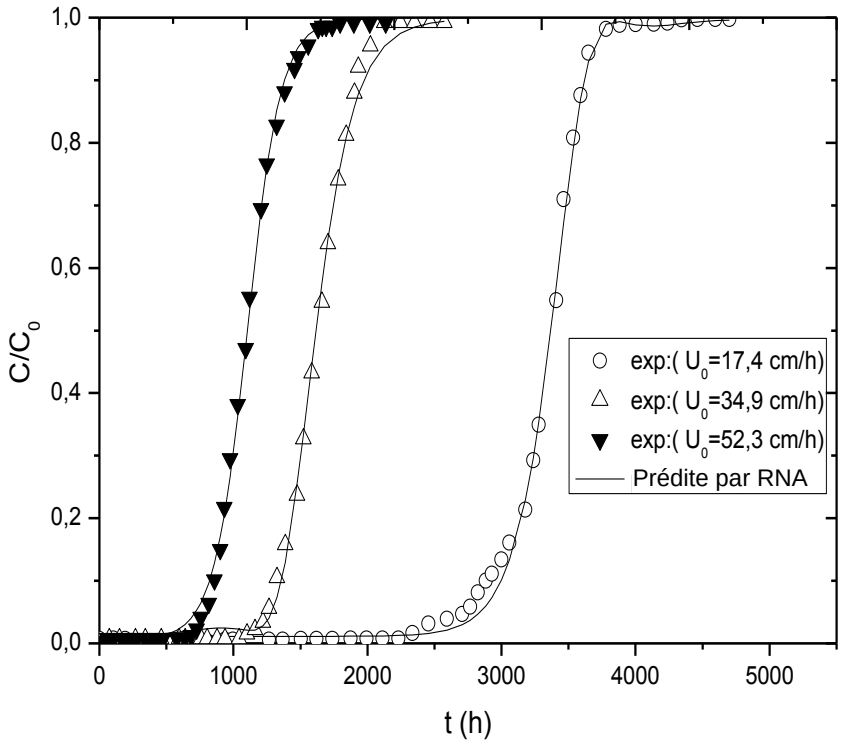


Figure V.2 : Courbes de percées de p-nitrophénol sur une résine NDA-100 (C_0 = 5.32 mmol/l,H= 5.71 cm, m=3 g).

Selon les résultats présentés sur la figure V.2, on observe que les points des données expérimentales sont très proches aux celles prédits par le RNA, ce qui montre la fiabilité et la robustesse de notre model développé.

V.2. 3. Résultats de l'interpolation

L'interpolation a été réalisée pour tester la précision du modèle RNA précédemment développé et optimisé. Une base des données a été construite comprend des points des

données plaçant à l'intermédiaire entre les points expérimentaux d'une courbe de percée de p-nitrophénol -résine NDA- 100. Les résultats présentant la courbe de régression entre les valeurs prédites et expérimentales ainsi les performances de l'interpolation en terme d'erreur et coefficient de corrélation sont montrés sur la figure V.3.

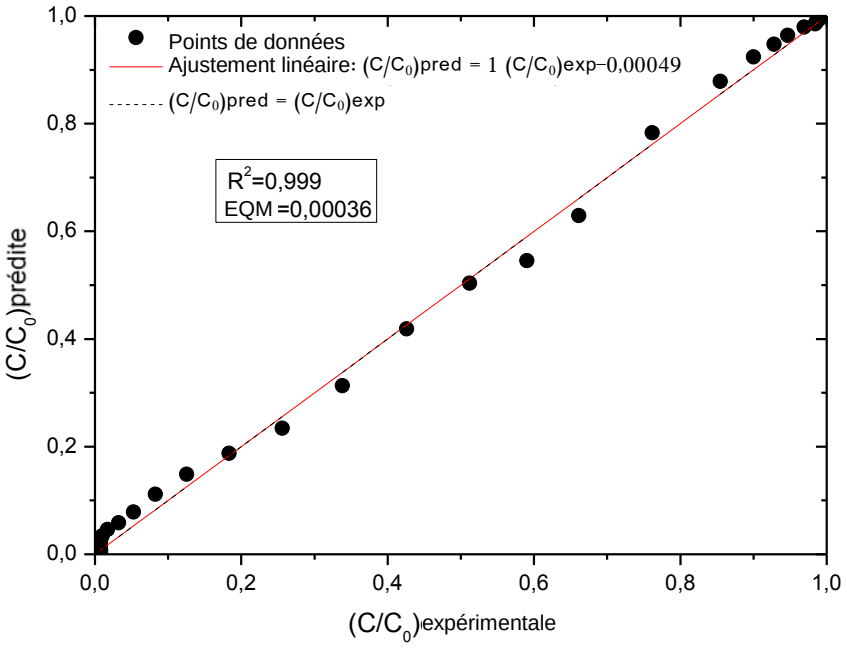


Figure V.3 : Courbe de régression des concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour l'interpolation.

Ces résultats montrent une bonne corrélation entre les valeurs prédites par RNA et celles expérimentales présentant un coefficient de corrélation élevé (R^2=0.999) avec une erreur minimale (EQM=0.00036), ce qui montre que notre réseau est fiable et capable de décrire le phénomène d'adsorption dynamique.

V.2.4. Résultats de la prédiction

La prédiction est aussi réalisée pour tester la précision de notre réseau de neurone artificiel développé. Dans cette étape on a testé des points des données expérimentales d'un autre système adsorbat/adsorbant qui n'a pas été exploité lors de l'apprentissage de notre réseau. Le système étudié dans cette partie est le phénol/résine NDA-100. Les résultats sont montrés sur la figure V.4, représentant un coefficient suffisant (R^2 = 0.9187) et une erreur (EQM) petite de l'ordre de 0.0478. Ce qui montre une bonne convergence entre la sortie expérimentale et la sortie prédite par le RNA.

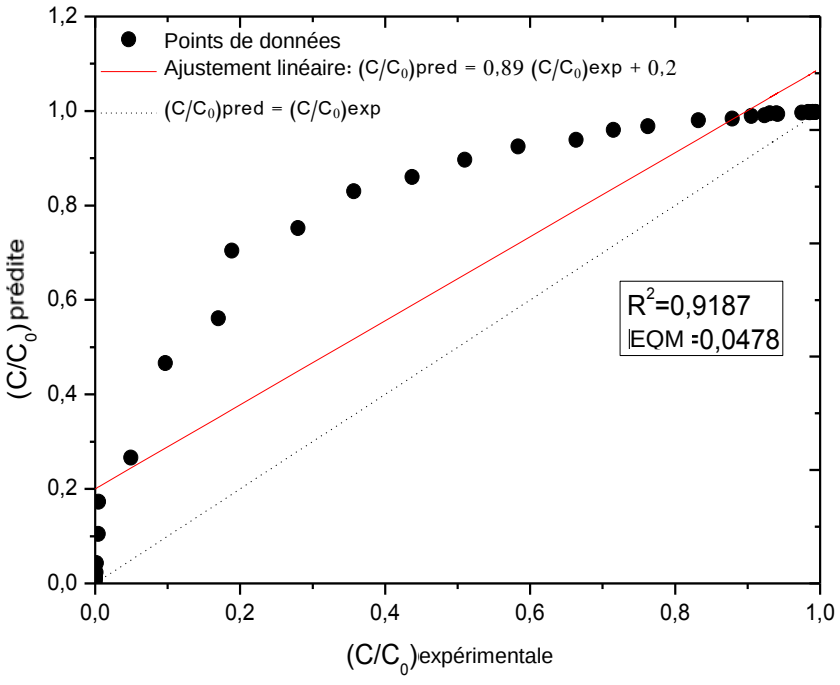


Figure V. 4 : Courbe de régression des concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour la prédiction. (U_0 = 34.9 cm/h, H = 5.71 cm, C_0 = 2.032 mmol /l, m=3 g).

V.2. 5. Détermination des équations du RNA optimisé

L'équation du modèle pour la couche cachée est exprimée par la relation suivante :

$$Z_1 = f_1\left(\sum_{k=1}^{K} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right) \quad \text{(V.1)}$$

En appliquant l'équation d'activation hyperbolique tangente sigmoïde (tansig) l'équation devient :

$$Z_1 = \frac{\exp\left[\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right] - \exp\left[-\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right]}{\exp\left[\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right] + \exp\left[-\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right]} \quad \text{(V.2)}$$

L'équation du modèle pour la couche de sortie est exprimée par la relation suivante :

$$Y = \mathrm{g}\left(\sum_{s=1}^{S} W_{0(l.s)} Z_1 + b_{2(l)}\right) \quad \text{(V.3)}$$

En appliquant la fonction d'activation linéaire (Purelin) en remplaçant z_1 par sa formule, l'équation (V.3) devient :

$$Y = \sum_{s=1}^{4} W_{0(l.s)} \left[\left[\frac{\exp\left[\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right] - \exp\left[-\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right]}{\exp\left[\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right] + \exp\left[-\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right]} \right] \right] + b_{2(l)} \quad \text{(V.4)}$$

Avec :

$W_{i(s.k)}$: les poids entre la couche cachée et la couche d'entrée, $W_{0(l.s)}$:des poids entre la couche cachée et couche de sortie, f_1 et g sont les fonctions d'activations tangente sigmoïde et linéaire respectivement,In_k : les entrées du RNA.

- Le k qui varie de 1 à 9 est le nombre de neurone dans la couche d'entrée.
- Le s qui varie de 1 à 4 est le nombre de neurone dans la couche de cachée.
- Le l est le nombre de neurone dans la couche de sortie.

V.3. Résultats de modélisation d'un système complexe d'adsorbats-adsorbants

V.3.1. Base des données dimensionnelle

V.3.1.1. Résultats de la modélisation neuronale

V.3.1.1.1. Détermination des paramètres du (RNA)

Le modèle de réseau neuronal a été développé dans le but de prédire l'adsorption dynamique du système complexe contenant (07) sous-systèmes organiques d'adsorbant- adsorbat. La structure et les performances de chaque sous-modèle en terme des racines carrées des erreurs quadratiques moyennes (REQM) et ($REQM_v$) avec les coefficients des corrélations (R^2) et (R^2_v) pour la base de données complète et pour la validation ont présentés dans le tableau V.2. La structure du modèle RNA optimisée correspond aux valeurs de R^2 et R^2_v proches de 1 avec (REQM) et ($REQM_v$) proches de 0. Nous observons que le quatrième ($4^{ème}$) sous-modèle a donné des meilleurs coefficients de corrélations (R^2 = 0.9976 et R^2v = 0.9969) avec une erreur minimale (REQM = 0,0268 et $REQM_v$ = 0,0305) ce qui montre un bon accord entre les données expérimentales et prédites par le RNA. Ce $4^{éme}$ sous modèle est considéré le réseau neuronal optimale choisi. La structure résultante du RNA optimisé est représentée dans le tableau V.3. L'architecture optimale de notre modèle est présentée sur la figure V.5.

Tableau V.2: Modèle de RNA et les performances de chaque sous-modèle.

Sous modèles	RNA						
	N° de neurones dans la 1ère couche cachée	**N° de neurones dans la 2ème couche cachée**	**Fonction d'activation**	**REQM**	**REQM V**	**R^2**	**R^2_V**
Sm1	32	00	tansig	0.0708	0.0961	0.9830	0.9694
Sm2	34	00	logsig	0.0645	0.0679	0.9859	0.9844
Sm3	12	07	tansig	0.0295	0.0338	0.9971	0.9961
Sm4	**14**	**10**	**logsig**	**0.0268**	**0.0305**	**0.9976**	**0.9969**

Tableau V.3: Structure optimale du RNA.

Type de réseau	**Algorithme Apprentissage**	**Couche d'entrée**	**Couches cachées**			**Couche de sortie**	
		No de neurones	**N° de neurone dans la 1ère couche**	**N° de neurones dans la 2ème couche**	**Fonction d'activation**	**N° de neurone**	**Fonction d'activation**
FFNN	Levenberg-Marquardt (trainlm)	09	14	10	logsig	01	purelin

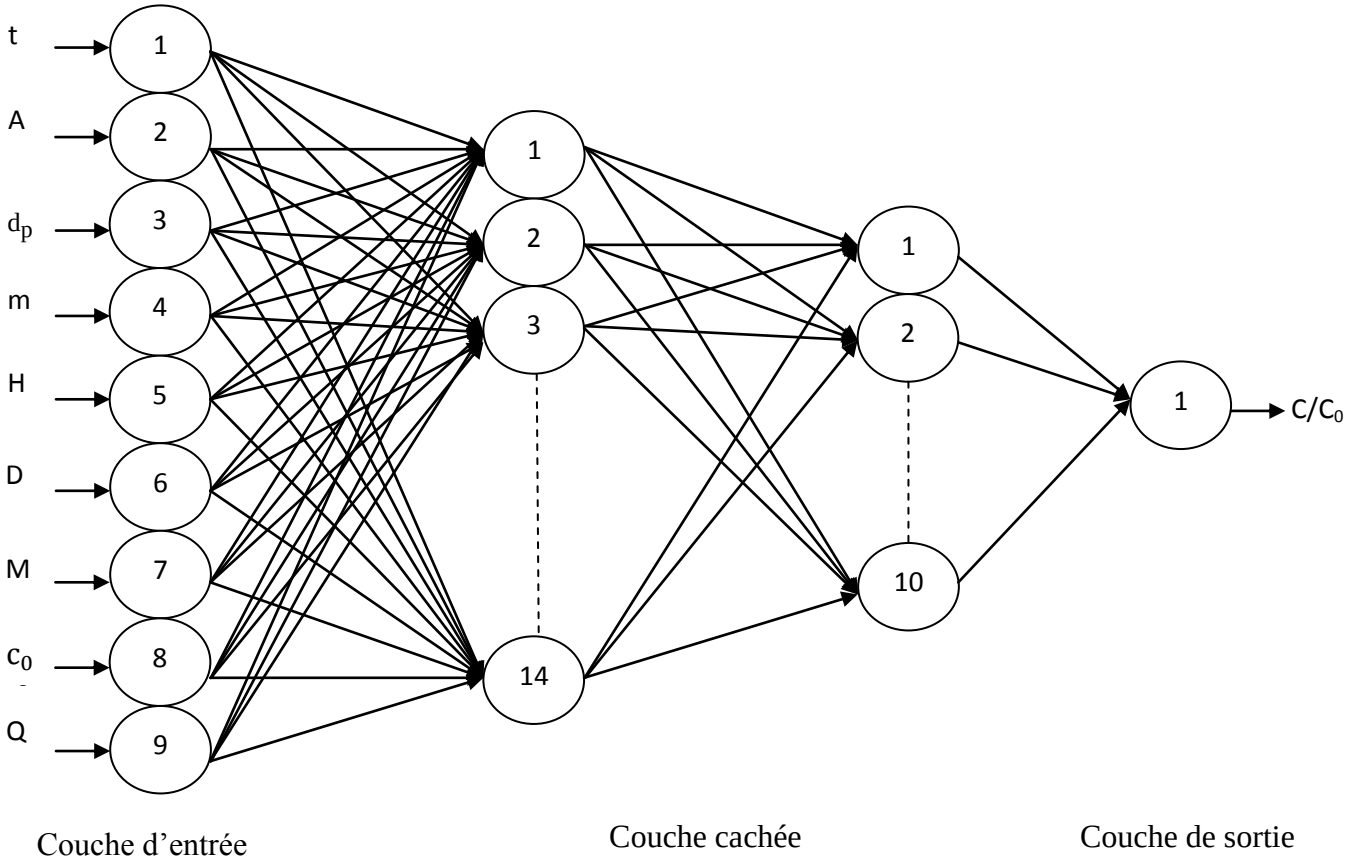
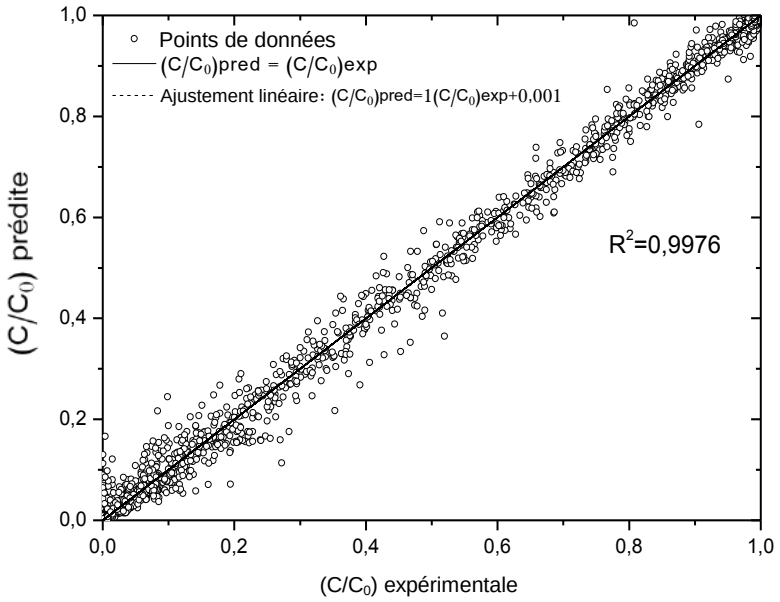
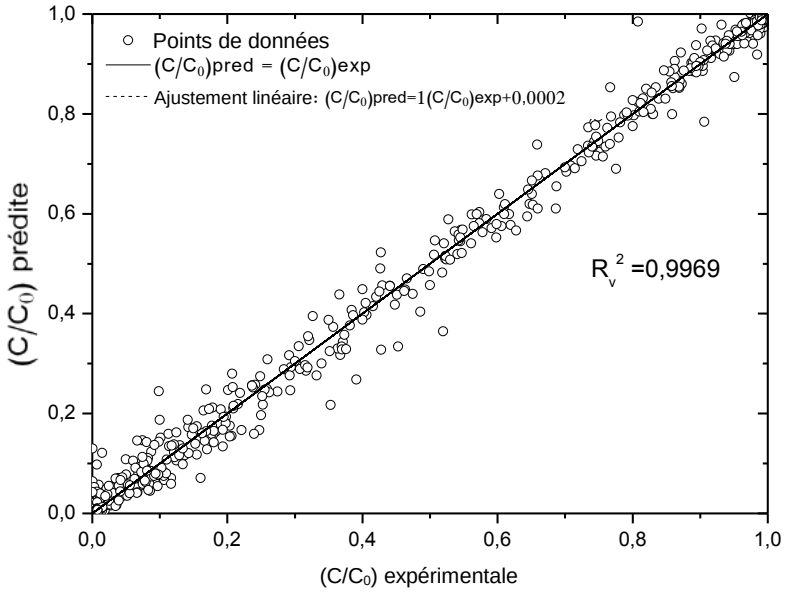


Figure V.5: Structure optimale du modèle de RNA

La figure V.6 montre la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites obtenues par le modèle RNA optimisé pour la base de données totale et la phase de validation. Les paramètres de la régression linéaire ont été calculés directement, obtenus à l'aide de la fonction MATLAB "postreg" et les courbes ont été représentées à l'aide du logiciel OriginPro 8. Il était prouvé que l'approche proposée donne des résultats satisfaisants avec des vecteurs [α, β, R^2] et [α_v, β_v, R^2_v] pour la basse total est la phase de validation respectivement proches à l'idéalité [c'est-à-dire $\alpha = \alpha_v = 1$ (pente), $\beta = \beta_v = 0$ (coordonnée à l'origine), $R^2 = R^2_v = 1$ (coefficient de corrélation)]



(a)



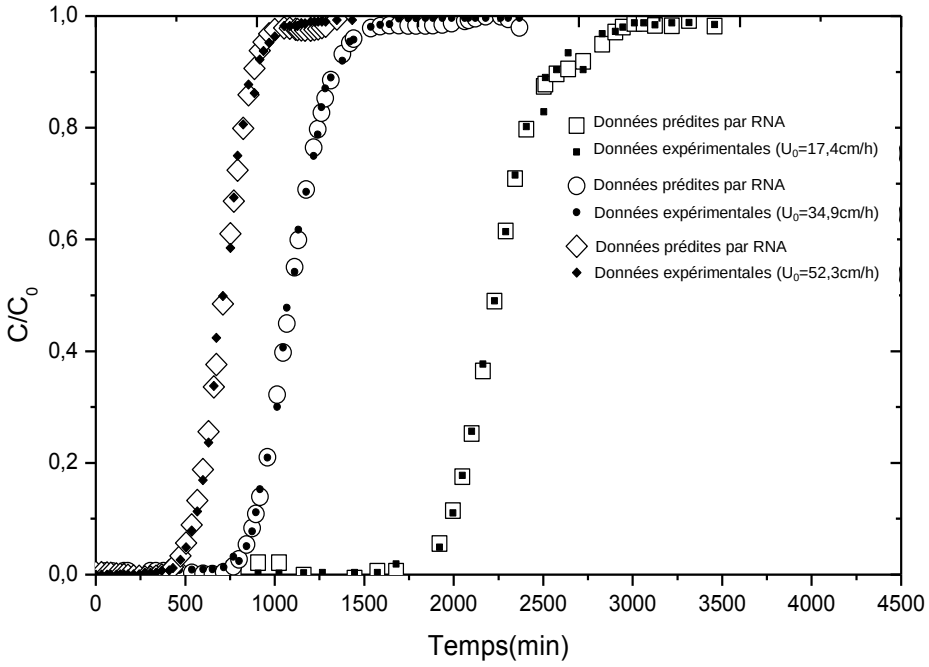
(b)

Figure V.6: Comparaison entre les résultats expérimentaux et prédits par RNA.

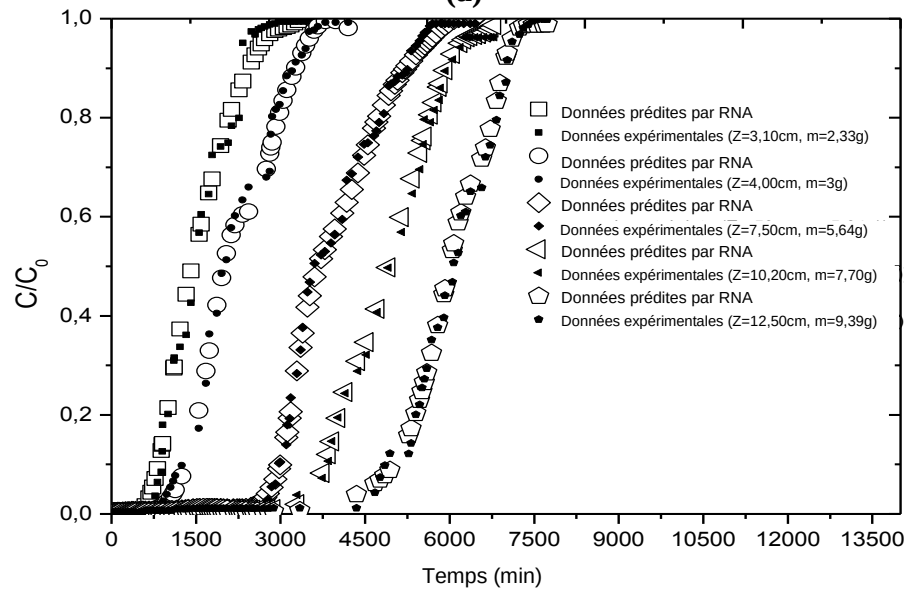
(a) Pour la base totale (b) Pour la phase de validation.

V.3.1.1.2. Présentation des courbes de percées

Les courbes de percées testées sous différents paramètres entre les données expérimentales et les données prédites par le RNA pour les systèmes suivants: (phénol-résine NDA-100) et (charbon actif -décylsulfonate de sodium) ont été présentées sur la figure V.7, (résine NDA-100- p-nitrophénol) et (Charbon actif- phénol) ont été présentées sur la figure V.8 et pour les systèmes (charbon actif -p-nitrophénol) et (charbon actif- trinitrotoluène) ont été présentées sur la figure V.9. Nous constatons que les points de données expérimentales sont très proches à celles obtenues par notre RNA optimisé, ce qui présente la fiabilité de notre réseau (RNA).

