

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université: D<sup>r</sup>. Tahar Moulay SAIDA

Faculté : Technologie

Département : Génie des Procédés



جامعة د. الطاهر مولاي سعيدة

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

*Pour l'obtention du diplôme Master*

**Génie des Procédés**

**Option: Génie des Procédés des Matériaux**

**Présenté par**

M<sup>elle</sup> HAZAB Fatima

&

M<sup>elle</sup> KHAZINI Marwa

# THEME

**Optimisation des conditions de préparation d'un matériau de type HDL utilisant la méthodologie des plans d'expériences**

**Soutenu le 27 /09//2021**

**Devant le jury :**

M<sup>r</sup> M.ADJDIR

Maître de Conférences A

Université de Saida

Président

M<sup>r</sup> Y.AIMER

Maître de Conférences B

Université de Saida

Examineur

M<sup>r</sup> B. GUEZZEN

Maître de Conférences A

Université de Saida

Rapporteur

**Année Universitaire : 2020-2021**

# Remerciements

Nous tenons avant toute chose, à remercier DIEU

et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il nous a donné et qui nous ont permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Génie des procédés de l'**Université Dr Moulay Tahar de –Saida –**