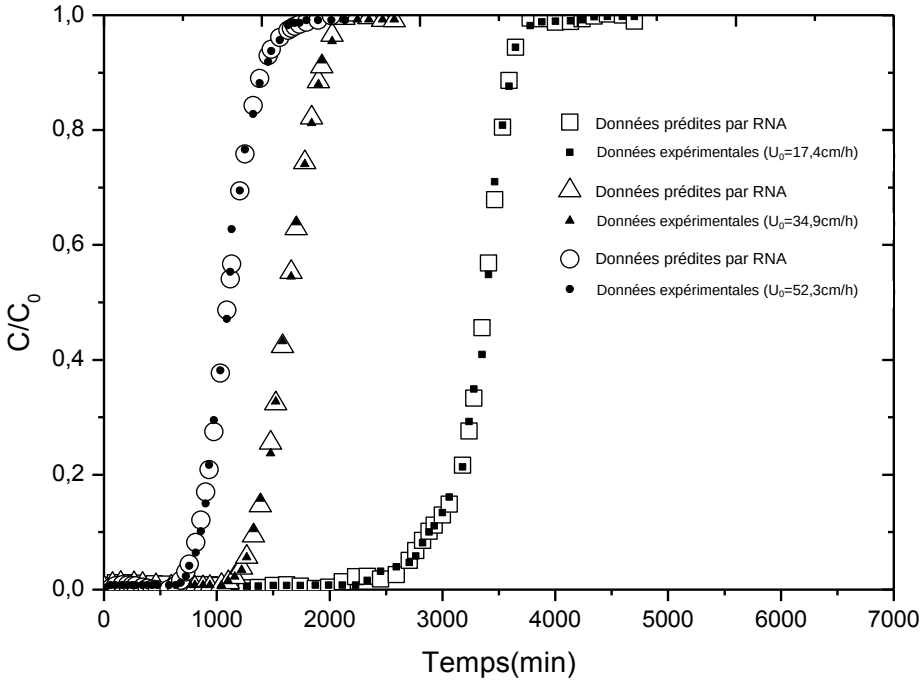


(a)

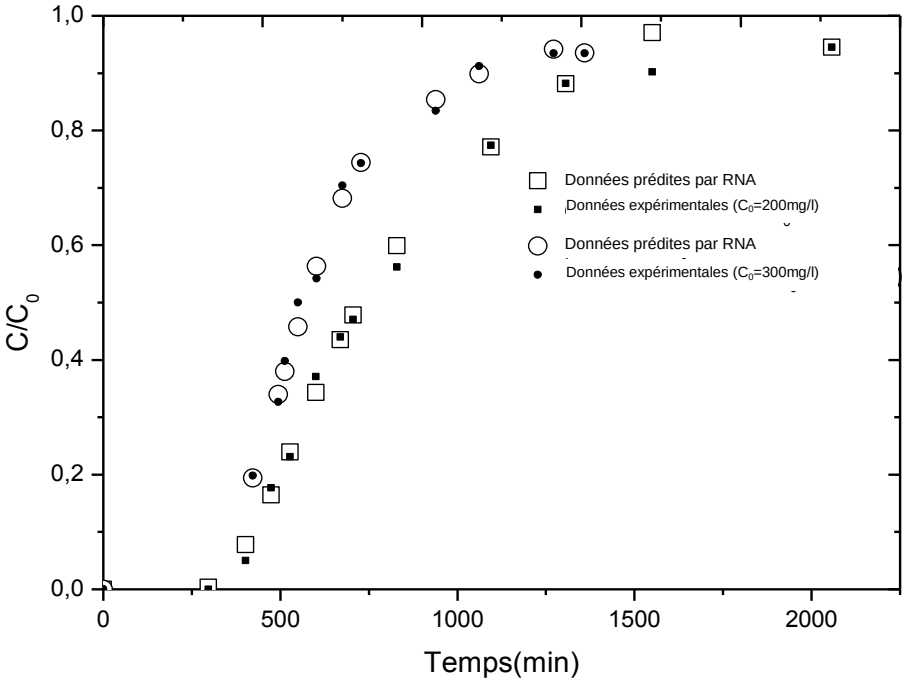


(b)

Figure V.7: Courbes de percées des systèmes : phénol- résine NDA-100 (a) décylsulfonate de sodium –charbon actif (b).

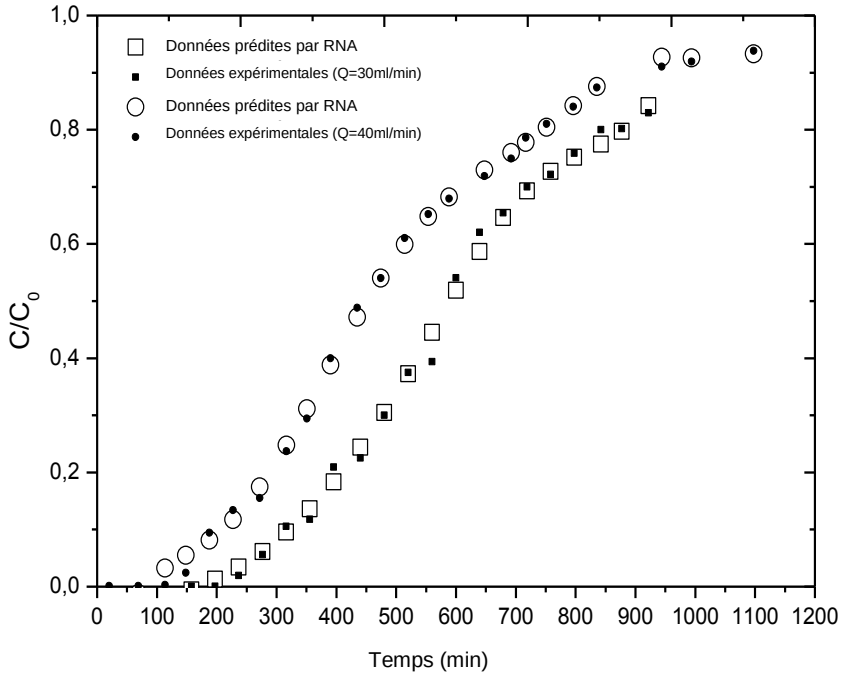


(a)

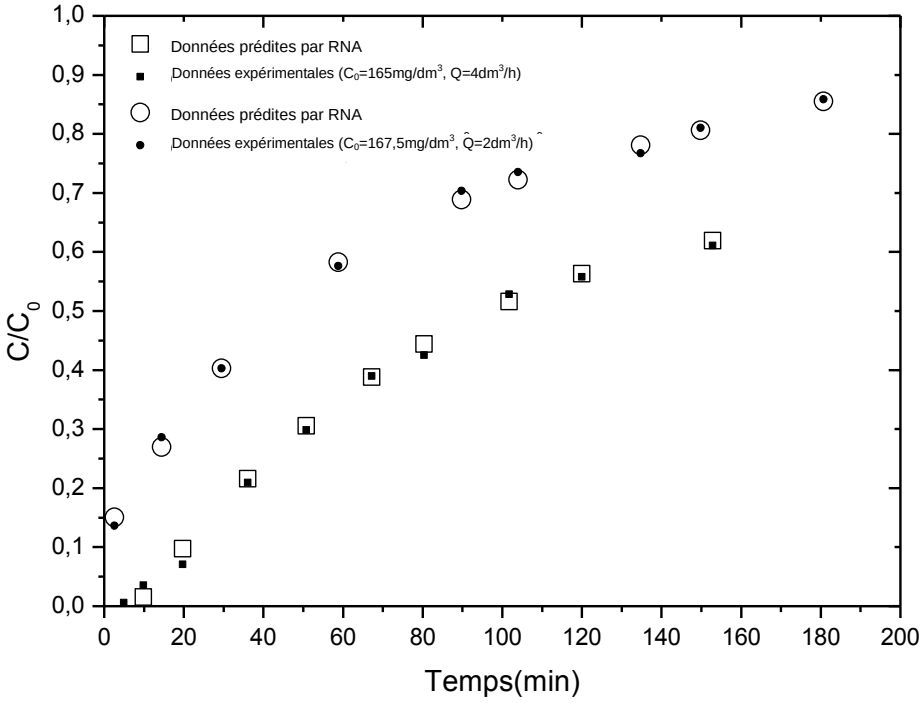


(b)

Figure V.8: Courbes de percées du p-nitrophénol- résine NDA-100 (a) et phénol –charbon actif (b).



(a)



(b)

Figure V.9: Courbes des percées des systèmes : p-nitrophénol- charbon actif (a) et trinitrotoluène- charbon actif (b).

V.3.1.2. Comparaison avec les modèles mathématiques

Afin d'évaluer le modèle le plus approprié, les modèles Thomas et Bohart-Adams ont été mis en place. À partir de l'équation (IV.8) et (IV.9), le rapport (C / C_0) a été déterminé en fonction du temps (t). La fonction lsqcurvefit qui fait la résolution des problèmes non linéaires de moindres carrés utilisant l'algorithme génétique a été utilisée pour prédire les résultats expérimentaux. Les coefficients de corrélations (R^2), les erreurs statistiques: REQM, SAE et X^2 ont été calculées entre les données expérimentales et les données prédites pour chaque courbe de percée. Les moyennes de ces analyses statistiques ont été calculées pour chaque système et comparées avec celles obtenues par le RNA. Les résultats sont donnés dans le tableau V.4. Chaque modèle : Bohart-Adams, Thomas et RNA, a bien adapté les données expérimentales. Néanmoins, selon les valeurs de (R^2), on remarque que les valeurs élevées sont obtenues parle modèle neuronal (RNA).Le RNA était le meilleur modèle par rapport aux modèles Thomas et Bohart-Adams. Une conclusion analogue pour les valeurs de diverses fonctions d'erreurs : REQM, SEA et X^2. Toutes les fonctions d'erreurs ont des valeurs minimales obtenues par le modèle neuronal (RNA) par rapport d'autres modèles mathématiques. En outre, la RNA été capable de modéliser plusieurs courbes de percées à la fois par rapport aux autres modèles, ce qui montre que le réseau de neurone artificiel (RNA) est le modèle le plus approprié pour décrire l'adsorption en lit fixe. Les modèles neuronaux offrent des outils efficaces et robustes pour prédire les performances du processus d'adsorption et peuvent établir les relations complexes existant entre les variables d'entrées et de sorties du processus [162]. Les RNAs ont également certaines limites qui ne doivent pas être ignorées. La modélisation par le RNA dépend de la qualité et de la quantité des données. Le RNA nécessite une grande base des données expérimentales pour construire un modèle efficace. Contrairement aux modèles traditionnels (Thomas et Bohart-Adams), le RNA ne fournit pas une description exhaustive des mécanismes régissant le processus d'adsorption [162]. Par conséquent, on peut estimer qu'il existe un grand potentiel pour l'utilisation des réseaux de neurones artificiels RNA comme des outils de modélisation générale.

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

N° du système	Modèle du Thomas vs. données expérimentales				Modèle du Bohart-Adams vs. données expérimentales				RNA vs. données expérimentales			
	X^2	SEA	REQM	R^2	X^2	SEA	REQM	R^2	X^2	SEA	REQM	R^2
1	$1.16x10^5$	9.0124	0.8141	0.9682	$1.72x10^4$	21.5159	1.9130	0.9262	**4.1027**	**11.3865**	**0.0380**	**0.9931**
2	15.448	3.2979	0.1048	0.9995	36.1439	62.2194	1.5215	0.8661	**0.4143**	**2.7953**	**0.0125**	**0.9996**
3	177.476	13.6244	0.3483	0.9949	28.3533	58.9233	1.3259	0.9292	**2.6263**	**7.7488**	**0.0218**	**0.9984**
4	87.0906	8.4011	0.1588	0.9968	22.9858	40.7491	0.6350	0.9483	**0.7383**	**4.2527**	**0.0179**	**0.9990**
5	1.8516	5.5053	0.4627	0.9506	2.9958	6.9141	0.5957	0.9278	**1.5524**	**5.1805**	**0.0471**	**0.9737**
6	0.6852	2.4824	0.1396	0.9900	3.0913	6.9926	0.3878	0.9135	**0.1279**	**1.1294**	**0.0308**	**0.9954**
7	$9.05x10^5$	1.9735	0.0645	0.9992	15.0508	24.8279	0.7459	0.9007	**0.2231**	**1.0629**	**0.0104**	**0.9997**

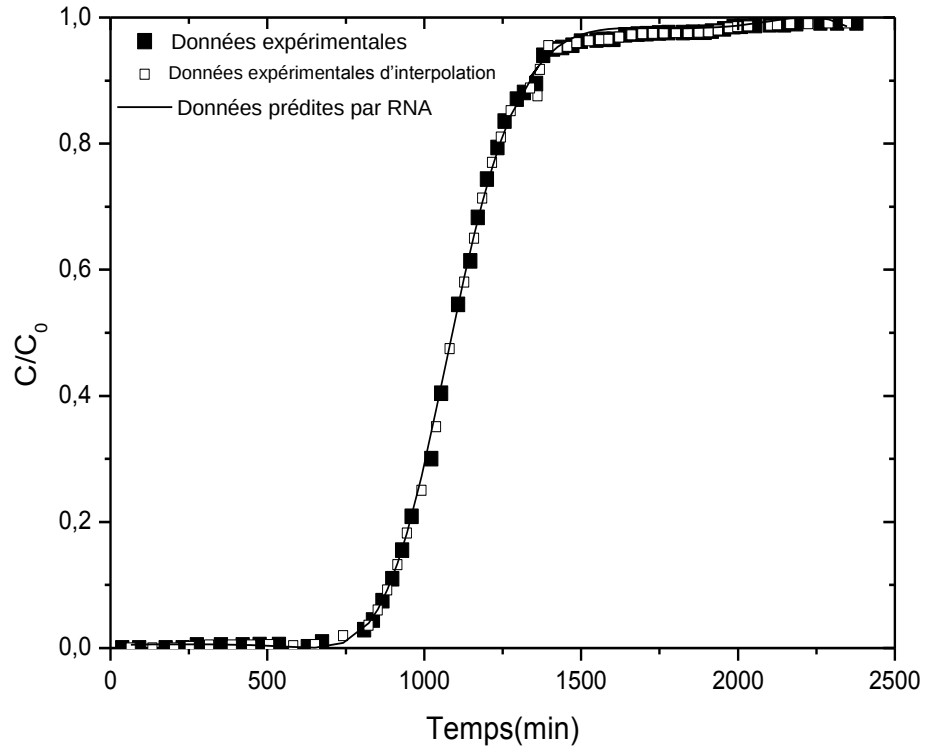
V.3.1.3. Performances de l'interpolation pour le RNA optimal

Pour tester l'exactitude du modèle neuronal précédemment développé et optimisé (RNA), une interpolation de deux bases de données a été effectuée. La première et la deuxième base de données contiennent un ensemble de points intermédiaires situant entre les points de données expérimentales d'une courbe de percée du système phénol/ résine NDA-100 et du système p-nitrophénol / résine NDA-100 respectivement.

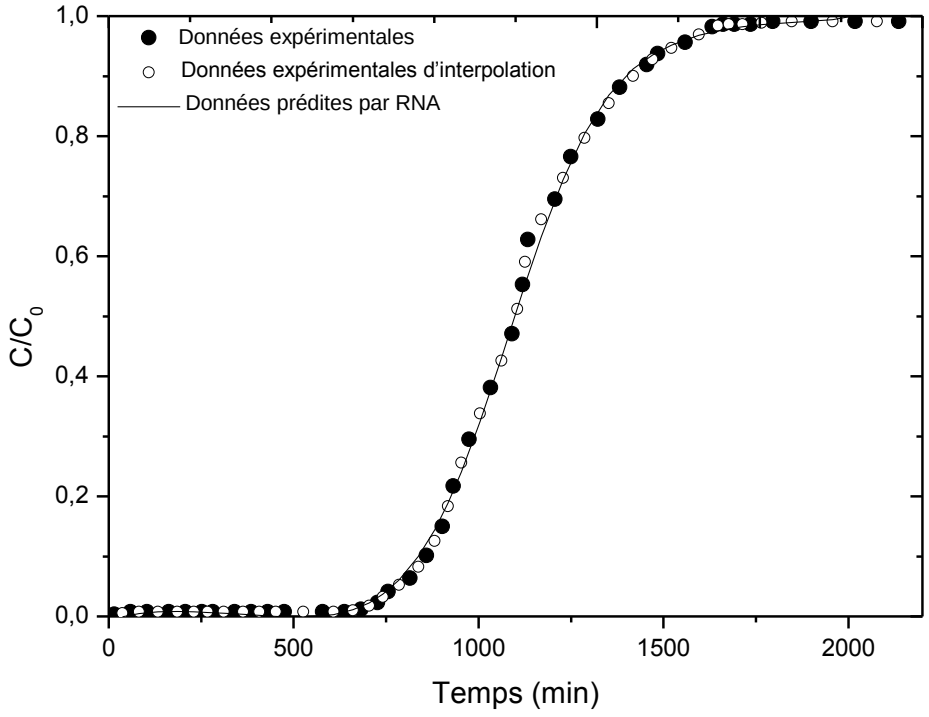
Les résultats des performances d'interpolation en terme de la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) et en terme des valeurs du vecteur [α = (pente), β (point à origine), R^2 (coefficient de corrélation] sont résumés dans le tableau V.5. Les résultats de simulation de l'interpolation pour la première et la deuxième base de données sont présentés sur la figure V.10. Les résultats ont montré un excellent accord entre les données expérimentales et les données prédites par le RNA avec des coefficients de corrélations élevés, des pentes proches à 1, des points à l'origine proche de zéro et des racines carrées des erreurs quadratiques moyennes proches de zéro. On peut également observer que le RNA est capable de capter très bien les données expérimentales de l'adsorption dynamique.

Tableau V.5: Résultats d'interpolation en terme d'erreur (REQM) et le vecteur [α, β, R^2].

Interpolation de la 1ère base				**Interpolation de la 2ème base**			
REQM	**R^2**	**α**	**β**	**REQM**	**R^2**	**α**	**β**
0.0110	0.9998	1	0.0022	0.0108	0.9997	1	- 0.0012



(a)



(b)

Figure V. 10:Résultats de la simulation de l'interpolation. (a) : phénol/ résine NDA-100, (b) : p-nitrophénol / résine NDA-100.

V.3.1.4. Performances d'extrapolation pour le RNA optimal

L'extrapolation d'une base de données a été également réalisée pour vérifier l'exactitude de notre RNA optimisé. L'idée est de tester un ensemble de données expérimentales qui ne sont pas exploités pendant la phase d'apprentissage et la phase de test. Le système adsorbat-adsorbant étudié est le phénol -résine NDA-100. Les données expérimentales dans notre principale base (qui contenait des données de 2007) sont obtenues à une température de 298K. Pour l'extrapolation la base des données du système phénol - résine NDA-100a été testée contient des points expérimentaux obtenus à la température de 313K. Les résultats des performances d'extrapolation en terme de racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) et en terme de valeurs vectorielles [α = (pente), β (point à origine), R^2 (coefficient de corrélation] sont résumés dans le tableau V.6. La qualité de l'ajustement de l'ensemble de données pour l'extrapolation est représentée sur la figure V.11. Les résultats ont montré un bon vecteur d'accord [R^2, α , β] entre les données expérimentales et les résultats prédits par le RNA avec une erreur quadratique moyenne acceptable. On peut observer que pour le test d'extrapolation, les résultats montrent une bonne capacité prédictive pour notre modèle développé et optimisé.

Tableau V.6: Résultats d'extrapolation en terme d'erreur (REQM) et le vecteur [α, β, R^2].

Extrapolation de la base de données			
REQM	**R^2**	***α***	***β***
0.0838	0.9886	0.95	- 0.019

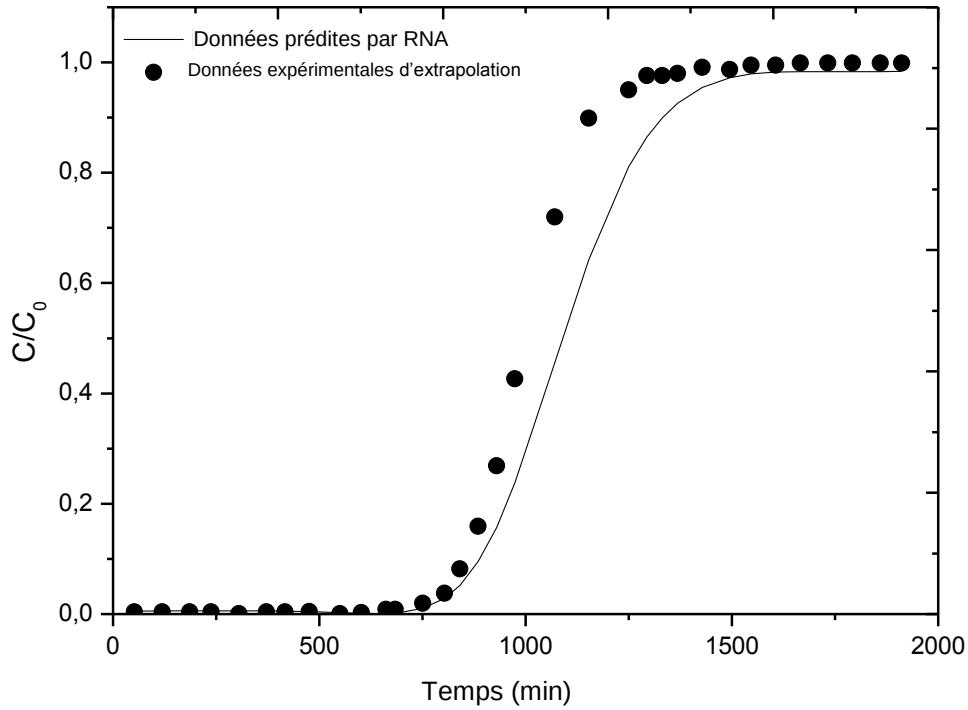


Figure V.11 : Résultats de la simulation de l'extrapolation du système phénol-résine NDA-100.

Tous les résultats obtenus montrent la fiabilité et la robustesse du réseau de neurone artificiel à traiter les relations complexes du processus d'adsorption en mode continu par rapport aux modèles mathématiques classiques.

V.3.1.5. Détermination des équations du modèle de RNA optimisé

L'équation du modèle pour la première couche cachée est exprimée par la relation suivante :

$$Z_1 = f_1\left(\sum_{i=1}^{I} w_{ji} x_i + b_j\right) \quad \text{(V.5)}$$

L'équation du modèle pour la deuxième couche cachée est exprimée par la relation suivante :

$$Z_2 = f_2\left(\sum_{j=1}^{J} v_{kj} z_1 + b_k\right) \quad \text{(V.6)}$$

L'équation du modèle pour la couche de sortie est exprimée par la relation suivante :

$$Y = f_3\left(\sum_{k=1}^{K} S_{lk} z_2 + b_l\right) \quad \text{(V.7)}$$

– Si en remplaceZ_2par sa formule, l'équation (V.7) devient :

$$Y = f_3\left(\sum_{k=1}^{K} S_{lk}\left[f_2\left(\sum_{j=1}^{J} v_{kj} z_1 + b_k\right)\right]_2 + b_l\right) \quad (V.8)$$

– Si en remplaceZ_1par sa formule, l'équation (V.8) devient :

$$Y = f_3\left(\sum_{k=1}^{10} S_{lk}\left[f_2\left(\sum_{j=1}^{14} v_{kj}\left[f_1\left(\sum_{i=1}^{9} w_{ji} x_i + b_j\right)\right] + b_k\right)\right]_2 + b_l\right) \quad (V.9)$$

Avec :

f_1 et f_2 sont les fonctions d'activations logarithmiques sigmoïdes (logsig), f_3 est la fonction d'activation linéaire (purelin), x_i sont les entrées du RNA, w, v et S, sont les poids entre la couche d'entrée et la première couche cachée, entre la première couche cachée et la deuxième couche cachée et entre la deuxième couche cachée et la couche de sortie respectivement.

- Le i qui varie de 1 à 9 est le nombre de neurone dans la couche d'entrée.
- Le j qui varie de 1 à 14 est le nombre de neurone dans la première couche cachée.
- Le k qui varie de 1 à 10 est le nombre de neurone dans la deuxième couche cachée.
- Le *l* est le nombre de neurone dans la couche de sortie.

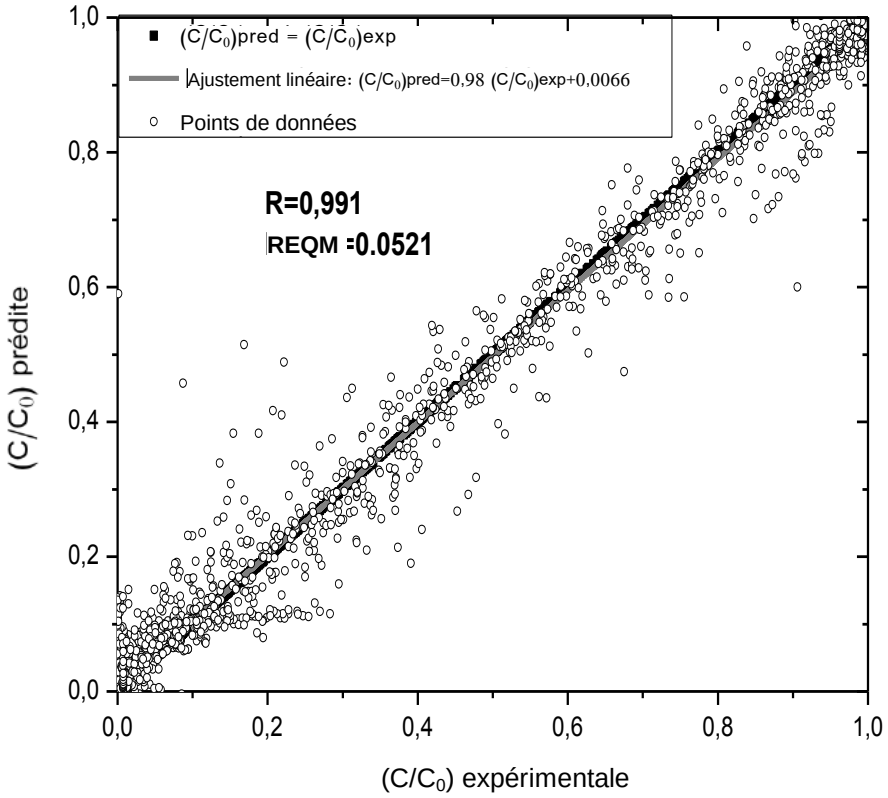
V.3.2. Base des données adimensionnelle

V.3.2.1. Résultats de la modélisation neuronale

Le réseau d neurone artificiel (RNA) a été développé dans cette partie en appliquant l'algorithmes d'apprentissage retropropagation pour prédire l'adsorption dynamique du système complexe contenant six (06) sous-systèmes adsorbant –adsorbat organiques. Neuf neurones ont été utilisés dans la couche d'entrée et un neurone dans la couche de sortie avec une fonction de transfert linéaire (Purelin). Une couche de cachée a été utilisé et le nombre de neurones a été changé de 10 à 34. Les fonctions de transferts tangent sigmoïde (tansig) et logarithmique sigmoïde (logsig) ont été utilisées. Les paramètres et les résultats de la topologie optimale du modèle neuronal sont présentés dans le tableau V.7. Seize (16) neurones dans la couche cachée ont été utilisés pour obtenir un coefficient de corrélation plus élevé proche à 1 avec une erreur minimale REQM proche de 0. Les paramètres de la courbe de régression linéaire ont déterminés à l'aide de la fonction postreg MATLAB. La figure V.12 montre la comparaison entre les données expérimentales et les données prédites pour la base de données totale avec un vecteur d'accord proche à l'idéalité, [α, β, R] = [0,98, 0,006, 0,991] ce qui prouve la fiabilité du réseau de neurone développé.

Tableau V.7: Paramètres du RNA.

Algorithme d'apprentissage	Couche d'entrée	Couche cachée		Couche de sortie	
	Nombre de neurones	Nombre de neurones	Fonction d'activation	Nombre de neurones	Fonction d'activation
Levenberg-Marquardt (trainlm-rétro-propagation	09	16	logarithmic sigmoïde (logsig)	01	Linéaire (purelin)



FigureV.12: Courbe de régression présente les valeurs prédîtes et expérimentales pour le modèle (MLP-RNA).

V.3.2.2. Résultats du modèle de régression linéaire multiple (MLR).

Le modèle (MLR) obtenu pour la prédiction de l'adsorption dynamique d'un système complexe sous différentes conditions est présenté par l'équation (V.10) avec des paramètres statistiques déclarés:

C/C_0=-0,267+1,455t/t_{max}+0,869A/A_{max}-0,224dp/dp_{max}-0,167m/m_{max}-0.953H/H_{max}+1.420ρ/ρ_{max}-0.689M/M_{max}+0.377C_0/ C_{0max}+0.767Q /Q_{max} (V.10)

Avec N=1859, R= 0.80, R^2_{adj} = 0.64, REQM = 0.237,*F*= 346.972, p < 0.0001.

La courbe de régression représentant la comparaison entre les données expérimentales et les données prédites pour la base de données totale est montrée sur la figure V.13.

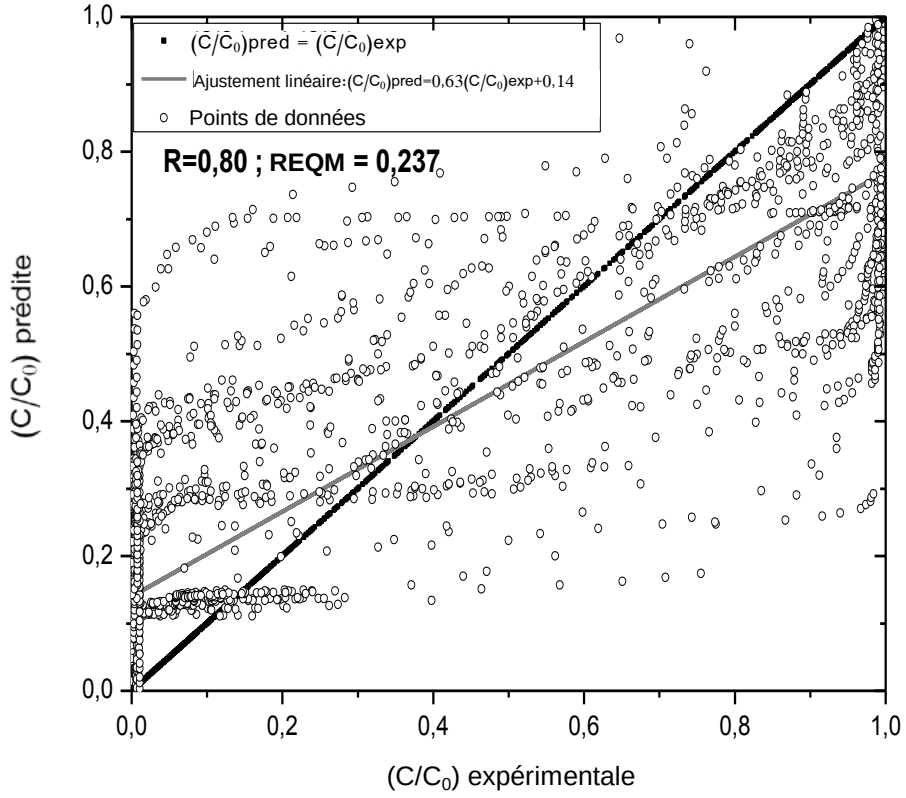


Figure V.13: Courbe de régression présente les valeurs prédîtes et expérimentales pour le modèle(MLR).

V.3.2.3. Comparaison entre le RNA et le MLR

Afin de comparer les performances et la précision de la prédiction de deux modèles (modèles MLP-RNA et MLR), une évaluation statistique de deux modèles est donnée dans le tableau V.8 en terme d'erreur (REQM), coefficient de corrélation (R) et le coefficient ajusté R^2_{adj},.Nous avons remarqué que les valeurs les plus élevées pour les coefficients de corrélations et ajustés ont été obtenues par le modèle (MLP-RNA) comparativement avec le modèle de (MLR). Concernant l'erreur (REQM), la valeur minimale a été déterminée pour le modèle (MLP-RNA). Ozdemir, U et al. [163] ont également proposé les deux modèles MLP-RNA et MLR pour prédire l'adsorption du dodécyl benzène sulfonate de sodium sur la

polynaline (PANI) et ils prouvent la supériorité du modèle (MLP-RNA) dans la prédiction de l'adsorption et donne des résultats plus satisfaisants par rapport au modèle (MLR). On peut suggérer donc que le modèle obtenu avec un (MLP-RNA) a une grande capacité de prédire les relations non linéaires entre les données expérimentales et calculées du processus d'adsorption dynamique.

Tableau V.8: Comparaison entre les données statistiques pour les deux modèles.

Modèle	R	R^2_{adj}	REQM
MLP-RNA	0.991	0.982	0.0521
MLR	0.8	0.64	0.237

V.3.2.4. Détermination des équations du RNA optimisé

L'équation du modèle pour la couche cachée est exprimée par la relation suivante :

$$Z_1 = f_1\left(\sum_{k=1}^{K} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right) \quad \text{(V.11)}$$

En appliquant l'équation d'activation logarithmique sigmoïde (logsig) l'équation devient :

$$Z_1 = \frac{1}{1+\exp-\left(\left(\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right)\right.} \quad \text{(V.12)}$$

L'équation du modèle pour la couche de sortie est exprimée par la relation suivante :

$$\mathrm{Y} = \mathrm{g}\left(\sum_{s=1}^{S} W_{0(l.s)} Z_1 + b_{2(l)}\right) \quad \text{(V.13)}$$

En appliquant la fonction d'activation linéaire (Purelin) et en remplaçant Z_1 par sa formule, l'équation (V.13) devient :

$$\mathrm{Y} = \sum_{s=1}^{16} W_{0(l.s)} \left[\frac{1}{1+\exp-\left(\left(\sum_{k=1}^{9} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}\right)\right.}\right] + b_{2(l)} \quad \text{(V.14)}$$

Avec :

$W_{i(s.k)}$: les poids entre la couche cachée et la couche d'entrée, $W_{0(l.s)}$: des poids entre la couche cachée et couche de sortie, f_1 et g sont les fonctions d'activations logarithmique sigmoïde et linéaire respectivement, In_k : les entrées du RNA.

- Le k qui varie de 1 à 9 est le nombre de neurone dans la couche d'entrée.
- Le s qui varie de 1 à 16 est le nombre de neurone dans la couche de cachée.
- Le l est le nombre de neurone dans la couche de sortie.

V.4. Conclusion

L'objectif de ce travail était de développer un réseau de neurone artificiel pour décrire l'adsorption dynamique d'un système simple et deux systèmes complexes d'adsorbant d'adsorbat.

La modélisation du premier système simple (p-nitrophénol résine NDA -100) par le RNA donne un excellent vecteur [R^2, EQM] proche à l'idéalité ce qui prouve que le réseau de neurone artificiel est capable de prédire avec précision la concentration réduite du phénomène d'adsorption dynamique de p-nitrophénol à l'aide d'une résine NDA-100.

Concernant le deuxième système complexe les résultats obtenus par le RNA montre la capacité et la précision du réseau afin de décrire le phénomène d'adsorption dynamique on donnant des coefficients de corrélations très élevés avec des erreurs quadratiques moyennes très petites. La comparaison de notre modèle neuronal développé est faite utilisant les modèles mathématiques. Les résultats en terme des erreurs et de coefficients de corrélations prouvent que le RNA est le modèle le plus approprié pour la prédiction de l'adsorption en mode continu.

Pour le troisième système complexe, les résultats étaient satisfaisants utilisant le RNA, et la comparaison du réseau neuronal optimal avec le modèle du MLR présente la supériorité et la grande robustesse du RNA pour la prédiction des relations complexes du phénomène d'adsorption en lit fixe.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Notre thèse a pour objectif de modéliser le phénomène d'adsorption dynamique. Trois systèmes d'adsorbants-adsorbats organiques dans la phase solide liquide sous différents conditions opératoires ont été utilisés dont les points des données expérimentales ont été tirés à partir de la littérature. Le premier système est un système simple, le deuxième et le troisième système sont des systèmes complexes comprend sept et six sous - systèmes respectivement.

Pour le premier système simple p-nitrophénol/ résine NDA- 100 :

– Les résultats obtenus par le RNA présentent un coefficient de corrélation R^2 = 0.9992 avec une erreur quadratique moyenne EQM = 0.00028, ce qui signifie une meilleure estimation entre les points de données expérimentales et prédites par le RNA.

– Les résultats obtenus pour l'interpolation donnent un coefficient de corrélation très élevé R^2 = 0.999 et une erreur quadratique moyenne EQM = 0.00036, ainsi pour la prédiction les résultats obtenus sont R^2 = 0.9187 et EQM=0.0478. Ces résultats montrent la capacité du RNA de prédire les concentrations réduites du phénomène d'adsorption dynamique du p-nitrophénol à l'aide d'une résine NDA-100.

Pour le deuxième système complexe : un réseau de neurone artificiel (RNA) a été développé pour prédire l'adsorption dynamique d'un système comprend sept sous-systèmes organiques d'adsorbat / adsorbant dans la phase liquide solide sous des conditions opératoires différentes. La base de données construite est une base dimensionnelle dont 2007 points de données ont été exploités et tirés à partir de la littérature. Les conclusions tirées de la présente étude peuvent être résumées comme suit :

– Un réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches (type Feedforward) a été utilisé avec l'application du l'algorithme d'apprentissage de retro-propagation Levenberg–Marquardt (trainlm). La structure optimale du réseau a été obtenue en utilisant 09 neurones dans la couche d'entrée, 14 neurones dans la première couche cachée, 10 neurones dans la deuxième couche cachée et 01 neurone dans la couche de sortie. Les fonctions d'activations logarithmique sigmoïde et linéaire (purelin) ont été utilisées dans les couches cachées et de sortie respectivement.

– Le modèle neuronal développé a donné des valeurs de la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) de l'ordre de 0.0268 et 0.0305 pour toute la base des données et pour la phase de validation respectivement, ce qui signifie une meilleure

estimation entre les points de données expérimentales et prédite par le RNA. Ces résultats ont été confirmés par les valeurs des coefficients de corrélations (R^2) obtenus de l'ordre de 0,9976 et 0,9969 respectivement pour toute la base des données et pour la phase de validation. Ces coefficients sont très proches de 1.

– Le réseau neuronal artificiel développé précédemment a été comparé avec deux modèles mathématiques (modèle de Thomas et modèle de Bohart-Adams) afin de déterminer le modèle le plus approprié pour prédire l'adsorption dynamique. Les résultats en terme d'erreurs statistiques (REQM, SEA, X^2) et les coefficients (R^2) montrent que le RNA est un outil robuste et le modèle le plus approprié pour décrire l'adsorption dynamique. Le RNA était aussi capable de modéliser plusieurs courbes de percées à la fois comparativement avec les modèles mathématiques.

– Enfin, pour tester la précision du réseau neuronal développé, une interpolation et une extrapolation ont été réalisées. le modèle développé présente des excellentes valeurs pour le vecteur [R^2, α, β] proches à l'idéalité dont [R^2 =1, α =1, β = 0] avec des valeurs d'erreurs quadratiques moyennes (REQM) tend vers zéro.

Pour le troisiéme système complexe, un réseau de neurone artificiel (RNA) a été aussi développé pour prédire l'adsorption dynamique d'un système complexe comprend six sous-systèmes organiques d'adsorbat / adsorbant à partir d'une phase aqueuse sous des conditions opératoires différentes. La base de données construite était une base adimensionnelle utilisée pour éviter les problèmes des unités.1859 points des données ont été exploités et tirés à partir de la littérature. Dans cette partie :

– Un Réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches (MLP-RNA) et le modèle de régression linéaire multiple (MLR) ont été développés pour réaliser la modélisation.
– La structure optimale de RNA obtenue en appliquant l'algorithme de Levenberg–Marquardt était avec 9 neurones dans la couche d'entrée, 16 neurones dans la couche cachée avec la fonction d'activation logsig et un neurone dans la couche de sortie avec la fonction d'activation linéaire.
– Les résultats obtenus par le réseau de neurone optimal étaient satisfaisants et présentent un coefficient de corrélation R élevé de l'ordre de 0.991 par rapport au coefficient obtenu par le modèle de (MLR) qui était de l'ordre de 0.8.

– Concernant le racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) , la plus petite valeur est obtenue par le modèle (MLP-RNA) de l'ordre de 0.0521 . Ces résultats montrent la fiabilité et la robustesse des réseaux de neurones artificiels par rapport aux modèles de régressions linéaires multiples (MLR) dans le traitement des relations complexes entre les paramètres d'entrés et de sortie du processus d'adsorption dynamique.

Les réseaux de neurones artificiels sont très fiables par rapport aux modèles de régressions linéaires multiples et par rapport aux modèles classiques, vu qu'ils peuvent modéliser plusieurs systèmes à la fois sous plusieurs conditions opératoires. Il existe d'autre modèles prédictifs intelligents tel que les neuro-flous (Système d'Inférence Flou Neural Network adaptif 'ANFIS') ou PSO, qui peuvent être utilisés pour prédire l'adsorption dynamique pour d'autres systèmes complexes comme les métaux lourds, les colorants, les composés inorganiques à différentes phases et sous différents conditions. D'autres paramètres aussi peuvent être pris en considération comme les forces ioniques et le pH. Ces perspectives peuvent être envisagées dans le futur.

Annexes

Annexe 1 : Programme MATLAB de la fonction lsqcurvefit.

Soit une matrice A de dimension (n, 2). Dans la première colonne sont placées les valeurs d'un paramètre d'entré (t) d'une courbe de percée donnée et dans la deuxième colonne sont placées les valeurs de paramètre de sortie (S) de la même courbe de percée.

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} \end{pmatrix}$$

Le programme a pour but de déterminer la courbe de régression entre les valeurs expérimentales et prédites tout en minimisant l'erreur entre eux utilisant un modèle mathématique donné de deux paramètres. Le programme fait appel au l'algorithme génétique. Les paramètres aa, bb, cc sont respectivement la pente, le point à l'origine et le coefficient de corrélation de la courbe de régression. Le programme s'écrit comme suit :

```
A=xlsread('base.xls')
t=A(a11:an1,1)
S=A(a12:an2,2)
global ydata xdata
xdata=t;
ydata=S
ydata
xdata
plot(xdata,ydata)
xdata=t';
ydata=S';
x=ga(@model1ga,2)
[x,resnorm] = lsqcurvefit(@model1,x,xdata,ydata)
Scal=model1(x,xdata)
[aa,bb,cc]=postreg(S',Scal)
```

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. J. Hazard. Mater. 177, 70–80

[2] Xu, Z., Cai, J. G., Pan, B. C. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. J Zhejiang Univ-Sci A (Appl. Phys&Eng) 14(3), 155-176.

[3] Feyo de Azevedo, S., Dahm, B., Oliveira, F-R. (1997). Hybrid modelling of biochemical processes: A comparison with the conventional approach. Comput. Chem. Eng. 21, 751- 756.

[4] Silva, J-A., Neto, E. H. C., Adriano, W. S., Ferreira, A. L. O., Gonçalves, L. R. B. (2008) Use of neural networks in the mathematical modeling of the enzymic synthesis of amoxicillin catalysed by penicillin G acylase immobilized in chitosan. World J. Microbiol. Biotechnol 24, 1761-1767.

[5] Basheer, I. A., Hajmeer, M. (2000). Artificial neural networks: Fundamentals, computing, design, and Application. J. Microbiol. Methods 43,3-31.

[6] Si-Moussa, C., Hanini, S., Derriche, R., Bouhedda, M., Bouzidi, A. (2008). Prediciton of high-pressure vapor liquid equilibrium of six binary systems, carbon dioxide with six esters, using an artificial neural network model. Braz. J. Chem. Eng. 25, 183 -199.

[7] Bryjak, J., Ciesielski, K., Zbicinski, I. (2004) Modelling of glucoamylase thermal inactivation in the presence of starch by artificial neural network. J. Biotechnol. 114, 177-185.

[8] Valderrama, C., Barios, J. I., Farran, A., Cortina, J. L. (2011). Evaluation ofphenol/aniline (single and binary) removal from aqueous solutions onto hyper-cross-linked polymeric resin (Macronet MN200) and granular activated carbon in fixed-bed column, Water Air. Soil. Pollut.215,285–297.

[9] Losi, M. E., Amrhein, C., Frankenberger, W. T. (1994). Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chroamte- contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. J. Enviro. Gual. 23, 141 - 1150.

[10] Hemsas, S. (2008). Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique. Mimoire de magister, Université de Boumerdès, Algérie.

[11] Jermouni, S. (1996). Contribution à l'étude de la résistance au chrome des bactéries, isolées des rejets de tannerie de la ville de Fès. Thèse de 3ème cycle, Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fes, Maroc.

[12] Chauveau, R. (2014). Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption pour la détermination des temps de percée des cartouches de masques à gaz. Thèse de doctorat, Université de Lorraine.

[13] Cauderc, G. (2002). Contribution à l'étude d'adsorption binaire par les carbones non poraux et poreux. Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse.

[14] Mancuso, T. F. (1991). Consideration of chromium as an industrial carcinogen. Int. Conf. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada. 27-31, 343-356.

[15] Adamson, I. Y. R., Bowden, D. H. (1978). The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. Lad. Invest. 30, 35-42.

[16] De Flora, S., Wetterhahn, K. E. (1989). Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. Life. Chemi. Reports. 7, 169- 244.

[17] Faust, S. D., Aly, O. M. (1998). Chemistry of water treatment, 2nd Edition, Chelsea, MI:CRC Press.

[18] Sharma, S, K. (2001). Adsorptive iron removal from graoundwater. CRC Press.

[19] Masschelein, W. J. (1996). Processus unitaires de traitement de l'eau potable, Ed. CEBEDOC Sprl, Liège.

[20] Ediline, F. (1998). L'épuration physicochimique, théorie et technologie des eaux, Ed. CEBEDOC Sprl, liége 1998.

[21] Rebouh, S (2015). Utilisation des différents techniques d'intelligence artificielle pour la modélisation du procédé de séparation par adsorption solide-liquide : étude comparative. Thèse de doctorat, Université de Médéa, Algérie.

[22] Ubago –Perez, R., Carrasco- Marin, F., Fairen - Jimenez, D., Moreno- Castilla, C. (2006). Granular and monolithic activated carbon from KOH activation of olive stones. Micropor. Mesopor. Mat. 92, 64-70.

[23] Hannachi, A., Habaili, D., Chtara,C., Ratel,A.,(2007). Purificationof wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. Sep.Purif.Technol. 55(2), 212-216.

[24] Cardot, C. (1999). Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus. Ed. Ellipses.

[25] Zarrouki, M. (2013). Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solutuion d'ion dicyanoaurate - charbon actif. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Superieure Des Mines De Saint Etienne, France.

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

[27] Otabbong, E. (1990). Chemistry of Cr in sommeswedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. Commun. In Soil. Sci. Plant Anal. 21(9, 10), 687- 703.

[28] Schubert, G. E., Sinner, E., Otten, G. (1997). Resistanze des Nierengewebesgegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion. Virch. Arch. Abt. Path. Anat. 353, 207-220.

[29] Norseth, T. (1981). The coarcinogenicity of chromium. Environmental. Health Perspectives. 40, 121- 130.

[30] Langmuir, I. **(**1916). The constitution and fundamental propreties of solids andliquids. Am. J. Chem. Soc. 38, 2221-2295.

[31] Freundlich, H. (2000). Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig.

[32] Charles, F., Base, J. r., Robert, E. M. The Hydrolysis of cations. a Wiley- Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York. London. Sydney. Toronto.

[33] Daigle, R. P., Benett, D. (1986). Effluent chrome recovery at thru-blu. J. Amer. Leather Chemists. Assoc. 81, 305-311.

[34] Boast, D. A. (1988). Large scale chrome recovery from chrome wash liquors. J. Amer. Leather. Chemists. Assoc. 83, 17-23.

[35] Temkin, M. J., Pyzhev, V., **(**1940). Recent modifications to Langmuir isotherms., Actaphysiochim USSR. 12, 217-225.

[36] McIntyre, G., Rodrigues, J. J., Thackston, E. L., Wilson, D. J**.** (1983). Inexpensive heavymetal removal by foam flotation. J. Water Pollution Control Federation, 55, 1144 -1149.

[37] Hand, D. W., Crittenden, J. C, Asce, M., Thacker, W. E. (1983). User-oriented batch reactors solutions to the homogeneous surface diffusion model, J. Environ. Eng. 109 (1), 82-101.

[38] Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V**.** (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. Dokl. Akad. NaukSssr. 55, 327-329.

[39] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. (2007b). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. J. Hazard. Mater. 147, 401-411.

[40] Rudzinski, W., Plazinski, W. (2007). Studies of the kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetic models by studying the pseudo-first-order kinetics. J. Phys. Chem. 111, 15100-15110.

[41] Srivastava, V. C., Swammy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B., Mishra, I. M. (2006). Adsorptive removal of Phenol by Bagasse flies ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics: Colloids Surf. A Physicochem Eng. Aspects. 272, 89 – 104.

[42] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. (2007b), Modeling of adsorption isotherms of phenoland chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters, J. Hazard Mater. 147, 401-411.

[43] Ho, Y. S., McKay, G. (1998). Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. Ads. Sci. Technol. 16, 943–55.

[44] Harkins, W. D., Jura, E. J. (1944). The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and The Existance of Two Condensed Phases in Films on Solids. J. Chem. Phys. 12, 112-113.

[45] Halsey, G. (1948). Physical Adsorption on non-uniform surfaces. J. Chem. Phys. 16, 931-937.

[46] Lagergren., S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kingligua Svenska Vetenskapsakademiens. 22(4), 1-39.

[47] Ho, Y. S., Mckay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Research. 34(3), 735-742.

[48] Ho, Y. S., John Wase., D. A., forster, C. F. (1995). Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. Water research. 29 (5), 1327-1332.

[49] Allen, S.J., Mckay, G., Khader, K.Y.H. (1989). Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. Environmental Polution. 56, 39-50

[50] Weber, Jr. W. J., Morris, J.C., Sanit, J. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng. 89 , 31-59.

[51] Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion. Clarendon Press Oxford, Second Edition.

[52] Chaknane, B. (2010). Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériaux inerte : application à la mobilité et à l'adsorption dynamique''. Thèse de doctorat, université Saad Dahleb de Blida, Algérie.

[53] Namane., A. (2006). Adsorption biodegradation du phenol par Pseudomonas Aeruginosa immobilisé sur du charbon actif en grain. Thèse de doctorat, école nationale polytechnique, Algérie.

[54] Hawari, H., Mulliga, C. N. (2005). Biosorption of lead (II), Cadmium (II), copper (II) and Nickel (II) by anaerobic granular biomass. Bioresource. Technol, 97. p 692–700

[55] Mechaels, S. (1952). Simplified methods of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange. Enginnering and processdevelopment, 44(8), 1922, 1929.

[56] Messaoud Boureghda, M. (2000). Volarisation d'un déchet alimentaire, le marc de café, transformer en charbon actif. Etude de son comportement dynamique lors de l'adsorption des colorants textiles. Mémoire de magister, Université Mhamed Bougara, Boumerdes, Algerie.

[57] Hamouche, A. (2012). Etude Cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourdspar l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, Algérie.

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

[59] Jain, S., Moharir,A. S., Li,P., Wozny, G. (2003). Heuristic design of pressure swing adsorption : a preliminary study. Sep. Purif. Technol. 33(1), 25–43.

[60] Ruthven, D. M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley and Sons, New York. p208.

[61] Edwards, M. F., Richardson, J. F. (1968). Gas dispersion in packed beds. Chem. Eng. Sci. 23:109–123.

[62] Shendalman, L. H., Mitchell, J. E. (1972). A study of heatless adsorption in the model system CO_2 in He, I. Chem. Eng. Sci. 27, 1449–1458.

[63] Chan, Y. N. I., Hill, F. B., Wong, Y. W. (1981). Equilibrium theory of a pressure swing adsorption process. Chem. Eng Sci. 36, 243–251.

[64] Taylor, R., Krishna, R. (1993). Multicomponent mass transfer. John Wiley and Song, New York.

[65] Wakao, N., Funazkri, T. (1978). Effect of fluid dispersion coefficients on particleto-fluid mass transfer coefficients in packed beds. Chem. Eng. Sci. 33, 1375–1384.

[66] Aksu, Z., Gonen, F. (2003). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. J. Process. Biochem. 39, 599–613

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

[68] Tufenkji, N. ; Elimelech, M. (2004). Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO Interactions. Langmuir.20,10818 – 10828

[69] Dejardins, R. (1997). Le traitement des eaux. 2eme édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal, Canada.

[70] Shiue,A., Den,W., Kang,Y. H., Hu,S. C., Jou,G. T., Lin,C. H., Hu,V., Lin,S. I.(2011). Validation and application of adsorption breackthrough models for the chemical filters used in the make- up air unit (MAU) of a clean room. Build. Environ. 46, 468-477.

[71] Gupta, S., Babu, B. V. (2009). Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. Chem. Eng. J. 150, 352-365.

[72] Sahel, M., Ferrandon-Dusart, O., (1993). Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles. Rev. Sci. Eau. 6, 63-80.

[73] Foo, KY., Hameed, H. B. (2012). Dynamic adsorption behavior of methylene blue onto oil palm shell granular actived carbon prepared by microware heating. Chem. Eng. J 203, 81-87.

[74] Wang, Y. H., Lin, S. H., Juang, R. S. (2003) Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. J. Hazard. Mater. 102(2-3), 291-302.

[75] Kumar, R., Bhatia, D., Singh, R., Rani, S., Bishnoi, Narsi R. (2011). Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass trichodermavirid in a continiuous packed bed column. Int. Biodeterior. Biodegradation**.** 65, 1133-1139.

[76] Lecerf, G. (2014). Développement d'un réseau de neurones impulsionnels sur silicium à synapses memristives. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France.

[77] Oussar, Y. (2004). Réseaux d'ondelettes et réseaux de neurones pour la modélisation statique et dynamique de processus. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie**.** Paris VI, France.

[78] Haykin, S. (1994). Neural networks - A comprehensive foundation macmillan collège publishing company, New York.

[79] McCulloch, W. S., Pitts, W. (1943). A logical calculs of the ideas immanent in nervous activity, Bulletin of Math. Biophysics. 5, 115-133.

[80] Laidi, M. (2013). Etude et modélisation d'un réfrigérateur solaire. Thèse de doctorat, université de Médéa, Algérie.

[81] Si-Moussa C. (2010). Modélisation des équilibres de phases à pression élevées par les réseaux de neurones artificiels. Thèse de doctorat en génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach, Alger.

[82] Gosselin, B. (1996). Application de réseaux de neurones artificiels à la reconnaissance automatique de caractères manuscrits. Thèse de doctorat, Faculté Polytechnique de Mons, Belgique.

[83] Lippmann, R. (1987). An Introduction to computing with neural nets. IEEE ASSP Magazine. 4, 4-22.

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

[85] Le Cun Y. (4-7 Juin 1985). Une procédure d'apprentissage pour réseau à seuil assymétrique, Cognitiva 85, Paris, France.

[86] Ammar, M. Y. (2007). Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition batch/continu. Ecole nationale d'ingénieurs de Sfax, Tunisie.

[87] Bart K, (1994). Neural network and fuzzy systems: A dynamical systems approach to machine intelligence. Englewood Ciffs N. J. : Prentice Hall, New Delhi,

[88] Hagan, T., Demuth, H. B., Beale, M. H. (1996). Neural network design. USA, Boston.

[89] Curry, B., Morgan, P. H., (2006). Model selection in neural network: somme difficulties. Eur. J. Oper. Res. 170, 567-577.

[90] Plomb A. P., Rowe, R. C., York, P., Brown, M., (2005). Optimization of predictive ability of artificial neural network (ANN) models: a comparaison of three ANN program and four classes of training algorithme. Eur. J. Pharm. Sci. 25, 395-405.

[91] Hebb, D. O. (1949). The organisation of behavior, Wiley, New-york.

[92] Rumelhart, D., Hinton, G., Williams, R. (1986). Learning internal representations by error propagation. Parallel Distributed Processing, 1, MIT Press, 318-362.

[93] Liao, S. H., Wen, C. H. (2007). Artificial neural networks classification and clustering of methodologies and applications-literature analysis from1995 to 2005. Expert systems with applications 32(1), 1-11.

[94] Demuth, H., Baele, M. (2000). Neural network Toolbox, for use for Matlab®, user's guide version 4. The math works Inc.

[95] Hassoun, M. (2003). Fundamentals of artificial neural network. Cambridge, Mass. : A Bradford Book.

[96] Laidi, M., Hanini, S. (2013). Optimal solar COP prediction of a solar-assisted adsorption refrigeration system working with activated carbon/methanol as working pairs using direct and inverse artificial neural network. Int. J. Refrig. 36, 247-257.

[97] Khezami, L., Capart, R. (2003). Production du charbon actif à partir de bois thermocompressé et autres déchets végétaux, Récents Progrès en Génie des Procédés. 90, 533-540, France.

[98] Wang, X. S., Li, Z. Z., Sun, C. (2009). A comparative study of removal of Cu (II) fromaqueous solutions by locally low-cost materials : Marine Macroalgae and Agricultural by-Products. Desalination. 235, 146 – 159.

[99] Radhika, M., Palanivelu, K. (2006). Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent- Kinetics and isotherm analysis. J. Hazard. Mater. B138, 116–124.

[100] Yetilmezsoy, K., Demiral, S. (2008). Artificial neural network (ANN) approach for modeling ofPb(II) adsorption from aqueous solution by Antap pistachio (Pistacia Vera L) shells. J. Hazard. Mater. 153(3), 1288-1300.

[101] Borba, C. E., Guirardello, R., Silva, A. E., Veit, M. T., Tavares, C. R. G. (2006). Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixedbed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. Biochem. Eng. J. 30, 184–191

[102] Erdem Yılmaz, A., Recep Boncukcuoglu., Tolga Yılmaz, M., Muhtar Kocakerim, M. (2005). Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor. J. Hazard. Mater. B117, 221–226.

[103] Manole Creanga, C. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat. Institut nationale Polytechnique de Toulouse.

[104] Barboza, M., Hokka, C. O., Maugeri, F. (2002). Continuous cephalosporin C purification: dynamic modellingand parameter validation. Bioprocess. Biosyst. Eng. 25, 193–203

[105] Namane, A., Hellal, A. (2006) The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon. J. Hazard. Mater. B137, 618–625.

[106] Marinovic´, V., Ristic´, M., Dostanic´, M. (2005). Dynamic adsorption of trinitrotoluene on granular activated carbon. J. Hazard. Mater.B117, 121–128.

[107] Shao, Y., Zhang, H., Yan, Y. (2013). Adsorption dynamics of p-nitrophenol in structured fixed bed with microfibrous entrapped activated carbon. Chem. Eng. J. 225, 481–488.

[108] Pan, B. C., Meng, F. W., Chen, X. Q., Pan, B. J., Li, X. T., Zhang, W. M., Zhang, X., Chen, J. L., Zhang, Q. X., Sun, Y. (2005). Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent. J. Hazard. Mater. B124, 74–80.

[109] Gurgel Adeodato Vieira, M., Florêncio de Almeida Neto, A., Gurgel Carlos da Silva, M., Nóbrega Carneiro, C., Alves Melo Filho, A. Influence of the System on

Adsorption of Pb(II) and Cu(II) by Rice Husks Ash: Kinetic Study. UNICAMP/FEQ/DPQ, Av. Albert Einstein,500 - 130181. 970 - Campinas/SP - Brazil.

[110] Lettat, K. (2008). Adsorption multi-composant dans les zéolites : caractérisation par méthode cyclique de la co-diffusion d'isothermes mono et di-branchés de l'hexane sur silicalite en présence d'un composé à cinétique lente. Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

[111] Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., Kostoglou, M. (2012). Modelling the effect of pre-swelling on adsorption dynamics of dyes by chitosan derivatives. Chem. Eng. Sci. 81, 220–230

[112] Veselovskaya, J. V., Tokarev, M. M., Grekova, A. D., Gordeeva, L. G. (2012). Novel ammonia sorbents ''porous matrix modified by active salt" for adsorptive heat transformation: 6. The ways of adsorption dynamics enhancement. Applied Thermal Engineering. 37, 87-94.

[113] Tepe, O,.Dursun, A. Y. (2008). Combined effects of external mass transfer and biodegradation rates on removal of phenol by immobilized Ralstoniaeutrophain a packed bed reactor. J. Hazard. Mater. 151, 9–16.

[114] Davila- Guzman, N. E., Cerino- Córdova, F. J., Loredo-Cancino, M., Rangel-Mendez, J. R., Gómez-González, R., Soto-Regalado, E. (2016). Studies of adsorption of heavy metals onto spent coffee ground: Equilibrium, regeneration, and dynamic performance in a fixed-bed column. International J. Chem. Eng. Article ID 9413879, 11 pages.

[115] Labanda, J., Sabaté, J., Llorens, J. (2011). Experimental and modeling study of the adsorption of single and binary dye solutions with an ion-exchange membrane adsorber. Chem. Eng. J. 166, 536–543.

[116] EunJu, L., et Kwang-Hee, L. (2012). A dynamic adsorption model for the gas-phase biofilters treating ethanol: Prediction and validation. Korean J. Chem. Eng. 29(10), 1373-1381.

[117] Widhi Mahatmanti, F., Nuryono., Narsito. (2017). Porous chitosan-silica-polyethylene glycol membrane for dynamic adsorption of binary mixtures Cu (II) and Zn(II) ions. International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing. Vol 5, N^{o} 1. doi:10. 18178/ijmmm. 2017. 5. 1. 281.

[118] Guo, J., Zhai, Z., Wang, Z., Wu, J., Zhang, B., Zhang, J. (2017). Dynamic and thermodynamic mechanisms of TFA adsorption by particulate matter. Environnement Pollut. 225: 175-183.

[119] Kumpanenko, I. V., Roshchin, A. V., Ivanova, N. A., Novikov, V. V., Skrylnikov, A. M., Podvalny, A. M., Usin, V. V. (2017). Dynamic adsorption of nitrogen dioxide on zeolites. Journal Russe de Chimie Physique B. 11(1), 154-166

[120] Anisuzzaman, S.M., Krishnaiah, D., Joseph, C.G., Abang, S., Tai, W. K. (2014). Dynamic simulation of hydrogen sulfide adsorption in backed bed column of actived carbon. Journal of Applied Science.14 (23) , 3294-3299.

[121] Yang, Z., Wang, W., Dong, M., Wang, J., Li, Y., Gong, H., Sang, Q., (2016). A model of dynamic adsorption–diffusion for modeling gas transport and storage in shale. Fuel. 173, 115-128.

[122] Park , J., Lee , J.W. (2016). Dynamic modeling of fixed-bed adsorption of flue gas using a variable mass transfer model. Korean. J. Chem. Eng. 33, (2) 438-447.

[123] Zulkefli, N.N., Masdar, M.S., Isahak, W.R.W ., Jahim , J., Majlan, E. H ., Rejab, S .A .M ., Lye, C. C. (2017). Mathematical modelling and simulation on the adsorption of Hydrogen Sulfide (H2S) gas. Mater. Sci. Eng. doi:10.1088/1757-899X/206/1/012069.

[124] Wu, C. Y., Chung, T. W., Yang, Thomas C. K., Chen, M. T. (2006). Dynamic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR. J. Hazard. Mater. B137, 893–898.

[125] Nouri, H., Ouederni A. (2013). Modeling of the Dynamics Adsorption of Phenol from an Aqueous Solution on Activated Carbon Produced from Olive Stones. Inter. J. Chem. Eng. Appl. 4, 254-261.

[126] Walker, G. M., Weatherley, L. R. (2007). Adsorption of aced dye onto granular actived carbon in fixed bed. Wat. Res. 31 (8), 2093-2101.

[127] Rozada, F., Otero, M., Garcıa´, A. I., Moran, A. (2007). Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres. Dyes and Pigments. 72, 47-56.

[128] Muñoz, J. A., Gonzalo, A., Valiente, M. (2008). Kinetic and dynamic aspects of arsenic adsorption by Fe(III)-Loaded Sponge. J. Solution. Chem. 37, 553–565.

[129] Karpowicz, F., Hearn, J. (2000). Dynamic Adsorption of Vapours by Activated Carbons and by Polymer-Derived Adsorbents: 1. Adsorption at 0% R. H. Adsorption. 6, 337–347.

[130] Saad, Dalia M., Cukrowska, E., Tutu, H. (2014). Column adsorption studies for the removal of U by phosphonated cross-linked polyethylenimine: modelling and optimization. Appl. Water. Sci. DOI 10. 1007/s13201-014-0162-1.

[131] Lim, A. P., Aris, A. Z. (2014). Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. Biochem. Eng. J. 87, 50–61.

[132] Uzoije Atulegwu, P., Uche, C. (2016). Studying and modeling dynamic adsorption of lead (II) ion onto fixed bed column of activated carbon of plantain peels and bamboo. Science Journal of Environmental Engineering Research. Article ID sjeer-115, page 16. doi: 10. 7237/sjeer/115

[133] Lee Chang, L., Norhusna, M. N., Keat Teong, L,. Abdel Rahman, M. (2016). Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic and breakthrough curve models of H_2S removal using CeO_2/NaOH/PSAC. International Journal of Petrochemical Science & Engineering. 1(2), 3-10.

[134] Boumaza, S. (2015). Etude d'un procédé pour l'élimination de colorants :couplage de l'adsorption et de la photocatalyse. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari Boumedene, Algérie.

[135] Yagub , M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H. M. (2015). Fixed-bed dynamic column adsorption study of methylene blue (MB) onto pine cone. Dessalinage et traitement de l'eau. 55, 1026-1039.

[136] Djelloul, C., Hamdao, O. (2015). Dynamic adsorption of methylene blue by melon peel in fixed-bed columns**.** Dessalinage et traitement de l'eau. 56 (11), 2966-2975

[137] Suganya, S., Rangabhashiyam, S., Varghese, L.A., Selvaraju, N. (2015). Dynamic adsorption modeling study using a modified Redilch-Peterson isotherm model. Journal of scientific and industrial research.74, 358-361.

[138] Fakhfakh, N., Dammak, N., Benzina, M . (2017). Breakthrough modeling and experimental design for o-xylene dynamic adsorption onto clay material. Environ .Sci. Pollut Res. Int. doi: 10.1007 / s11356-017-9386-6.

[139] Le Cloirec, P. (2003). Adsorption en traitement de l'air. Dossier technique de l'ingénieur : expertise technique et scientifique de référence. g1770.

[140] Cavas, L., Karabay, Z., Alyuruk, H., Dogan, H., Demir, Guleser K. (2011). Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste Posidonia oceanica (L) dead leaves. Chem. Eng. J. 171, 557– 562.

[141] Chowdhury, S., Saha, P. D. (2013). Artificial neural network (ANN) modeling of adsorption of methylene blue by NaOH-modified rice husk in a fixed-bed column system. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 1050–1058.

[142] Chakraborty, S., Chowdhury, S., Saha, P. D. (2013). Artificial neural network (ANN) modeling of dynamic adsorption of crystal violet from aqueous solution using citric-

acid-modified rice (Oryza sativa) straw as adsorbent. Clean. Techn. Environ. Policy. 15, 255–264.

[143] Tovar-Gomez, R., Moreno-Virgen, M. R., Dena-Aguilar, J. A., Hernandez-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Montes-Moran, M. A. (2013). Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. Chem. Eng. J. 228, 1098–1109.

[144] Ettelili, N. (2008). Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture de dioxyde de carbone en post- combustion. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Lorraine, France.

[145] Kittisupakorn, P., Tangteerasunun, P., Thitiyasook, P., (2005). Dynamic Neural Network Modeling for Hydrochloric Acid Recovery Process. Korean J. Chem. Eng. 22(6), 813-821.

[146] Saha, S., Bhowal, A., Datta, S. (2010). Artificial neural network modeling of fixed bed biosorption using radial basis approach. Heat Mass Transfer. 46, 431–436.

[147] Yang, M., Hubbele, J., Fang, M., Lockett, A. D., Rathbone, R. R. (1993). A neural network breckthrough prediction in packed bed adsorption. Biotechnol. Tech. 155-158.

[148] Balan, S. M., Annadurai, G., Sheeja, R. Y., Srinivasamoorthy, V. R., Murugesan, T. (1999). Modeling of phenol degradation system using artificial neural networks. Bioprocess Eng. 21 129-134.

[149] https://www.sndl.cerist.dz/

[150] Pandos, D. A., Papantoni-Kazakos, P. A. (1994). Note on estimation of the generalization error and the prevention of overfitting. Proceeding of IEEE International Conference on Neural Networks USA, Vol. 1, 321-326.

[151] Reynes, C. (2007). Etude des algorithmes génétiques et application aux données de protéomique. Thèse de doctorat, Université Montpellier I, France

[152] Watson, J. D., Crick, F. (1953). A structure for deoxyribose nucleic acid. Nature. 171, 737-738.

[153] Darwin, C. R. (1859). On the Origin of species by means of natural selection or the preservation of favoured races in the struggle for life, John Murray, London.

[154] Fogel, L. J. (1963). Biotechnology : Concepts and Applications, Prentice-Halls, Englewood Cliffs, NJ.

[155] Fogel, L. J., Owens, A. J., Walsh, M. J. (1966). Artifical Intelligence through Simulated Evolution. John Wiley, New York.

[156] De Jong, K. A. (1975). An analysis of the behaviour of a class of genetic adaptive systems. Doctoral Dissertation, University of Michigan, Ann Arbor, Michigna.

[157] De Jong, K. A. (1992). Are genetic algorithms function optimizers ?In :M¨anner, R. & Manderick, B. (Eds.) Parallel Problem-Solving from Nature, 2, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 3-13.

[158] Chowdhury, S., Saha, P. (2011). Adsorption kinetic modelling of safranin onto rice husk biomatrix using pseudo-first and pseudo second-order kinetic models: comparison of linear and nonlinear methods. Clean. Soil. Air. Water. 39, 272–282

[159] Sarkhosh, M., Jahan, B., Ghasemi, M. A. (2012). A quantitative structure-property relationship of gas chromatographic/mass spectrometric retention data of 85 volatile organic compounds as air pollutant materials by multivariate methods. Chem. Cent. J. 6 (Suppl 2):S4.

[160] Belsey, D. A., Kuh, E., Welsch, R. E. (1980). Regression diagnostics: Identifying influential data and sources of collinearity. New York: John Wiley & Sons.

[161] Hong, S. H., Lee, M. W., Lee, D. S., and Park, J. M. (2007). Monitoring of sequencing batch reactor for nitrogen and phosphorus removal using neural networks. Biochem. Eng. J. 35, 365-370.

[162] Khataee, AR., Kasiri, M. B. (2011). Modeling of biological water and wastewater treatment processes using artificial neural networks. Clean. 39, 742 -749.

[163] Ozdemir, U., Ozbay, B., Veli, S., Zor, S. (2011). Modeling adsorption ofsodium dodecyl benzene sulfonate (SDBA) onto polyaniline (PANI) by using multi linear regression and artificial neural networks. Chem. Eng. J. 178, 183–190.

PUBLICATIONS INTERNATIONALES (03)

Moroccan Journal of Chemistry
ISSN: 2351-812X
http://revues.imist.ma/?journal=morjchem&page=login
Sediri & al. / Mor. J. Chem. 5 N°2 (2017) 236-243

Artificial Neural Networks Modeling of Dynamic Adsorption From Aqueous Solution

Meriem. Sediri[a*], Salah . Hanini[a], Maamar. Laidi[a], Siham. Abbas Turki[b], Hakima. Cherifi[a], Hamadache. Mabrouk[a]

[a]*Biomaterials and Transport Phenomena Laboratory (LBMPT), University of Médéa, Ain D'Heb 26000, Médéa, Algeria.*

[b] *Department of Electrics and Computing Engineering, University of Médéa, Ain D'Heb 26000, Médéa, Algeria.*

** Corresponding author:*
sedirim2@gmail.com
Received 29 Jan 2017,
Revised 02 April 2017,
Accepted 05 April 2017

Abstract

The aim of this work is to use multilayered perceptron artificial neural networks (MLP-ANN) and multiple linear regressions (MLR) models to predict the dynamic adsorption of the complex system of adsorbent-adsorbate in solid-liquid phase. A set of 1859 data points were used. For the (MLP-ANN), nine neurons were used in the input layer, sixteen neurons at hidden layer and one was used in the output layer. Levenberg Marquardt learning (LM) algorithm, logarithmic sigmoid transfer function and linear transfer function were used at the hidden and output layer respectively. The comparison of the obtained results in term of root mean square error (RMSE) and correlation coefficient (R) using the (MLP-ANN) and MLR models revealed the superiority of the (MLP-ANN) model in predicting of dynamic adsorption process.

The statistic results showed a correlation coefficient R = 0.991 with root mean square error RMSE= 0.0521for the (MLP-ANN) model and R= 0.80 with RMSE=0.237for the MLR model. Thus, it can be suggested that the artificial neural network model gave far better and more significant results.

Keywords: *Dynamic adsorption, Adsorbent–adsorbate, Modelling, MLP-ANN, MLR.*

1. Introduction

A regular problem in the majority of industries is the removal of large quantity of wastewater involving organic compounds, which are commonly used by some industrial plants [1]. This wastewater or these sewages contain a set of contaminants including acids, bases, dissolved solids, toxic components and color, they are normally high in the demand on biological oxygen, chemical oxygen demand as well as total solids and their disposal had a harmful impact on the atmosphere and can be lethal to the aquatic life [2, 3]. While searching for solutions to these environmental issues, diverse physicochemical technologies have been proposed: adsorption [4], coagulation [5], flocculation [6], precipitation [5], photo-catalytic degradation [7], biodegradation [8], ion-exchange [9], reverse osmosis and ultra-filtration [10]. The adsorption process has been discovered to be superior to other technologies regarding first expenses, ordinary designs, operation and insensitivity to toxic substrate [11]. Based on the process method, adsorption can be classified into static adsorption and dynamic adsorption [12]. Batch Sorption experimentations are essentially used to attain equilibrium isotherms. They are also used to assess the sorption ability of sorbents in given pollutants present in fluid phases. On the other hand, in the practical operation of full-scale sorption processes, dynamic adsorption or continuous flow fixed-bed columns are requisite in predicting transport and sorption parameters. In similar systems, the concentration shapes in the liquid and sorbent stages differ in both space and time [13]. Consequently, it is not easy to perform a priori design and optimization of fixed-bed columns without a quantitative approach. From the perception of process modeling, the dynamic conduct of a fixed-bed column is described according to the breakthrough curve [14]. Dynamic adsorption is broadly used to purify liquid mixtures, particularly industrial waste effluents due to its high efficiency and easy operation. [12,15-17]. There are two approaches to acquire the breakthrough curve of a given adsorption system: direct experimentation or modelization [12]. The experimental approach consumes time and is unwanted regarding economy. Therefore, the modeling approach was chosen to avoid the troubles came upon during the experimentation. ANN is a data based non-traditional tool for modeling the adsorption process. ANN modeling has been successfully used for adsorption process in the past decade [18-19]. It is an attractive option to the previous approach owing to its high parallelism, robustness [20] and, more interestingly, their innate ability to remove from experimental data the highly non-linear and complex relations between the variables of the problem [21] with no meticulous acquaintance of the system [22].Several Studies have used an artificial neural network for predicting the dynamic adsorption phenomena systems like (Kittisupakorn et al., 2005) in their paper describe the neural network models to predict the concentration of a hydrochloric acid recovery process using double fixed-bed ion exchange columns.[23].(Saha et al ., 2010) employed the radial basis function network as ANN to predict the fixed bed adsorption of Cadmium, Lanthanum and a dye under different operating conditions and their result showed the accuracy of the neural network to model the breakthrough curves [24].(Cavas et al., 2011) developed in their work an ANN to study the dynamic removal of methylene blue by a beach waste *Posidonia oceanic (L.*) dead leaves from an aqueous solution. Their ANN model furthermore was compared with Thomas model and they provide that the ANN gave far better [25]. In the present investigation, an attempt has been made to develop a multilayered perceptron artificial neural network (MLP-ANN) to predict the dynamic adsorption of complex system of adsorbent-adsorbate in solid-liquid phase under different condition. The constructed data base was normalized in order to obtain adimensional parameters and to avoid the unit's problems. The efficiency of ANN developed model was providing furthermore by compared it with classic multivariate analysis methods such as multiple linear regressions (MLR).The correlation coefficient (R) and statistical root mean square error (RMSE) were also carried out between experimental and predicted data points.

2. Materials and Methods

2.1. Collection of data point and analysis

The experimental data points were collected using data available in the literature [26-30]. They are obtained using the engauge digitizer 4.1 software and arranged as an adimentional matrix with the size of (1859, 10).The adsorbent-adsorbate systems studied in this work and their references were shown in Table 1.

Table1: Adsorbent -adsorbate systems used in this work.

Adsorbent	Adsorbate	References
Activated carbon	Phenol	[26,27]
Resin NDA-100	Phenol	[28]
Activated carbon	Sodium decanesulfonate	[29]
Activated carbon	Sodium decylsulfonate	[29]
Activated carbon	Trinitrotoluene	[30]
Resin NDA-100	p-nitrophenol	[28]

2.2. ANN Development Procedure

ANN is similar to the human brain; it has gained growing consideration over the past years, mainly for process modeling. It is currently considered as a very dominant tool to expect the behavior of a certain system to plan new processes and to study existing ones [25]. The most of the frequently used ANNs for process modeling are layered feed-forward neural networks (FFNN), which are also called multi layer perceptions (MLP) with back propagation learning algorithms[31].The MLP-ANN architecture (seen Figure1) is composed of an input layer (independent variables), some hidden layers and an output layer (dependent variables). Each layer consists of a set of interrelated processing units called neurons.

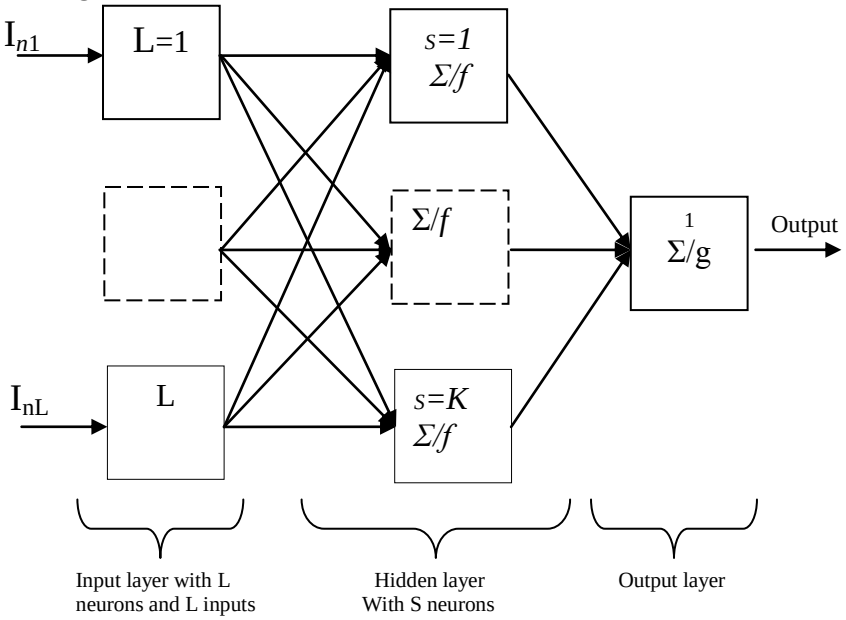


Figure 1: Topology of neural network model.

These neurons interact by launching signals to one another along weighted connections (32).Every neuron is connected to all neurons in the foregoing and following layer by links. The input layer obtains information from

external supplies and passes this information to the hidden layer for processing. Prior to entering the hidden layer, the input values are weighted separately (33).The hidden layer after that performs all the information (data) processing and generates output founded on the total weighted values from the input layer modified by a sigmoid transfer function (34). Following the nature of the problem, the numbers of input and output neurons are fixed. In this study, one hidden layer was selected. The number of neurons in the hidden layer was selected from 10 to 34. The nine inputs that were used to the neural network are: contact time, BET surface area, particle size, adsorbent mass, fixed bed height, apparent density, molar mass, initial concentration and the flow rate. The reduced concentration (C/C_0) is used as output parameter at the output layer .The range of variables used is given in Table 2.

Table 2: Inputs and output parameters used in this work.

	Parameters	Range
Inputs	Time (t/t_{max})	0-1
	Area surface (S/S_{max})	0.10-1
	Particle diameter (dp/dp_{max})	0.025-1
	Mass of adsorbent (m/m_{max})	0.1164-1
	Fixed bed height (H/H_{max})	0.1722-1
	Apparent density(ρ/ρ_{max})	0.1752-1
	Molar mass (M/M_{max})	0.3852-1
	Initial concentration(C_0/C_{0max})	0.0154-1
	Flow rate(Q/Q_{max})	0.0075-1
Output	Reduced concentration (C/C_0)	0-0.9976

The input and output variables in this study had an important level resulting into a reply to the neural network. A set of 1859 experimental data points were scaled (scaling) in the range of [-1, 1] to avoid the scaling effect of parameter values. The preprocessing of scaling was applied using mapminmax function and the algorithm used is given as follows [35]:

$$X_{norm} = 2\left(\frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}}\right) - 1 \qquad (1)$$

Where X_i is the input or output variable X, and X_{min} and X_{max} are the minimum and maximum values of variable X.

The global experimental data points were divided into two records that have been used for training and a third one that was used for the validation which resulted in two thirds (1240 data points) for training set and one third (619 data points) for validation set. The initial validation set was also divided into a half between testing set (310 data points) and validation set (309 data points). The tangent sigmoid (tansig) and the log sigmoid (logsig) transfer functions were used at the hidden layer, with pure linear (Purelin) transfer function at the output layer. The Levenberg–Marquardt algorithm was applied for the ANN model training. Each neural topology was repeated three times in order to obtain the optimal structure. The development procedure of ANN was carried out by elaborating a MATLAB program under MATLAB Neural Network Toolbox version 8.2 (The Mathworks R2013 b).

2.3. Multiple linear regressions (MLR) model

The linear model was developed by applying MLRs. MLRs that are the most commonly used and famous modeling methods [36] and used like the basis for some multivariate methods. MLRs are composed of a quantitative link between a set of predictor variables (X) and a response y as shown in equation (2):

$$y = A_0 + (\sum_{k=1}^{n} A_k X_k) \quad (2)$$

Where y is the dependent variable, X_k represents the variables, A_k represents the coefficients of those variables, and A_0 is the intercept of the equation. Statistical parameters as root mean square error (RMSE), correlation coefficient (R) and the adjusted coefficient R^2_{adj}, were carried out to estimate the performance of the both models.

.These statistical parameters are calculated using the following equations [37-38]:

$$R = \frac{\sum_{k=1}^{N}(y_{exp} - \overline{y_{exp}})(y_{pred} - \overline{y_{pred}})}{\sqrt{\sum_{K=1}^{N}(y_{exp} - \overline{y_{exp}})^2 \sum_{K=1}^{N}(y_{pred} - \overline{y_{pred}})^2}} \quad (3)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{(1-R^2)(N-1)}{N-K-1} \quad (4)$$

$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right)\left(\sum_{K=1}^{N}[(y_{exp} - y_{pred})]^2\right)} \quad (5)$$

Where N is the number of data; k is the number of variables (inputs); y_{exp} and y_{pred} are the experimental and the predicted values, respectively; $\overline{y_{exp}}$and $\overline{y_{pred}}$ are respectively the averaged values for the experimental and the predicted values. The significance level value p, and the F ratio values which provide a measure of the statistical significance of the regression model were also determinate. A high value of F with a minimum value of p means that the equation is significant.MLR calculations were performed using XLSTAT 2016 software.

3. Results and Discussion

3.1. ANN predictive model

The artificial neural network (ANN) model with back propagation learning algorithms was developed to predict the dynamic adsorption of complex system. Nine layers were used in input layer and one in the output layer with pure linear (Purelin) transfer function .In the hidden layer the number of neurons changed from 10-34 through the of tangent sigmoid (tansig) and the log sigmoid (logsig) transfer functions. The parameters and results of the optimal topology of ANN model are shown in Table 3. Sixteen (16) neurons at hidden layer were used to obtain a highest correlation coefficient approaching to 1 with minimum error RMSE close to 0. The plot and the parameters of the linear regression are, straightforwardly, obtained using ***postreg*** MATLAB function. Figure 2 shows the comparison between experimental data and predicted data for the total database with an agreement vector approaching to the ideal, [α, β, R] = [0.98, 0.006, 0.991] which showed the reliability of ANN developed model.

Table 3: Parameters of ANN Model.

Training Algorithm	Input layer	Hidden layer		Output layer	
	Nomber of neurons	Nomber of neurons	Activation function	Nomber of neurons	Activation function
Levenberg-Marquardt Back-propagation	09	16	logarithmic sigmoïde (logsig)	01	Lineair (purelin)

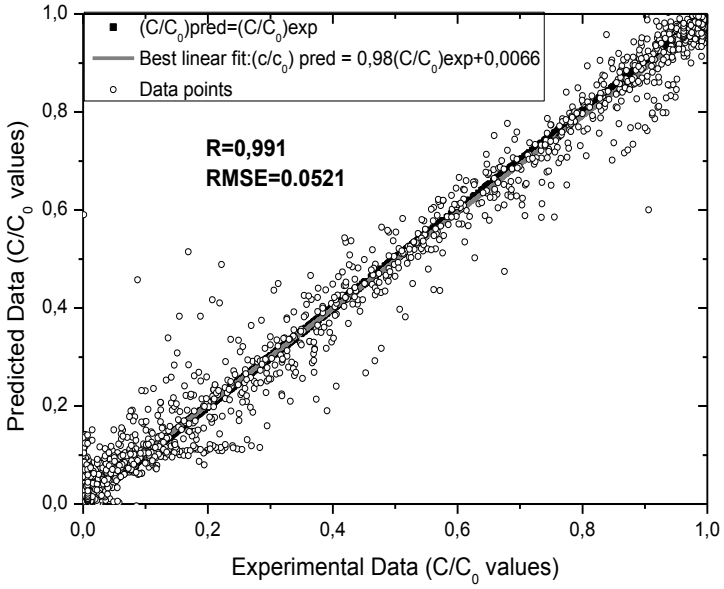


Figure2: Plot of predicted values versus the experimental values for the MLP-ANN model

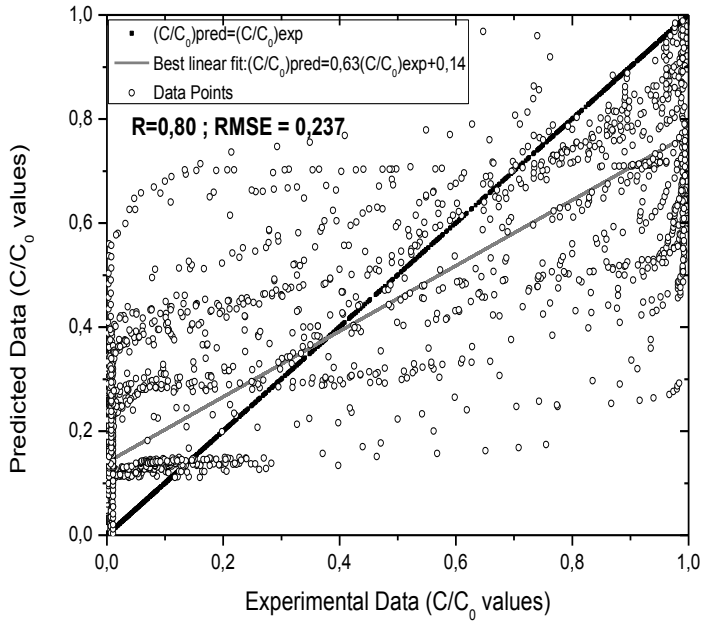
3.2. MLR predictive model

The model obtained for the prediction of the dynamic adsorption of complex system under different conditions, is given by the linear model as shown in equation (6) with the reported statistical parameters:

C/C_0=-0,267+1,455*t+0,869*S-0,224*dp-0,167*m-0.953*H+1.420ρ-0.689*M+0.377C_0+0.767*Q. (6)

With N=1859, R= 0.80, R^2_{adj} = 0.64, RMSE = 0.237, F = 346.972, p < 0.0001.

The regression curve represented the comparison between experimental data and predicted data for the total database was shown in Figure 3



.

Figure 3: Plot of predicted values versus the experimental values for the MLR model.

In order to compare the performances and the accuracy of prediction of the two approaches (MLP-ANN and MLR models), a statistical evaluation of the two models is given in Table 4.In the result of the prediction in term of correlation coefficient (R) and adjusted coefficient R^2_{adj}, we remarked that the highest values were obtained for MLP-ANN than MLR model. As for error (RMSE), the minimum value was determined for MPL-ANN model. Ozdemir et al.2011[33] also proposed the both models MLP-ANN and MLR to predict the adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate onto polynaline (PANI) and they provide the superiority of MLP-ANN in prediction of adsorption and it gave more satisfactory results compared to the MLR model. Thus; it can be suggested that the model obtained with an MLP-ANN is able to capture and to predict very well the nonlinear relationship between the experimental and calculated data of the dynamic adsorption process.

Table 4: Comparison of statistical data for the both models

Model	R	R^2_{adj}	RMSE
MLP-ANN	0.991	0.982	0.0521
MLR	0.8	0.64	0.237

4. Conclusion

In this study a multilayered perceptron artificial neural network (MLP-ANN) and multiple linear regressions (MLR) models were used to predict the dynamic adsorption of complex system of adsorbent- adsorbate from aqueous phase under different conditions. The results obtained in terms of statistical errors and correlation coefficient showed the superiority and the high capacity of MLP-ANN model in comparison to MLR model in predicting of non linear relationship existing between input and output variables of the dynamic adsorption process.

References

[1] C.Valderrama, JI. Barios, A. Farran, J. L .Cortina, Water Air .Soil .Pollut. 215 (2011) 285–297.

[2**]** V.M Pagga, K. Taeger, Water. Res. 28 (1994) 1051–1057.

[3] V. P. Vinod, T. S. Anirudhan, Water. Air and Soil . Poll. 150 (2003) 193–217.

[4] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, J .Hazard.Mater. 177 (2010) 70–80.

[5] R.J. Stephenson, S.J.B. Duff, Water .Res. 30 (1996) 781–792.

[6] A. Szygula, E. Guibal, M.A, Palacín, M. Ruiz, A.M, Sastre, J. Environ.Manag.90 (2009) 2979–2986.

[7] C.A. Páez, D. Poelman, J.P. Pirard, B. Heinrichs, Appl. Catal. B. Environ. 94 (2010) 263–271.

[8] F. Elisangela, Z. Andrea, D.G. Fabio, de R. Menezes Cristiano, D.L .Regina, C.P. Artur, Int.Biodeterior. Biodegrad.63 (2009) 280–288.

[9] J. Labanda, J. Sabaté, J. Llorens, Chem. Eng. J. 166 (2011) 536–543.

[10] S.K. Nataraj, K.M. Hosamani, T.M Aminabhavi, Desalination. 249 (2009) 12–17.

[11] S. Karaca, A. Gürses, M. AçIkyIldIz, M. Ejder, Microporous. Mesoporous. Mater. 115 (2008) 376–382.

[12] Z. Xu, J.G. CAI, B.C, PAN, J. Zhejiang Univ-SciA (Appl. Phys & Eng).14(3) (2013)155-176.

[13] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, J. Hazard.Mater. 135 (2006) 328–336.

[14] K.H. Chu, Chem. Eng. J. 97 (2004) 233–239.

[15] D. S. Aribike, O. A. Olafadehan, , Theor. Found. Chem. Eng .42(3) (2008) 257–263

[16] J.C. Crittenden, Univ of Michigan. 1976.

[17] J.C .Crittenden, W.J. Weber, Jr, J. Environ. Eng. Div. 104 (2) (1978) 185-197.

[18] V. Baiju , C. Muraleedharan.ISRN Thermodynamics vol. http://dx.doi.org/ 10.5402/2012/ 102376.Article ID 102376, 8 pages, 2012.
[19] V. Baiju, C. Muraleedharan, In: Proceedings Inst. Mech. Engineers, Part C: J. Mechanical. Engineering. Sci. 2012 0954406212448606.
[20] I.A. Basheer, M. Hajmeer, J. Microbiol. Methods. 43 (2000) 3-31.
[21] C.Si-Moussa, S. Hanini, R. Derriche, M. Bouhedda, A. Bouzidi, Braz J. Chem. Eng. 25 (2008) 183-199.
[22] J. Bryjak, K. Ciesielski, I. Zbicinski, J. Biotechnol. 114 (2004) 177-185.
[23] P. Kittisupakorn, P. Tangteerasunun, P. Thitiyasook, Korean .J. Chem. Eng. 22(6) (2005) 813-821.
[24] D. Saha, A. Bhowal, S. Datta, Heat. Mass. Transfer.46 (2010) 431–436
[25] L. Cavas, Z. Karabay, H. Alyuruk, H. Doğan, G.K. Demir , Chem. Eng. J. 171(2011) 557 - 562.
[26] N.J. Krou, Thèse de doctorat, université de Toulouse, France (2010) .
[27] A. Namane , A. Hellal, J. Hazard . Mater. B137 (2006) 618-625.
[28] B.C. Pan , F.W. Meng , X.Q. Chen, B.J. Pan, X.T. Li , W.M. Zhang , X. Zhang , J.L. Chen, Q.X. Zhang, Y. Sun, J .Hazard. Mater. B124 (2005) 74-80.
[29] M. Sahel, O. Ferrandon-Dusart, Rev .Sci. *Eau.* 6 (1993) 63-80.
[30] V. Marinović, M. Ristić, A. Dostanić, J .Hazard. Mater. B117 (2005) 121-128.
[31] D.E. Rumelhert, G.E. Hinton, R.J. Williams, Foundations (D.E. Rumelhert, J.C. McClellord, Eds). MIT Press, Cambridge, Mass. (1986b)
[32] R.M. Aghav, S. Kumar, S.N. Mukherjee, J. Hazard .Mater .188 (2011) 67–77
[33] U.Ozdemir, B. Ozbay, S. Veli, S. Zor , Chem. Eng J. 178 (2011)183–190
[34] A.K. Giri, R.K. Patel, S.S Mahapatra, Chem. Eng J. 178 (2011)15–25
[35] R. Yacef, A. Mellit, S. Belaid, Z. Sen, Energ. Convers. Manage. 79 (2014) 606 – 615.
[36] M. Sarkhosh, B. Jahan, M.A. Ghasemi, Chem. Cent. J. 6 (Suppl 2) (2012) S4.
[37] D.A, Belsey, E. Kuh, R.E. Welsch, New York: John Wiley & Sons (1980)
[38] S.H. Hong, M.W. Lee, D.S. Lee, J.M. Park, Biochem. Eng. J. 35 (2007) 365-370.

Journal of Materials and Environmental Sciences
ISSN : 2028-2508

Copyright © 2017,
University of Mohammed 1er
Oujda Morocco

JMES, 2017 Volume 8, Issue 7, Page 2282-2287

http://www.jmaterenvironsci.com /

ERVD4, 26-27 Oct 2016 Ifrane, Morocco

Dynamic Adsorption Modelling of P-nitrophenol in Aquous Solution Using Artificial Neural Network

M. Sediri[*1], S. Hanini[1], H. Cherifi[1], M. Laidi[1], S. Abbas Turki[2]

[1] *Biomaterials and Transport Phenomena Laboratory (LBMPT), University of Médéa, Ain D'Heb 26000, Médéa, Algeria*

[2] *Department of Electrics and Computing Engineering, University of Médéa, Ain D'Heb 26000, Médéa, Algeria*

Received 04 Jul 2016,
Revised 24 Aug 2016,
Accepted 01 Sep 2016

Keywords
- ✓ Dynamic adsorption,
- ✓ P-nitrophenol,
- ✓ NDA-100 resin,
- ✓ Modeling ,
- ✓ Artificial Neural Network.

sedirim2@gmail.com
(M.Sediri);

Phone: +213 797091483

Abstract

This work aims at developing an artificial neural network to describe the dynamic adsorption of p-nitrophenol from an aqueous solution using an NDA-100 resin as adsorbent under different conditions. Nine neurons were used in the input layer corresponding to the nine input parameters (time, area surface, particle diameter, mass of adsorbent, bed high, apparent density, molar mass, initial concentration and flow rate) and one neuron in the output layer corresponds to the reduced concentration. After training/test and validation, the best ANN was found with four neurons in the hidden layer with the transfer function (tangent sigmoid), Levenberg Marquardt retro-propagation algorithm and linear transfer function for the output layer. The optimized ANN was obtained with a high correlation coefficient of R^2 = 0.9992 and mean squared error of MSE = 0.00028 during the generalization phase. An interpolation and a prediction stage have been done to test the reliability of the best ANN. Results obtained from the interpolation gave a correlation coefficient of R^2 = 0.999 and mean square error MSE = 0.00036, so for the prediction are R^2 = 0.9187 and MSE = 0.0478. These results show that the proposed ANN model is able to accurately predict the reduced concentration of the dynamic adsorption phenomenon of p-nitrophenol using an NDA-100 resin.

1. Introduction

The increase in the number of industrial sites and human activities has had a negative impact on the environment, due to the large quantities of toxic species generated and emitted in nature, in different states: gaseous, solid or liquid. This is a major concern for public authorities because of the possible consequences on living species and their environment as well as for the following two main reasons: the great variety of metals and the large number of chemical combinations to which they can thus participate by the toxic effects they may cause [1].

Phenolic products are among the most harmful organic components on the environment, even at very low concentrations due to its toxicity, nauseating odor and carcinogenic properties [2]. For this they must be treated before being released into the environment using a technological separation process. There are several technological methods that serve to treat and reduce the pollutant load in effluents, we can mention (precipitation, membrane filtration, adsorption, photo-degradation, biodegradation, irradiation, and ozonation) [3]. In recent years, adsorption has been widely studied by scientific researchers as an efficient way to treat industrial waste, it is classified into two types: static and dynamic [4].

Dynamic or fixed bed adsorption is one of the most widely used techniques for separation and purification of effluents due to its low cost, high efficiency and easy operation. This technique usually occurs in an open system where the solution of the adsorbate passes through a column containing an adsorbent [4].

Dynamic adsorption modeling using Artificial Neural Networks (RNA) as an intelligent approach for simulation and system performance prediction is gradually becoming more and more popular in recent years. These networks are more reliable compared to conventional mathematical models because of their high parallelism, robustness and their ability to handle complex relationships between input parameters and output parameters of a process [5-7]. Several works have been carried out on the ANN: Chowdhury et al (2013) studied the dynamic adsorption of methylene blue by NaOH-modified rice husk in a fixed-bed column system [8]. In their work,

Tovar-Gomez et al (2013) studied the dynamic adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach [9], Chakraborty et al (2013) studied the modeling of dynamic adsorption of crystal violet from aqueous solution using citric-acid-modified rice [10]. In the work of Meriem Sediri et al (2017) entitled : Artificial Neural Networks Modeling of Dynamic Adsorption From Aqueous Solution, they use multilayered perceptron artificial neural networks (MLP-ANN) and multiple linear regressions (MLR) models to predict the dynamic adsorption of the complex system of adsorbent-adsorbate in solid-liquid phase. They provide the superiority of MLP-ANN in prediction of adsorption and it gave more satisfactory results compared to the MLR model [11].

A neural network (RNA) was developed in this work to predict the dynamic adsorption of p-nitrophenol from an aqueous solution using an NDA-100 resin under different conditions. Then the reliability of our model was tested using an interpolation and a prediction. The calculations of the correlation coefficients and the mean squared errors were carried out.

2 .Artificial neural networks

Artificial neural networks (ANN) are a set of algorithms the design of which is at the origin very schematically inspired by the functioning of biological neurons. They are now used as a very powerful tool to model and analyze processes as well as to make the prediction of the behavior of a given system [5].

The ANN structure consists essentially of input layer (independent variables), a number of hidden layers and an output layer. Each of these layers consists of a number of interconnected processing units called neurons. These neurons interact by sending signals and they are connected to all the neurons on the previous layer, and the next layer by links called weights and links [12]. The architecture of the ANN model is showed in Figure. 1.

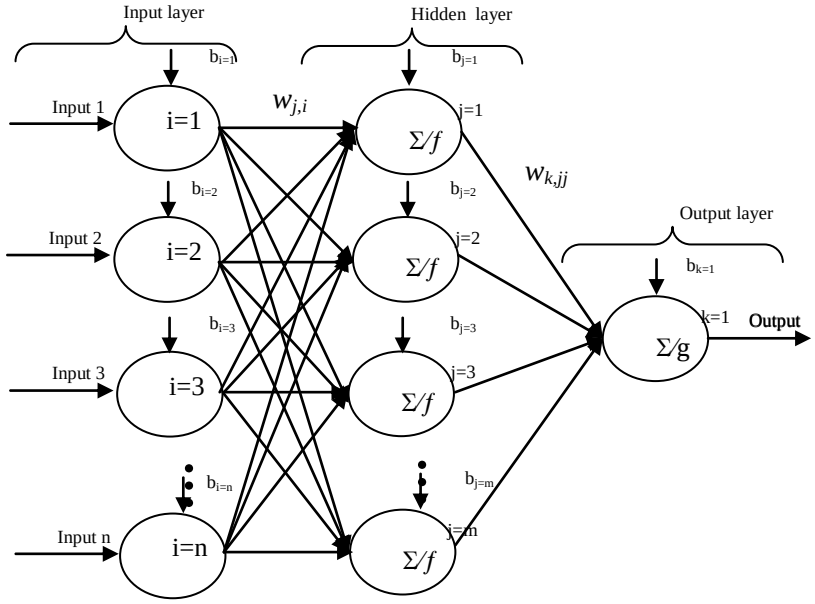


Figure1: Structure of ANN.

3. Materials and methods

3.1 Materials

The adsorbent studied is the NDA-100 resin whose properties had been taken from the paper of Pan-BC et al (2005) [13]. The NDA-100 resin properties are shown in table 1.

Table 1 : Proprerties of NDA-100 resin

Area surface (m^2/g)	721.5
Particle diameter (mm)	0.75
Apparent density (kg/m^3)	321.9

The adsorbate studied is p-nitrophenol the properties of which had been determined from article of Pan-BC et al (2005) [13]. The characteristics of p-nitrophenol are shown in Table 2.

Table 2 : Caracteristics of p-nitrophenol

Brute formula	$C_6H_5NO_3$
Molar mass	139.11
Wave lengh	318
Pka	7.16 (in water)

3.2 Methodology

The size of the database was arranged as matrix with (118,10) containing 09 inputs parameters (time (t), The specific surface area of the resin (As), particle diameter of resin (dp), mass of resin (m) , bed height (H), density of resin(ρ), molar mass of p-nitrophenol (M), initial concentration (C_0), flow rate (Q)) and an output parameter is the reduced concentration (C/C_0) of p-nitrophenol.
The experimental data were normalized in the interval [-1,1] using the mapminmax function as follows [14]:

$$X_{norm} = 2\left(\frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}}\right) - 1 \quad (1)$$

X_i is the input or output variable X, and X_{min} and X_{max} are the minimum and maximum values of variable X.

These data were divided into three phases: learning phase, test phase and validation phase. The number of neurons used in the input layer is 09 and for the output layer is 01.
In order to obtain an optimal neural network giving approximate results to the experimental data, a hidden layer was used by changing the number of neurons from 1 to 10. The Levenberg Marquardt retro-propagation algorithm was applied. The tangent sigmoid (tansig) and linear (purelin) transfer functions were used respectively for the hidden layer and the output layer.
The learning of the model must be done; each topology has been repeated three times. The optimal structure corresponds to the correlation coefficient R^2 close to 1 and means squared error MSE close to 0. The relations of R^2 and of MSE are given by the following equations [5, 15]:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_q^p \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predict}\right]^2}{\sum_q^p \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_n\right]^2} \quad (2)$$

$$MSE = \frac{1}{p}\sum_{q=1}^{p}\left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predict}\right]^2 \quad (3)$$

Where, q is the number of data points, $\left(\frac{C}{C_0}\right)^{exp}$ is the experimental reduced concentration and $\left(\frac{C}{C_0}\right)^{predict}$ is the reduced concentration predicted by the ANN model.

A MATLAB program is developed to perform the neural network development procedure.

4. Results and discussion

4.1 RNA developped model

According to the previous discussion, an artificial neural network is developed to predict the adsorption of p-nitrphenol in a fixed bed. Four neurons in the hidden layer were sufficient to achieve a better correlation coefficient (R^2) with a very small mean squared error (MSE). The results obtained are presented in Table 3 and in Figure 2.

Table 3: Optimal neural network structure

Training Algorithm	Input layer	Hidden layer		Output layer	
	Nomber of neurons	Nomber of neurons	Activation function	Nomber of neurons	Activation function
Levenberg-Marquardt Back-propagation	09	04	Tangent sigmoïde (tansig)	01	Linear (purelin)

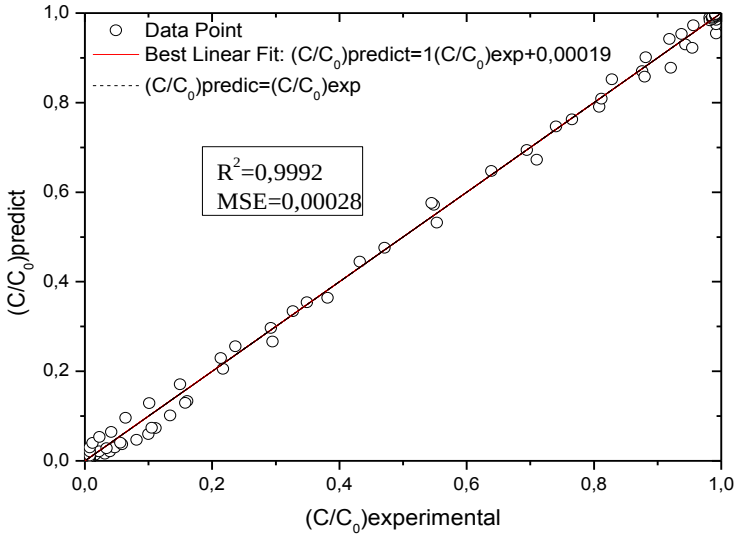


Figure 2 : The regression curve represents the predicted reduced concentrations depending on the experimental reduced concentrations.

These results show that there is a very good correlation between the predicted values and the experimental values with a better correlation coefficient R^2 = 0.9992 and better mean square error MSE = 0.00028, which shows the robustness of the established of neural model. The breakthrough curves of p-nitrophenol representing the comparison between the experimental results and those obtained by the ANN under different conditions as a function of time which are shown in Figure 3. We notice that the points of the experimental data are very close to those predicted by the ANN, which shows the reliability and the robustness of our developed model.

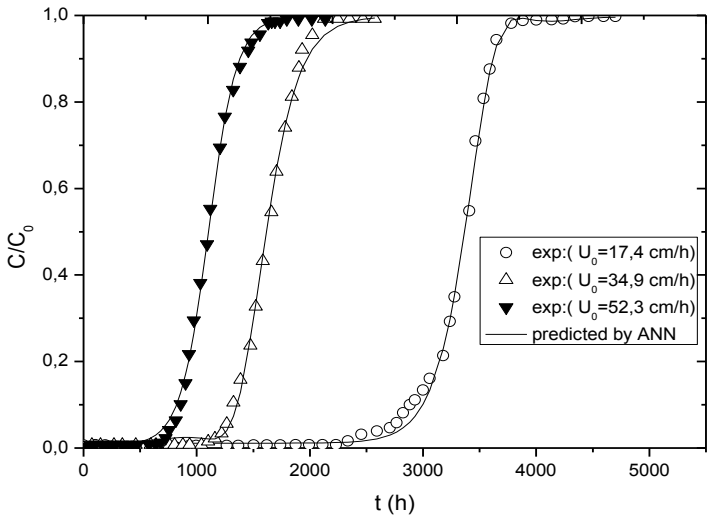


Figure 3: breakthrough curve of p-nitrophenol dynamic adsorption onto resin NDA-100 (C_0 = 5.32 mmol/l, H = 5.71 cm, H/D = 3.88, m=3 g).

4.2 Interpolation performance

In order to test the precision of the RNA model previously developed and optimized, an interpolation was performed. For this purpose, a data base was constructed containing a set of data points located at the middle between the experimental points of a breakthrough curve of p-nitrophenol-NDA-100 resin.

The results showing the regression curve between the predicted and experimental values and the performance of the interpolation in terms of error and correlation coefficient are shown in Figure 4.

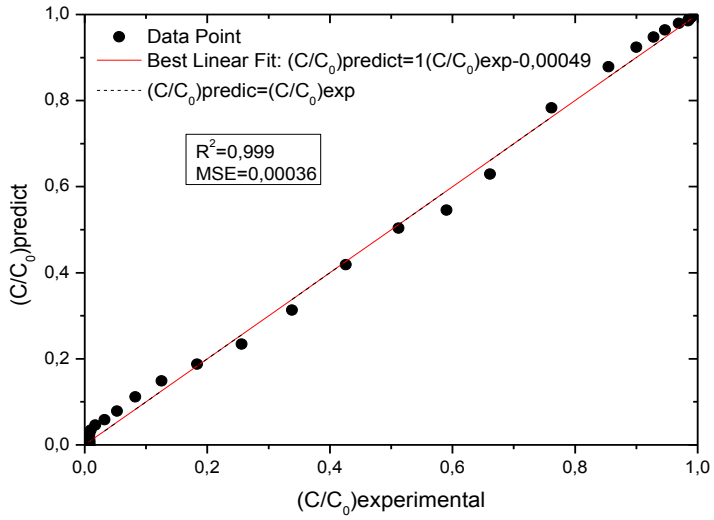


Figure 4: Regression curve of predicted reduced concentrations depending on the reduced experimental concentrations for interpolation.

These results show a good correlation between the predicted RNA and experimental values with a high correlation coefficient (R2 = 0.999) with a minimal error (MSE = 0.0036), which shows that our network is reliable and able to describe the dynamic adsorption phenomenon.

4.3 Prediction performance

Prediction is also performed to test the accuracy of our artificial neural network developed. The idea is to test points of an experimental data of another adsorbate / adsorbent system that has not been exploited during the learning of our network. The system therefore studied for this stage is phenol / resin NDA-100. The results in Figure 5 show a sufficient coefficient (R^2 = 0.9187) and a small error (MSE) of the order of 0.0478. This shows a good convergence between the experimental output and the output predicted by the RNA.

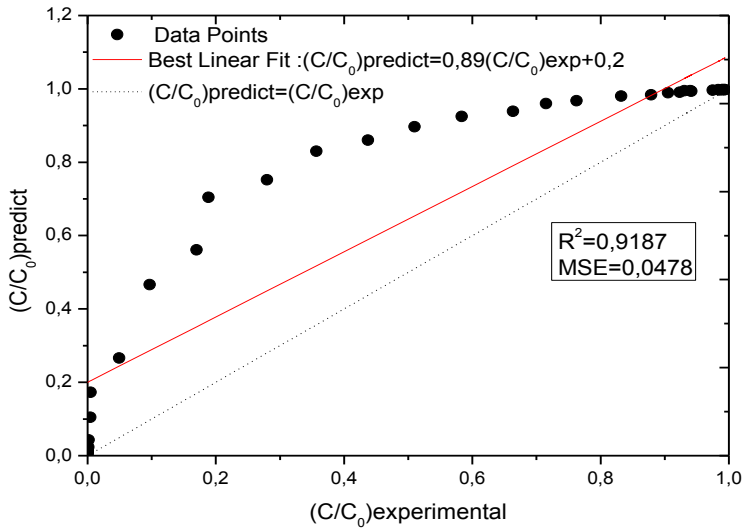


Figure 5: The regression curve of predicted reduced concentrations depending on the reduced experimental concentrations for the prediction. (U_0 = 34.9 cm/h, H = 5.71 cm, C_0 = 2.032 mmol/l,H/D = 3.88, m=3 g).

Conclusions

The goal of this study is to develop an artificial neural network in order to predict the dynamic adsorption of p-nitrophenol using an NDA-100 resin.

In order to have an optimal ANN giving good modeling, we used :

- 09 neurons in input layer.
- 04 neurons in hidden layer with tangent sigmoïde activation function.
- 01neuron in output layer with linear (purelin) activation function.
- Levenburg-Marquardt learning apprenticeship was applied

The obtained results are:

- Global correlation coefficient l R^2=0.9992 with mean square error MSE=0.00028
- The interpolation and prediction have proved the reliability of our network. The results show good correlation coefficients of the order of 0.999 and 0.9187 respectively for interpolation and prediction with mean squared errors close to 0.

These results show that the proposed model is able to accurately predict the reduced concentration of the dynamic adsorption phenomenon of p-nitrophenol using an NDA-100 resin.

Références

1. Hamouche A., *Thèse de doctorat, université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES*. (2012) Algérie.
2. Din A.T.M., Hameed B.H., Ahmad A.L., *J. Hazard. Mater*.161 (2009) 1522.
3. Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., *J .Hazard. Mater*.177(2010) 70.
4. Xu Z., CAI J-g., PAN B.C., *J .Zhejiang Univ-Sci A (Appl Phys& Eng)*.14:3 (2013) 155.
5. Cavas L., Karabay Z., Alyuruk H., Doğan H., Demir G.K., *Chem. Eng. J*. 171 (2011) 557.
6. Basheer I .A., Hajmeer M., *J. Microbiol. Methods*. 43 (2000) 3.
7. Bryjak J., Ciesielski K., Zbicinski I., *J .Biotechnol*.114 (2004)177.
8. Chowdhury S., Saha PD., *Environ . Sci .Pollut .Res*. 20 (2013) 1050.
9. Tovar-Gómez R., Moreno-Virgen M.R., Dena-Aguilar J.A., Hernández-Montoya V., Bonilla-Petriciolet A., Montes-Morán M.A., *Chem. Eng. J*.228 (2013) 1098.
10. Chakraborty S., Chowdhury S., Saha P.D., *Clean Techn. Environ. Policy*.15(2013) 255.
11. Sediri M., Hanini S., Laidi M. Abbas Turki S., Cherifi H., Hamadache., M., *Mor.J.Chem*.5 (2) (2017) 236-243.
12. Aghav R.M., Kumar S., Mukherjee S.N., *J. Hazard. Mater*. 188 (2011) 67.
13. Pan B.C., Meng F.W., Chen X.Q ., Pan B.J., Li X.T ., Zhang W.M ., Zhang X., Chen J.L., Zhang Q.X., Sun Y., *J. Hazard. Mater*. B124 (2005) 74.
14. Yacef R., Mellit A., Belaid S., Sen Z., *Energ. Convers. Manage*. 79 (2014) 606.
15. Laidi M., Hanini S., *Int. J. Refrig*.36 (2013) 247.

Journal of Basic and Applied Research International
18(4): 182-199, 2016
ISSN: 2395-3438 (P), ISSN: 2395-3446 (O)

International Knowledge Press
www.ikpress.org



DYNAMIC ADSORPTION OF COMPLEX SYSTEM IN SOLID-LIQUID PHASE MODELLING USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS

MERIEM SEDIRI[1*], SALAH HANINI[1], MAAMAR LAIDI[1], HAKIMA CHERIFI[1] AND SIHAM ABBAS TURKI[2]

[1]Biomaterials and Transport Phenomena Laboratory (LBMPT), University of Médéa, Ain D'Heb 26000, Médéa, Algeria.
[2]Department of Electrics and Computing Engineering, University of Médéa, Ain D'Heb 26000, Médéa, Algeria.

AUTHORS' CONTRIBUTIONS

This work was carried out in collaboration between all authors. Author MS gathered the data base related to the dynamic adsorption and performed the optimization stage of the ANN and she made the mathematical comparison between two dynamic adsorption models and the ANN. Author SH supervised this work and made the interpretation of results. Author ML helped us to implement the ANN architecture in MATLAB software and he performed the interpolation and the extrapolation. Author HC helped us with the interpretation of results. Author SAT helped us to plot a clear figures using origin software. All authors read and approved the final manuscript.

Received: 27th July 2016
Accepted: 17th August 2016
Published: 26th August 2016

Original Research Article

ABSTRACT

This work aims to develop an ANN model to predict the dynamic adsorption of complex system of adsorbent-adsorbate in solid-liquid phase on different parameters through an adsorption column. Nine neurons were used in the input layer, fourteen neurons and ten neurons were used respectively in the first and the second hidden layer. One neuron was used in the output layer. A set of 2007 data points were used for testing the neural network. Levenberg Marquardt learning (LM) algorithm, logarithmic sigmoid transfer function and linear transfer function were used for the hidden and output layer respectively. Results with the ANN showed a correlation coefficient R^2 = 0.9976 and 0.9969 respectively for total database and for validation phase between simulated data and those obtained from the literature with a root mean square error RMSE = 0.0268 and 0.0305for total database and for validation phase respectively.
Moreover, to determine the most suitable model, Thomas and Bohart-Adams models were applied. The comparison between root mean square error (RMSE), sum of the absolute error (SAE), Chi-square statistic test (X^2) and correlation coefficient (R^2) showed that the neural network model gave far better.

Keywords: Dynamic adsorption; fixed-bed column; adsorbent – adsorbate; modeling; artificial neural network.

**Corresponding author: Email: sedirim2@gmail.com;*

SYMBOLS

A	:	*BET surface area (m^2/g)*
$b1(s)$	:	*Bias of neurons*
$b2\ (l)$	:	*Bias of neurons in the output layer*
C	:	*Concentration of adsorbate (mol/m^3)*
C_0	:	*Initial concentration of adsorbate (mol/m^3)*
C/C_0	:	*Reduced concentration*
d	:	*Particule diameter of adsorbent (mm)*
D	:	*Apparent density (Kg/m^3)*
f	:	*Transfer-function (hyperbolic)*
g	:	*Transfer-function (linear)*
K, S	:	*Refer to input, hidden neurons*
$Logsig$	:	*Logarithmic sigmoid transfer function*
M	:	*Molar mass (mol/g)*
m	:	*Mass of adsorbent (g)*
No	:	*Number*
Out	:	*Output*
Q	:	*Flow rate (m^3/min)*
R^2 and $R^2_{\ v}$	:	*Regression coefficient for total database and for validation phase.*
$RMSE$ and $RMSE_v$	:	*Root mean square error in the hidden layer*
SAE	:	*Sum of the absolute error*
$Tansig$	:	*Tangent sigmoid transfer function*
t	:	*Time (min)*
$W_{0(l.s)}$	:	*Matrix weights in the output hidden layer*
$W_{i(s.k)}$	:	*Matrix weights in the hidden input layer*
χ^2	:	*Chi-square statistic test*
Z	:	*Bed height (m)*

SUB-INDEX

ANN	:	*Artificiel neural network*
$FFNN$	:	*Feed forward neural network*
exp	:	*Experimental data*
I_n	:	*Input value*

GREEK LETTERS

A	:	*Slope*
B	:	*y intercept*

1. INTRODUCTION

Environmental pollution has become a worldwide worry and has got much attention. Water bodies are the most widespread natural resources that are contaminated due to different human activities [1].

Modern day separation technologies consist of several processes counting solvent extraction, liquid membrane technology, flocculation, chemical coagulation, precipitation, ozonation or adsorption and nearly all of them are usually in use to lessen the pollutant level in the effluent stream from different process industries to an acceptable regulatory standard [2].

Adsorption is a commonly used method in the treatment of industrial waste gas and effluent because of its low cost, high efficiency and easy functioning [3-6]. For the most part, the adsorption process is appropriate for disinfecting those compounds of low concentration or high toxicity, which are not readily treated through biological processes. Based on the process method, adsorption can be usually classified into static adsorption and dynamic adsorption. Static adsorption, also named batch adsorption, takes place in a closed system containing a preferred amount of adsorbent contacting with a given amount of adsorbate solution, whereas dynamic adsorption usually occurs in an open system where adsorbate solution incessantly gets ahead of a column packed with adsorbent. Fixed-bed adsorption or dynamic adsorption is one of the most prevalent techniques for separation and purification, has been widely applied for its high effectiveness and easy operation [3].

There are two broadly used approaches to obtain the breakthrough curve of a particular adsorption system: direct experimentation or modelization [3]. The experimental way could offer a direct and concise breakthrough curve of a given system. Nevertheless, it is habitually a process that consumes time and is undesirable regarding economy, principally for the trace contaminants and long residence time. Also, it depends to a great extent upon experimental conditions, such as ambient temperature and residence time. For these reasons the modeling approach was preferred to avoid the problems encountered during the experimentation.

There are several conventional models such as Thomas [7], Adams and Bohart [8], Yoon and Nelson [9], Wolborska [10], and BDST [11] for the description of the fixed-bed biosorption processes. However, these models are quite old approaches. Those models can't be applied in some cases, owing to the inherent non-linearity of the system, lack of experimental information, experimental inexactness, or deviations from best conditions [12-14].

Using artificial neural networks (ANN) as an intelligent approaches for the performance prediction and simulation of complex system is progressively

becoming more popular in the past few years, [15,16], they are an attractive option to the prior approach due to their high parallelism, robustness [17] and, more interestingly, their inherent ability to take out from experimental data the highly non-linear and complex associations between the variables of the problem [18] without any exhaustive acquaintance of the system [19].

Lately, several works have applied ANN as a black box in modeling the dynamic adsorption phenomena. Cavas et al. [20] developed an ANN to study the dynamic removal of methylene blue by a beach waste *Posidonia oceanic (L.*) dead leaves from an aqueous solution. Their obtained ANN model was compared with Thomas model and they found that the ANN gave the best result. Chowdhury et al. [21] used Artificial neural network, Thomas and BDST models for the modeling of the adsorption of methylene blue by NaOH-modified rice husk in a fixed-bed column system, their results were better with ANN. Chakraborty et al. [4] studied the modeling of dynamic adsorption of crystal violet from aqueous solution using citric-acid-modified rice (*Oryza sativa*) straw as adsorbent using ANN, Thomas and BDST model. Tovar-Gómez et al. [22] in their work studied the modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. Corma et al. [23] used an artificial neural networks to model the catalytic data from combinatorial catalysis and for predicting new potential catalyst compositions for the oxidative dehydrogenation of ethane. Ni et al. [24] in their work proposed a multiagent Q-learning-based optimal Allocation Approach for Urban Water Resource Management System.

Ahmadi et al. [25] presented an artificial neural network and imperialist competitive algorithm to predict an oil flow rate of the reservoir.

Recently, authors used ANN to study the modelization of dynamic adsorption of simple systems adsorbent-adsorbate. Thus, the first aim of our work is to develop an ANN model to predict the dynamic adsorption of complex system of adsorbent - adsorbate in solid-liquid systems on different parameters. Currently, artificial neural network (ANN) is widely used to predict the performance of wastewater treatment processes. ANN has been successfully applied by researchers worldwide to predict the adsorption behavior in solid–liquid systems [26-29].

Bohart-Adams model and Thomas model were fitted to the experimental data in order to determine the most suitable model for the description of the dynamic adsorption in the fixed-bed column system.

After that, an extensive error analysis based on the following error functions: correlation coefficient (R^2), root mean square error (RMSE), sum of the absolute error (SAE) and Chi-square statistic test (X^2), was carried out between experimental and predicted data by the models in order to evaluate the most appropriated model between traditional models (Bohart-Adams and Thomas) and the modern ANN model for describing the dynamic adsorption process.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Data Collection, Pretreatment and Analysis

Database includes experimental data points was collected using data available in the literature [30-35] The experimental data were obtained from literature using an engauge digitizer 4.1 software and arranged as matrix with size (2007, 10). Table 1 showed the adsorbent-adsorbate systems, number of experimental data points and number of breakthrough curve for each system used in this work.

2.2 ANN Development Procedure

2.2.1 Model description

As previously pointed out, an ANN-based model was also developed through the present study in the description of the fixed-bed adsorption process. ANN, inspired by the structural and/ or functional aspect of biological neural network, has attracted a growing attention in recent years, mainly for process modeling. It is at present used as a very powerful tool to predict the behavior of a given system, to design new processes and to analyze existing processes [20].

One of the most famous neural network paradigms used in the modeling of a wide range of non linear systems, especially the chemical engineering process and the biological one, is the feed-forward back propagation neural network (FFNN) [36-37], which has been used all over this paper.

The essential ANN architecture consists of an input layer (independent variables), a number of hidden layers and an output layer (dependent variables). Each of the latter layers consists of a number of interconnected processing units called neurons. These neurons interact via sending signals to one another along weighted connections [38]. Each neuron is connected to all neurons in the preceding and following layer by links.

Table 1. Adsorbent - adsorbate systems and number of experimental data points used in this work

System Number	Adsorbent	Adsorbate	Number of experimentaldata points	Number of breakthrough curve	References
1	Activated carbon	phenol	418	30	[30,31]
2	Resin NDA-100	phenol	311	7	[32]
3	Activated carbon	Sodium decanesulfonate	525	10	[33]
4	Activated carbon	Sodium decylsulfonate	384	5	[33]
5	Activated carbon	Trinitrotoluene	156	11	[34]
6	Activated carbon	p-nitrophenol	60	3	[35]
7	Resin NDA-100	p-nitrophenol	153	4	[32]

The output is computed through the transfer function called activation function. Additionally, Since continuity and derivability at all points are required features of the current optimization algorithms, typical activation functions which fulfill these requirements are [18]:

Hyperbolic tangent sigmoid transfer function (tansig):

$$f(x) = \frac{e^{x} - e^{-x}}{e^{x} + e^{-x}} \quad (1)$$

Logarithmic sigmoid transfer function (logsig):

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (2)$$

Pure linear transfer function (purlin):

$$f(x) = x \quad (3)$$

The artificial neurons are set in layers (Fig. 1) in which the input layer receives inputs (I_{nk}) from the real world and each following layer receives weighted outputs ($w_i\ I_{nk}$) from the preceding layer as its input resulting, therefore a feed forward ANN, wherein each input is fed forward to its following layer where it is treated. The outputs of the last layer constitute the outputs to the real world. In such a feed forward ANN a neuron in a hidden or an output layer has two tasks [18]:

a) It sums the weighted inputs from several connections plus a bias value and then applies a transfer function to the sum as given by (for neuron s of the hidden layer):

$$Z_1 = f\left(\sum_{k=1}^{K} W_{i(s.k)} In_k + b1_{(s)}\right) \quad (4)$$

b) It propagates the resulting value through outgoing connections to the neurons of the succeeding layer where it undergoes the same process as given by (for instance outputs z_1 of the hidden layer fed to neuron l of the output layer gives the output out.

$$out = g\left(\sum_{s=1}^{S} W_{0(l.s)} Z_1 + b2_{(l)}\right) \quad (5)$$

2.2.2 Model development

To obtain the optimal structure of neural network, we implement a strategy based on the design and optimization of the architecture of neural network. The development of the neural network model entails the following stages:

1: Collecting the experimental data (2700 data from literature in our case).
2: Define the input variables and corresponding output variables.
3: Pre-treatment and analysis of the data.
4: Scaling and splitting of data for the phases of training (with or without test) and validation
5: Selection of a Neural Network model: the selection of the ANN model is affected by four major factors:

5-1: Network type (recurrent networks, feed-forward back propagation, wavelet neural network, radial basis functions, etc.). In our work we use the feed-forward backpropagation neural network.
5-2: Network structure (number of hidden layers, number of neurons per hidden layer).
5-3: Activation functions,
5- 4: Training algorithm.

6: The model should be trained. The parameters of the equation of the best fit (the slope and the y intercept of the linear regression) and the goodness of fit (correlation coefficient, R^2) are determined for the whole database and for validation phase between the predicted and the

experimental data points. These parameters are used as a measure of the predictive ability of the model. Where the agreement vector values approach the ideal, i.e. [$\alpha=\alpha_v=1$ (slope), $\beta=\beta v=0$ (y intercept), $R^2=R^2_v=1$], little improvement in predictive ability is to be expected. The ANN model with the best agreement vector is retained and the procedure is stopped.

The input and output variables in this work were chosen according to the interactions between organic compounds proprieties, adsorbents characteristics and dynamic adsorption operating conditions. In this work the inputs considered for organic compounds (adsorbates) are (Molecular weight (M), the initial concentration (C_0)) for adsorbents (surface area (A) particle diameter (d), mass of adsorbent (m), bed height (Z), apparent density (D)), and operating conditions (time (t), volume flow (Q)). The output considered is the reduced concentration (C / C_0).The ranges of the used database for the ANN model are shown in Table 2.

2007 experimental data points were normalized in the range [-1, 1] to avoid the scaling effect of parameter values. Therefore, all of the data (X_i) were converted to normalized values (X_{norm}) using *mapminmax* function as follows [39]:

$$X_{norm} = 2\left(\frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}}\right) - 1 \quad (6)$$

Where X_i is the input or output variable X, and X_{min} and X_{max} are the minimum and maximum values of variable X.

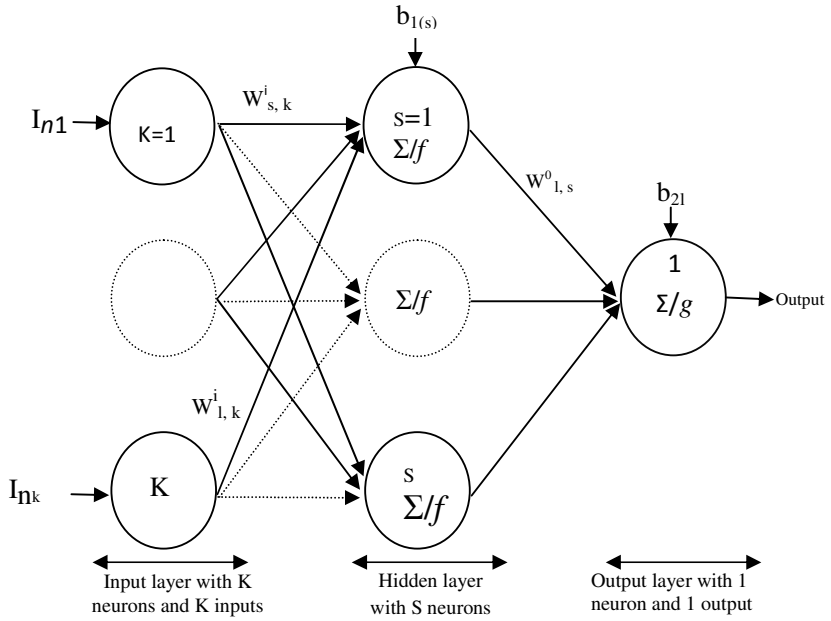


Fig. 1. Topology of the ANN architecture with tree layer [18].

Table 2. Inputs and output parameters statistics used in this work

	Parameters	Symbol	Unit	Minimum	Maximum	Mean
Inputs	time	t	min	0	7.7318×10^3	1.8663×10^3
	Area surface	A	m^2/g	122.5	1200	934.2095
	Particule diameter	d	mm	1.93×10^{-6}	30	2.1392
	Mass of adsorbent	m	g	1.17	23	5.7820
	Bed height	Z	m	0.0310	0.18	0.0926
	Apparent density	D	Kg/m^3	321.9	1837	591.9266
	Molar mass	M	g/mol	94.11	244.33	177.2613
	Initial concentration	C_0	mol/m^3	0.082	5.32	2.1344
	Volume flow	Q	m^3/min	4.99×10^{-7}	6.66×10^{-5}	8.506×10^{-6}
	Reduced concentration	$\frac{C}{c_0}$	-	0	0.9984	0.3804
Output						

All data were fed to the ANN structure. The complete experimental data points were divided as follow: two records have been used for training and the third for validation which resulted in a two third (1338 data points) one third (669 data points) partitions for training and validation respectively. The initial validation set (669 data points) was divided into a testing set (335 data points) and validation set (334 data points). Four (04) Sub- models were developed. For each sub-model the number of neurons in input layer is fixed by 9, the number of hidden layer was changed from 1 to 2 with a number of neurons per layer was varied from 4 to 34, the tangent sigmoid (tansig) and the log sigmoid (logsig) transfer functions were also used in hidden layer, and for the output layer one neuron is used with the pure linear (Purelin) transfer function. The training algorithm used in this work is the Levenberg Marquardt (LM). Each topology was repeated three times in order to obtain the optimal structure of ANN model. The performances of parameters of ANN model were evaluated in terms of correlation coefficient (R^2) and the root mean squared error (RMSE). The RMSE and R^2 were calculated using the following equations [18,40]:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_q^p \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predict}\right]^2}{\sum_q^p \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_n\right]^2} \quad (7)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{p}\sum_{q=1}^{p}\left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predict}\right]^2} \quad (8)$$

Where, q is the number of data points, $\left(\frac{C}{C_0}\right)^{exp}$ is the experimental reduced concentration and $\left(\frac{C}{C_0}\right)^{predict}$ is the reduced concentration predicted by the model.

The development procedure of ANN described above was carried out by elaborating a MATLAB program under MATLAB Neural Network Toolbox version 8.2 (The Mathworks R2013 b).

2.3 Matimatical Modeling

In recent years, various mathematical models are used to describe fixed-bed column adsorption data. In the present study, the Thomas and Bohard-Adams model were used to describe the fixed-bed adsorption dynamics of organic compounds.

2.3.1 Thomas model

The Thomas model is one of the most general and widely used models to describe the behavior of sorption process in fixed bed columns. The model is based on the assumption that the process follows Langmuir kinetics of sorption–desorption with no axial dispersion [7]. Its main limitation is that its derivation is based on second order kinetics and considers that sorption is not limited by the chemical reaction but controlled by the mass transfer at the interface [41].

This discrepancy can lead to errors when this method is used to model sorption processes in specific conditions. The model can be described by the following expression:

$$\ln\left[\frac{C_0}{C_t}-1\right] = \frac{K_{Th}q_0 m}{Q} - K_{Th}C_0 \quad (9)$$

Where C_o is the initial concentration (in milligrams per liter), C_t is the concentration of adsorbate at time t (in milligrams per liter), k_{Th} is the Thomas rate constant (in milliliters per milligram per minute), q_o is the equilibrium adsorbate uptake (in milligrams per gram), m is the mass of the adsorbent in the column (in grams), and Q is the volumetric flow rate (in milliliters per minute).

2.3.2 Bohart -adams model

This model was proposed by Bohart and Adams in 1920 to describe the adsorption of chlorine gas on activated carbon. It assumes that the breakthrough curve is symmetrical, that is to say that the balance is formed on each grain or adsorbent waterproof and the decrease of the residual adsorption capacity of coal versus time is proportional to the speed of adsorption. The Bohart and Adams model and is based on the estimation of parameters such as the maximum adsorption capacity N_0 and the mass transfer coefficient K_{BA}. Its validity is limited to the experimental conditions and is generally used for the first part of the breakthrough curve. The model equation is given by the following relationship [33,42]:

$$\ln\left[\frac{C_t}{C_0}\right] = K_{BA}C_0 t - K_{BA}N_0\frac{Z}{U_0} \quad (10)$$

Where C_0, C_t are initial concentration and concentration at time t of adsorbate respectively (mg/l), Z is the fixed bed height (cm),U_0: lineair velocity (cm/min),N_0 is the concentration at saturation (mg/l),K_{AB} is the mass transfer coefficient (l/mg.min).

2.4 Statistical Analyses

An error function assessment is required in order to evaluate the goodness of fit of the model to the experimental results. Therefore, using MATLAB, error analyses [RMSE, SAE and X^2] along with

correlation coefficient (R^2) was carried out between the experimental and predicted [18,43].

$$SAE = \sum_{i=1}^{n} \left| \left(\frac{C}{C_0}\right)_{predict} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_{exp} \right|_i \quad (11)$$

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{p}\sum_{q=1}^{p} \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{predict} \right]^2} \quad (12)$$

$$\chi 2 = \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{\left(\left(\frac{C}{C_0}\right)_{predict} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_{exp} \right)^2}{\left(\frac{C}{C_0}\right)_{predict}} \right]_i \quad (13)$$

Where, q is the number of data points, $\left(\frac{C}{C_0}\right)^{exp}$ is the experimental reduced concentration and $\left(\frac{C}{C_0}\right)^{predict}$ is the reduced concentration predicted by the model.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 ANN Model

According to the previous discussion, the neural network model was developed with the aim of predicting the dynamic adsorption of complex system contained 7 systems of adsorbent - adsorbate. Table 3 summarizes the structure and the performances of each sub-model in terms of root mean squared error for the total database (RMSE) and for validation phase ($RMSE_v$) with regression coefficient (R^2) for the whole database and (R^2_v) for validation phase. The structure of the optimized ANN model corresponds to R^2 and R^2v approach to 1 with RMSE and $RMSE_v$ approach to 0. We observe that the forth sub-model gave the best regression coefficient (R^2=0.997 and R^2_v=0.9969) with minimum error (RMSE=0.0268 and $RMSE_v$= 0.0305) which considered the optimal ANN. The resulting structure of the optimized ANN model is depicted in Table 4. The optimal structure of our ANN architecture model is showed in Fig. 2.

Fig. 3 shows the comparison between experimental values and predicted values obtained by the optimized ANN model for the total database and for validation phase. The parameters of the linear regression were straight forwardly, obtained using the MATLAB function "**postreg**" and the plots were represented using the OriginPro 8 software. It was provent that the proposed approach gives satisfactory results with agreement vector [α, β, R^2] and [α_v, β_v, R^2_v] values approaching the ideal [i.e. $\alpha=\alpha_v=1$ (slope), $\beta=\beta_v=0$ (y intercept), $R^2=R^2_v=1$ (correlation coefficient)].

Breakthrough curves tested on different parameters between experimental data and predicted data by ANN model for following systems: (phenol –resin NDA-100), (Sodium decylsulfonate- actived carbon) were presented in Fig. 4, (p-nitrophenol- resin NDA-100), (phenol - actived carbon) were presented in Fig. 5 and for (p-nitrophenol- actived carbon), (trinitrotoluene- actived carbon) were presented in Fig. 6. We notice that the experimental data points are very close to those obtained by our ANN optimized, which provide the reliability of the ANN.

Table 3. ANN model and the respective sub-model performances

Sub models	ANN						
	No of neurons in the 1st hidden layer	**No of neurons in the 2nd hidden layer**	**Activation function**	**RMSE**	**$RMSE_V$**	**R^2**	**R^2_V**
Sm1	32	00	tansig	0.0708	0.0961	0.9830	0.9694
Sm2	34	00	logsig	0.0645	0.0679	0.9859	0.9844
Sm3	12	07	tansig	0.0295	0.0338	0.9971	0.9961
Sm4	**14**	**10**	**logsig**	**0.0268**	**0.0305**	**0.9976**	**0.9969**

Table 4. Structure of the optimized ANN model

Type of network	Training algorithm	Input layer	Hidden layers			Output layer	
		No of neurons	**No of neurons in the 1st layer**	**No of neurons in the 2nd layer**	**Activation function**	**No of neurons**	**Activation function**
FFNN	Levenberg-Marquardt Back-propagation (trainlm)	09	14	10	logsig	01	purelin

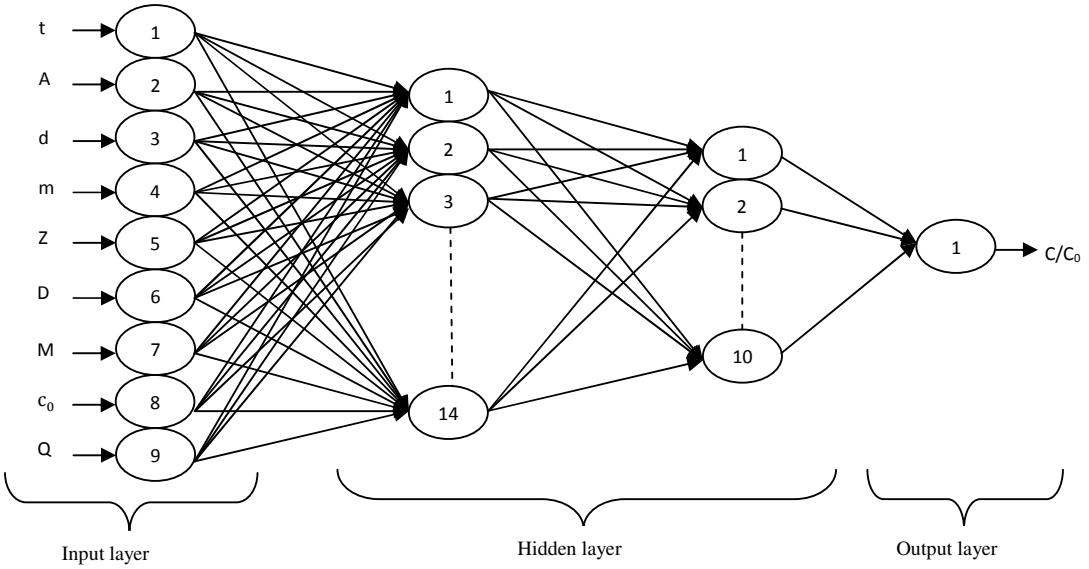


Fig. 2. Optimal structure of ANN model

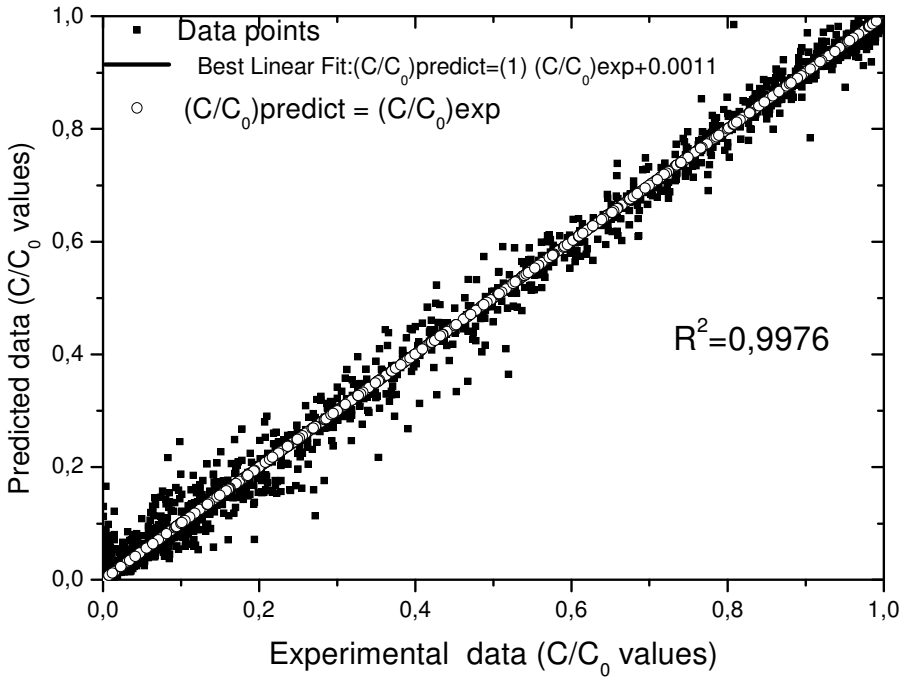
3.2 Comparison with Mathematical Models

In order to evaluate the most appropriate model, Thomas and Bohart-Adams models were implemented. From the equation 9 and 10 the report (C/C_0) was extracted according to time (t). The function lsqcurvefit which solves non-linear least square problems with genetic algorithm was used afterwards in order to predict experimental results. [R^2], RMSE, SAE and X^2 statistic test were carried out between experimental data and predicted data for each breakthrough curve. The means of these statistical analyses were calculated for each system and compared with those obtained by ANN. The results are given in Table 5. Each model; Bohart-Adams, Thomas, and ANN, had well fitted the experimental data. Nevertheless, following the values of R^2, the ANN model was the best-fitting model compared to the Thomas and Bohart-Adams models. An analogous conclusion can be made from the values of the diverse error functions, ARE, SAE, and X^2 statistic tests. All the error functions had minimum values for the ANN model than the other models. In addition, the ANN was able to modelize several breakthrough curves at one time in comparison to other models, telling that the ANN model is the most appropriate model to describe the fixed-bed adsorption. ANN-based models afford an efficient and a robust tool in predicting the performance of adsorption processes and are able to infer the complex relationships existing between input and output variables of the process [44]. ANNs also have certain limitations that should not be ignored. ANN success depends on both quality and quantity of the data.ANN needs a large quantity of experimental data to build an efficient model. Unlike the traditional models (Thomas and Bohart-Adams), ANN does not provide an exhaustive description of the mechanisms governing the adsorption process and needs physical concepts and relations [44]. Therefore, it can be estimated that there is a great deal of potential for the use of ANN technique as a general modeling tool.

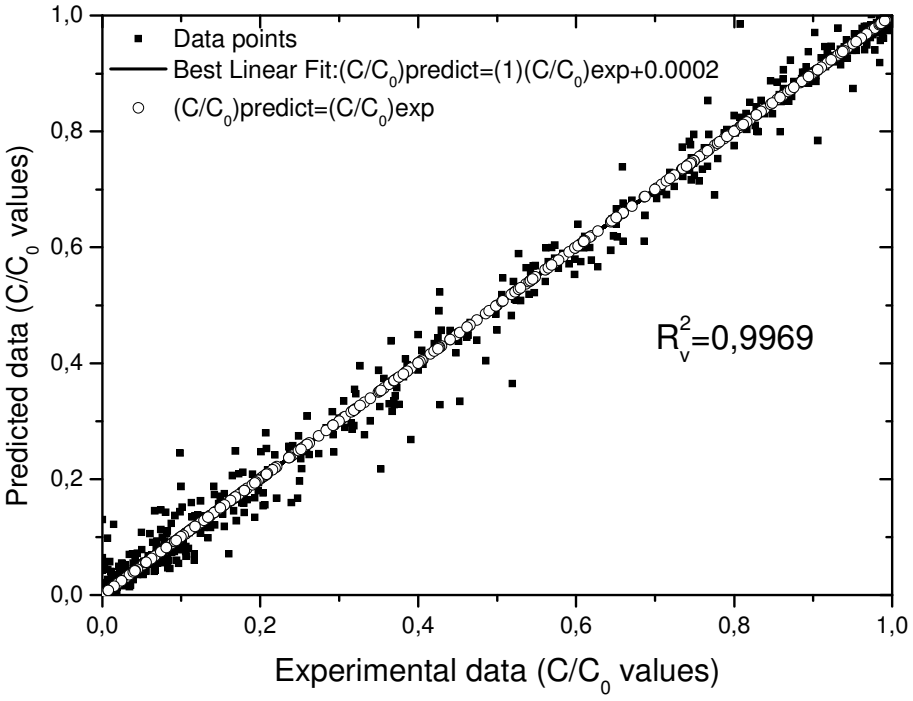
3.3 Interpolation Performances

To check the accuracy of the ANN model previously developed and optimized, an interpolation of two databases was carried out. The first and the second database contained a set of intermediate points between the experimental points of a breakthrough curve of phenol-resin NDA-100 system and p-nitrophenol –resin NDA-100system respectively.

Results of interpolation performances in terms of root mean squared error (RMSE) and in terms of the agreement vector values [α= (slope), β (y intercept), R^2 (correlation coefficient] are summarized in Table 6. The modeling results of the first and the second interpolation database derived from the optimized ANN model were plotted in Fig. 7. The results showed an excellent agreement between experimental data and the ANN predicted results with high correlation coefficient, a slope approaching 1, an intercept value closer to zero and Root Mean Squared Error approaching zero. It can be also observed that ANN was able to capture the dynamics adsorption very well.

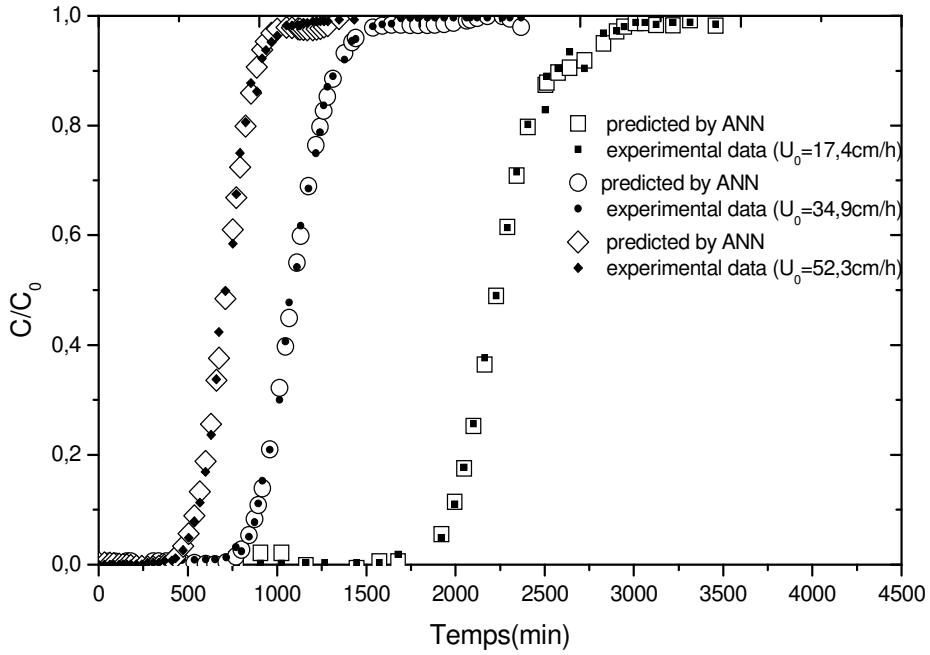


(a)

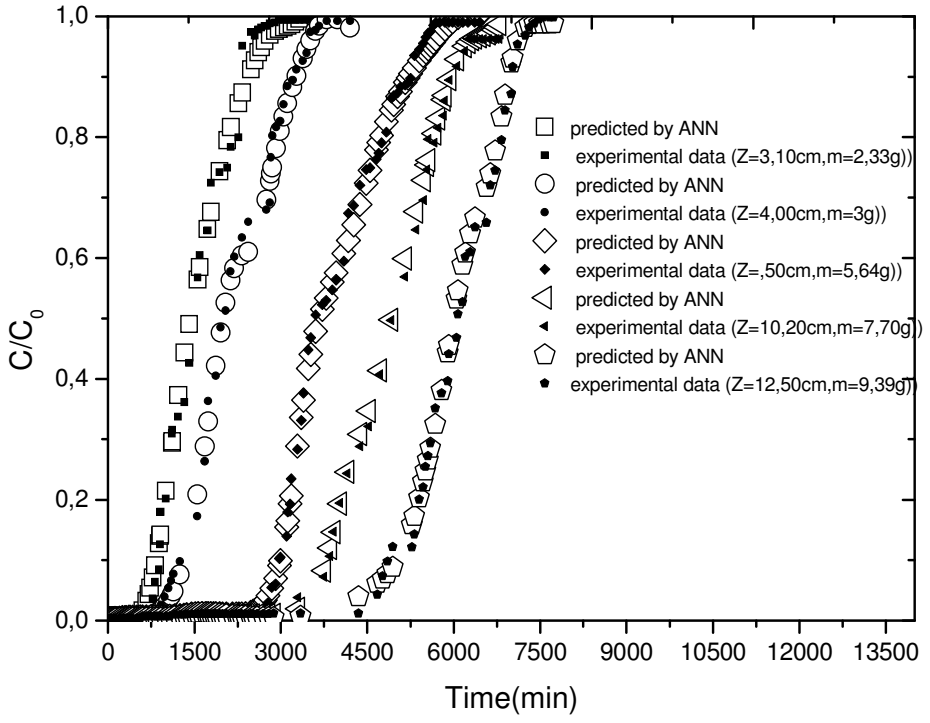


(b)

Fig. 3. Comparison between experimental and predicted data (a) for the whole data set and (b) for validation phase

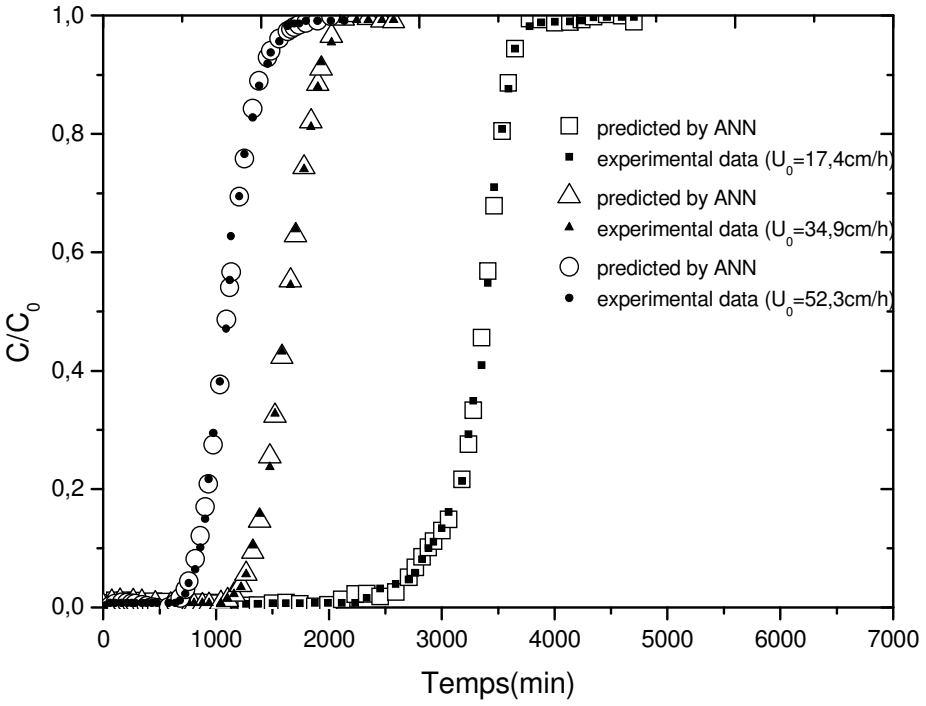


(a)

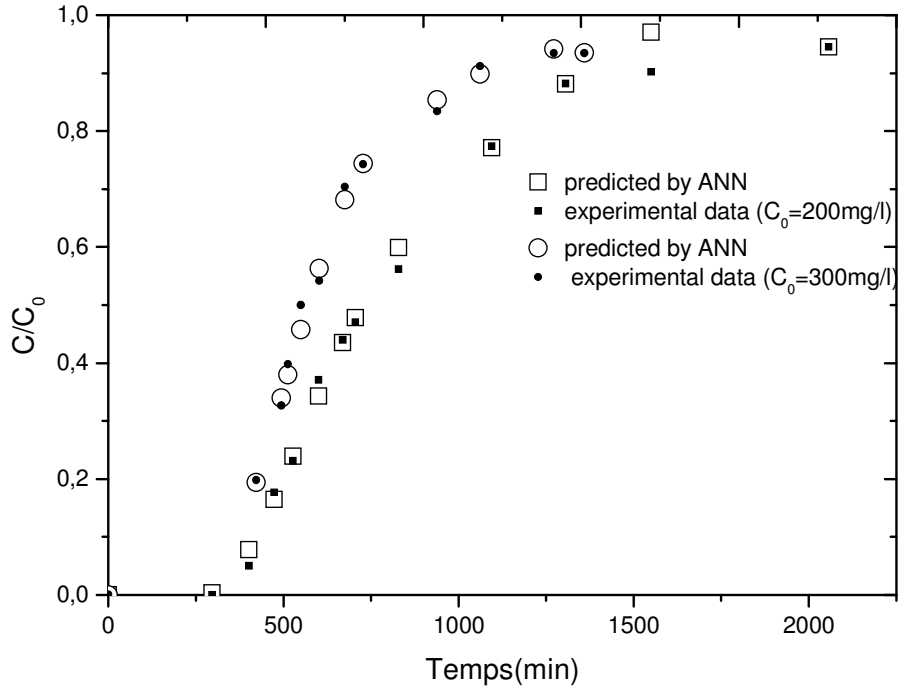


(b)

Fig. 4. Breakthrough curves of phenol- resin NDA-100 system (a) and Sodium decylsulfonate- actived carbon system (b)

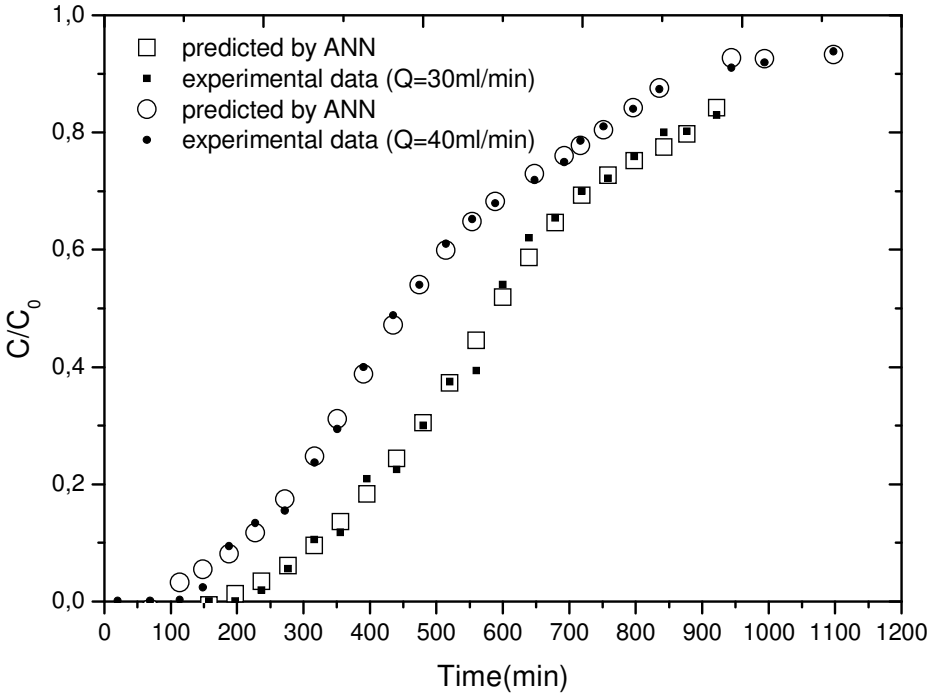


(a)

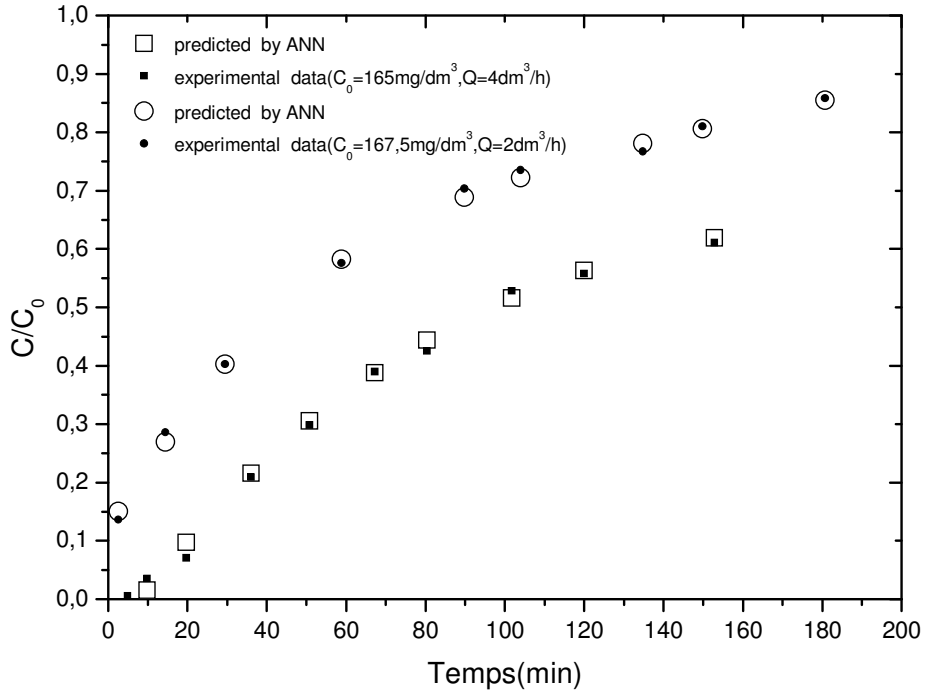


(b)

Fig. 5. Breakthrough curves of p-nitrophenol- resin NDA-100 system (a) and phenol - actived carbon system (b)



(a)

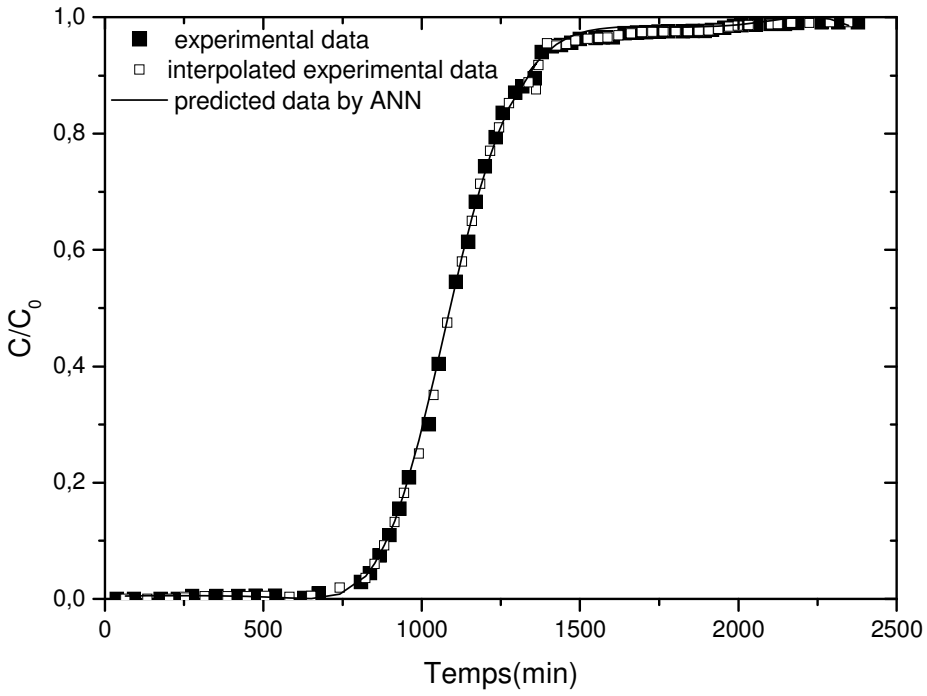


(b)

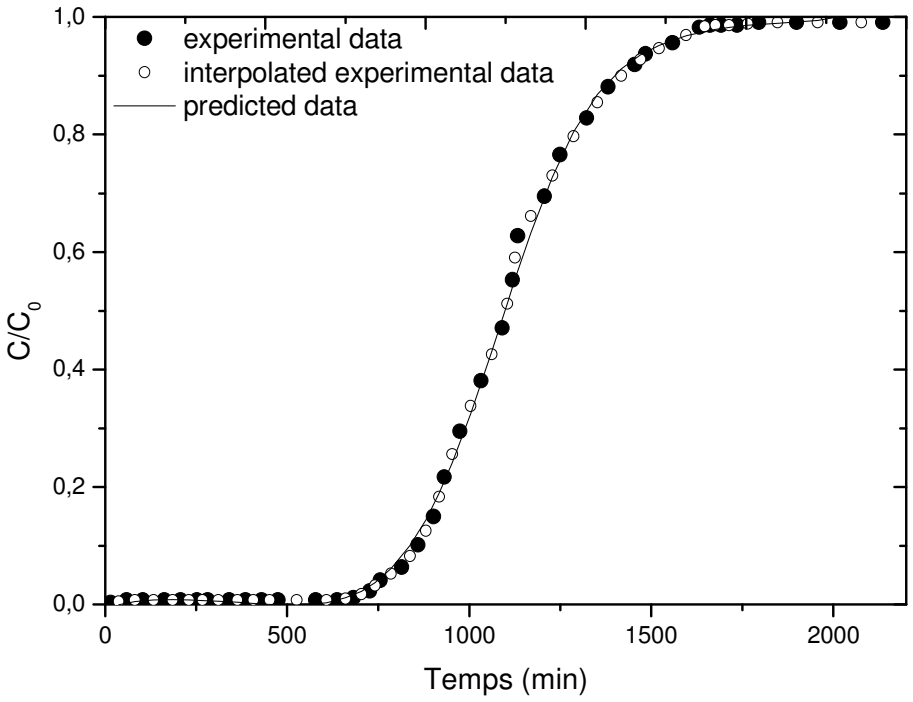
Fig. 6. Breakthrough curves of p-nitrophenol- actived carbon system (a) and trinitrotoluene- actived carbon system (b)

Table 5. Error function assessment for comparison of Bohart-Adams, Thomas, and ANN models

System number	Thomas model vs. experimental data				Bohart-Adams vs. expérimental data				ANN vs. expérimental data			
	X^2	SAE	RMSE	R^2	X^2	SAE	RMSE	R^2	X^2	SAE	RMSE	R^2
1	$1.16x10^5$	9.0124	0.8141	0.9682	$1.72x10^4$	21.5159	1.9130	0.9262	4.1027	11.3865	0.0380	0.9931
2	15.448	3.2979	0.1048	0.9995	36.1439	62.2194	1.5215	0.8661	0.4143	2.7953	0.0125	0.9996
3	177.476	13.6244	0.3483	0.9949	28.3533	58.9233	1.3259	0.9292	2.6263	7.7488	0.0218	0.9984
4	87.0906	8.4011	0.1588	0.9968	22.9858	40.7491	0.6350	0.9483	0.7383	4.2527	0.0179	0.9990
5	1.8516	5.5053	0.4627	0.9506	2.9958	6.9141	0.5957	0.9278	1.5524	5.1805	0.0471	0.9737
6	0.6852	2.4824	0.1396	0.9900	3.0913	6.9926	0.3878	0.9135	0.1279	1.1294	0.0308	0.9954
7	$9.05x10^5$	1.9735	0.0645	0.9992	15.0508	24.8279	0.7459	0.9007	0.2231	1.0629	0.0104	0.9997



(a)



(b)

Fig. 7. Simulation results of interpolation of the 1st database (a) and for the 2nd database (b)

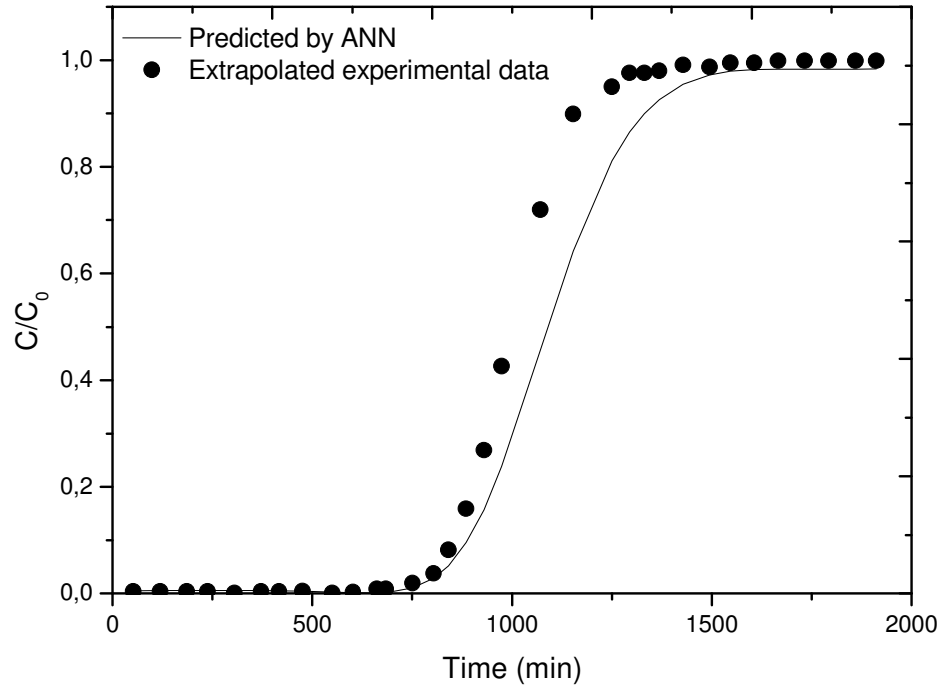


Fig. 8. Simulation results of extrapolation of phenol-resin NDA-100 system

Table 6. Interpolation results in terms of root mean squared error (RMSE) and agreement vector [α, β, R^2]

Interpolation of the 1st database				Interpolation of the 2nd database			
RMSE	**R^2**	**α**	**β**	**RMSE**	**R^2**	**α**	**β**
0.0110	0.9998	1	0.0022	0.0108	0.9997	1	- 0.0012

3.4 Extrapolation Performances

Extrapolation of a database was also achieved to check the accuracy of our optimized ANN model. The idea is testing an experimental data sets never exploited during the learning and the test phases. The system used is phenol –resin NDA-100. The experimental data sets of this system exploited in our principal database (which contained 2007 data) are obtained at temperature of 298K, for the extrapolation another database was tested and contained experimental points obtained at temperature of 313K.Results of extrapolation performances in terms of root mean squared error (RMSE) and in terms of the agreement vector values

[α= (slope), β (y intercept), R^2 (correlation coefficient] are summarized in Table 7. The quality of fit of the extrapolation data set is depicted in Fig. 8 above. The results showed a good agreement vector [R^2,α,β] between experimental data and the ANN predicted results with accepted root mean square error. It can be observed that for our extrapolation case, the results showed a good predictive ability of the ANN in both developed and optimized model.

Table. 7. Extrapolation results in terms of root mean squared error (RMSE) and agreement vector [α, β, R^2]

Extrapolation of the database			
RMSE	**R^2**	**α**	**B**
0.0838	0.9886	0.95	- 0.019

Even though the accuracy of the FFNN models was moderately satisfactory, especially for our ANN developed and optimized a lot of data covering the whole ground of interest must be added to the training phase to increase the predictive quality of the models.

4. CONCLUSIONS

In our work, an artificial neural network (ANN) was developed to predict the dynamic adsorption of complex system of adsorbent- adsorbate in solid-

liquid phase. The conclusions drawn from the present study can be summarized as follows:

- The feed forward back-propagation neural network (FFNN) was used with Levenberg–Marquardt (LM) training was applied. The best network topology was obtained with 09 neurons in the input layer, 14 and 10 neurons in the first and the second hidden layer respectively, 01 neuron in the output layer, with the logarithmic sigmoid as transfer function for the hidden layer and linear transfer function of the output layer.
- The neural network model developed gives a root mean square error value of 0.0268 and 0.0305 for all the data set and for validation data sets respectively, which means a better estimation between experimental data points and predicted by ANN. These results were confirmed by the value of regression coefficients which are 0.9976 and 0.9969 for the whole data set and for validation phase respectively. The regression coefficient obtained is very close to 1.
- The artificial neural network developed in our work was compared with two mathematical models (Thomas model and Bohart-Adams model) in order to determine the most suitable model, The results in terms of statistical errors (RMSE, SEA, X^2) along with regression coefficient (R^2) provide that the ANN is the robust tool and the most appropriate model to describe the dynamic adsorption and it is able to achieve the modelization of several breakthrough curves in once time than the mathematical models.
- Finally to test the accuracy of the presently developed neural network mode, an interpolation and an extrapolation were used. In general, the developed model provides the highest agreement vector values of [R^2,α, β] with a root mean square error value (RMSE) closed to zero.

COMPETING INTERESTS

Authors have declared that no competing interests exist.

REFERENCES

1. Akpor O, Muchie M. Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: Processes and application. J Phys Sci. 2010;5:1807-1817.
2. Venkata Mohan S, Vijay Bhaskar Y, Karthikeyan J. Biological decolorization of simulated azo dye in aqueous phase by algae Spirogyra species. Int J Environ Pollut. 2003;21(3):211-222.
3. Xu Z, CAI J-g, PAN B- C. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. J Zhejiang Univ-Sci A (Appl Phys& Eng). 2013;14(3): 155-176.
4. Chakraborty S, Chowdhury S, Saha PD. Artificial neural network (ANN) modeling of dynamic adsorption of crystal violet from aqueous solution using citric-acid-modified rice (*Oryza sativa*) straw as adsorbent. Clean Techn Environ Policy. 2013;15:255-264 .
5. Tripathy SS, Bersillon JL, Gopal K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. Sep Purif Technol. 2006;50:310-317.
6. Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpaa M. Fluoride removal form water by adsorption. Chem Eng J. 2011; 171:811-840.
7. Thomas HC. Heterogeneous ion exchange in flowing system. J Am Chem Soc. 1944;66: 1664-1666.
8. Bohart G, Adams EQ. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. J Am Chem Soc. 1920;42:523-544.
9. Yoon YH, Nelson JH. Application of gas adsorption kinetics. 1. A theoretical model for respirator cartridge service time. Am Ind Hyg Assoc J. 1984;45:509-516 .
10. Wolborska. Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. Water Res. 1989;23:85-91.
11. Hutchins RA. New method simplifies design of activated carbon systems. Chem Eng. 1973;80: 133-138.
12. Feyo de Azevedo S, Dahm B, Oliveira FR. Hybrid modelling of biochemical processes: A comparison with the conventional approach. Comput Chem Eng. 1997;21:751-756 .
13. Silva JA, Neto EHC, Adriano WS, Ferreira ALO, Gonçalves LRB. Use of neural networks in the mathematical modeling of the enzymic synthesis of amoxicillin catalysed by penicillin G acylase immobilized in chitosan. World J Microbiol Biotechnol. 2008;24:1761-1767.
14. Saraceno A, Curcio S, Calabro V, Iorio GA. hybrid neural approach to model batch fermentation of "ricotta cheese whey" to ethanol. Comput Chem Eng. 2009;34:1590–1596.
15. Baiju V, Muraleedharan C. Performance prediction of solar adsorption refrigeration system by ANN. ISRN Thermodynamics; 2012;8. Article ID 102376, 2012. Available:http://dx.doi.org/10.5402/2012/102376

16. Baiju V, Muraleedharan C. Artificial neural network modelling of adsorbent bed in a solar adsorption refrigeration system. In: Proceedings Inst. Mech. Engineers, Part C: J. Mechanical Engineering Sci; 2012. 0954406212448606.
17. Basheer IA, Hajmeer M. Artificial neural networks: Fundamentals, computing, design, and application. J Microbiol Methods. 2000; 43:3-31.
18. Si-Moussa C, Hanini S , Derriche R , Bouhedda M, Bouzidi A. Prediciton of high-pressure vapor liquid equilibrium of six binary systems, carbon dioxide with six esters, using an artificial neural network model. Braz J Chem Eng. 2008;25:183-199.
19. Bryjak J, Ciesielski K, Zbicinski I. Modelling of glucoamylase thermal inactivation in the presence of starch by artificial neural network. J Biotechnol. 2004;114:177-185.
20. Cavas L, Karabay Z, Alyuruk H, Doğan H, Demir GK. Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves. Chem Eng J. 2011;171:557-562.
21. Chowdhury S, Saha PD. Artificial neural network (ANN) modeling of adsorption of methylene blue by NaOH-modified rice husk in a fixed-bed column system. Environ Sci Pollut Res. 2013;20:1050-1058.
22. Tovar-Gómez R, Moreno-Virgen MR, Dena-Aguilar JA, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Montes-Morán MA. Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. Chem Eng J. 2013;228:1098-1109.
23. Corma A, Serra JM, Argente E, Botti V, Valero S. Application of artificial neural networks to combinatorial catalysis: Modeling and predicting ODHE catalysts. Chem Phys Chem. 2002;3:939–945.
24. Ni J, Liu M, Ren L, Yang SX. A multiagent Q-learning-based optimal allocation approach for urban water resource management system. IEEE Transactions on Automation Science and Engineering. 2013;204-214.
25. Ahmadi MA, Ebadi M, Shokrollahi A, Majidi SMJ. Evolving artificial neural network and imperialist competitive algorithm for prediction oil flow rate of the reservoir. Appl Soft Comput. 2013;12:1085-1098.
26. Dutta S, Parsons SA, Bhattacharjee C, Bandhyopadhyay S, Datta S. Development of an artificial neural network model for adsorption and photocatalysis of reactive dye on TiO2 surface. Expert Syst Appl. 2010;37: 8634–8638 .
27. Celekli A, Geyik F. Artificial neural network (ANN) approach for modelling of removal of Lanaset Red G on *Chara contraria*. Bioresour. Technol. 2011;102:5634-5638.
28. Yang Y, Wang G, Wang B, Li Z, Jia X, Zhou Q, Zhao Y. Biosorption of Acid Black 172 and Congo red from aqueous solution by nonviable *Penicillium* YW 01: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling. Bioresour Technol. 2011;102:828-834.
29. Celekli A, Birecikligil SS, Geyik F, Bozkurt H. Prediction of removal efficiency of Lanaset red G on walnut husk using artificial neural network model. Bioresour Technol. 2012;103: 64-70 .
30. Krou NJ. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat, université de Toulouse; 2010. France.
31. Namane A, Hellal A. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon. J Hazard Mater. 2006;B137:618-625.
32. Pan BC, Meng FW, Chen XQ, Pan BJ, Li XT, Zhang WM, Zhang X, Chen JL, Zhang QX, Sun Y. Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent. J Hazard Mater. 2005;B124:74-80.
33. Sahel M, Ferrandon-Dusart O. Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : Comparaison et simplification de différents modèles. Rev Sci Eau. 1993;6:63-80.
34. Marinović V, Ristić M, Dostanić A. Dynamic adsorption of trinitrotoluene on granular activated carbon. J Hazard Mater. 2005;B117: 121-128.
35. Shao Y, Zhang H, Ying Y. Adsorption dynamics of p-nitrophenol in structured fixed bed with microfibrous entrapped activated carbon. Chem Eng J. 2013;225:481-488.
36. Lee DS, Park JM. Neural network modeling for on-line estimation of nutrient dynamics in a sequentially-operated batch reactor. J Biotechnol. 1999;75:229–239.
37. Silva RG, Cruz AJG, Hokka CO, Giordano RLC, Giordano RC. A hybrid feed forward neural network model for the cephalosporin C production process. Braz J Chem Eng. 2000;17:587-598.
38. Aghav RM, Kumar S, Mukherjee SN. Artificial neural network modelling in competitive adsorption of phenol and resorcinol from water environment using some carbonaceous adsorbents. J Hazard Mater. 2011;188:67-77.
39. Yacef R, Mellit A, Belaid S, Sen Z. New combined models for estimating daily global

solar radiation from measured air temperature in semi-arid climates. Energ Convers Manage. 2014;79:606–615.
40. Laidi M, Hanini S. Optimal solar COP prediction of a solar-assisted adsorption refrigeration system working with activated carbon/methanol as working pairs using direct and inverse artificial neural network. Int J Refrig. 2013;36:247-257.
41. Hasan SH, Ranjan D, Talat M. Agro-industrial waste 'wheat bran' for the biosorptive remediation of selenium through continuous up-flow fixed-bed column. J Hazard Mater. 2010;181:1134-1142 .
42. Foo KY, Hameed HB. Dynamic adsorption behavior of methylene blue onto oil palm shell granular active carbon prepared by microware heating. Chem Eng J. 2012;203:81-87 .
43. Chowdhury S, Saha P. Adsorption kinetic modelling of safranin onto rice husk biomatrix using pseudo-first and pseudo-second- order kinetic models: Comparison of linear and nonlinear methods. Clean- Soil Air Water. 2011;39:272–282.
44. Khataee AR, Kasiri MB. Modeling of biological water and wastewater treatment processes using artificial neural networks. Clean. 2011;39:742-749.

© Copyright International Knowledge Press. All rights reserved.

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

(03)

d'Automatique Appliquée
et Diagnostics Industriel

جامعة زيان عاشور بالجلفة
الندوة الدولية الأولى للأتمتة التطبيقية والتشخيص الصناعي
الجلفة في 29-30 مارس 2015

The 1st International Conference on Applied Automation and Industrial Diagnostics (ICAAID 2015)
Djelfa on 29-30 March 2015, Algeria

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

This to certify that

Meriem SEDIRI

has successfully presented a paper entitled:

Modélisation de l'adsorption dynamique du phénol par réseau de neurone artificiel

lo- Authored by : Salah HANINI and Maamar LAADI

t the 1st International Conference on Applied Automation and Industrial Diagnostics ICAAID 015.

General Chair of ICAAID 2015
Dr Ahmed HAFAIFA

General Chair

DJELFA UNIVERSITY
ICAAID 2015
29-30 March 2015
جامعة الجلفة

جامعة الأخوين
ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵏ ⵓⵅⴰⵡⵉⵏ
AL AKHAWAYN UNIVERSITY

Groupe de Réflexion sur le Développement Durable
GRDD

ATTESTATION

La Comité d'Organisation du Colloque International

ERVD'4

« Eau, Recyclage et Valorisation des Déchets »

Atteste par la présente que

M. SEDIRI

A participé par Communication affichée sous le thème:

"Modélisation de l'adsorption dynamique de p-nitrophénol en solution aqueuse par réseau de neurone artificiel"

G.R.D.D. DEVELOPPEMENT DURABLE GRDD

Al Akhawayn Ifrane, 26 - 27 octobre 2016

جامعة زيان عاشور بالجلفة

الندوة الدولية الثانية للأتمتة التطبيقية والتشخيص الصناعي

الجلفة في 16-17 سبتمبر 2017

Djelfa University
LAADI
Laboratoire d'Automatique Appliquée et Diagnostics Industriel



ICAAID 2017

Djelfa on 16-17 September 2017, Algeria

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

This to certify that:

Sediri M.

Affiliation: University of Medea, Medea, Algeria

has successfully presented a paper entitled: Artificial neural network modelling of dynamic adsorption of phenol onto active carbon

Co-Authored by: Hanini S., Abbas Turki S., Laidi M.

at the 2nd International Conference on Applied Automation and Industrial Diagnostics ICAAID 2017.

General Chair

Général Chair of ICAAID 2017

Pr Ahmed HAFAIFA

Applied Automation and Industrial Diagnostics
DJELFA UNIVERSITY
ICAAID 2017
16-17 September 2017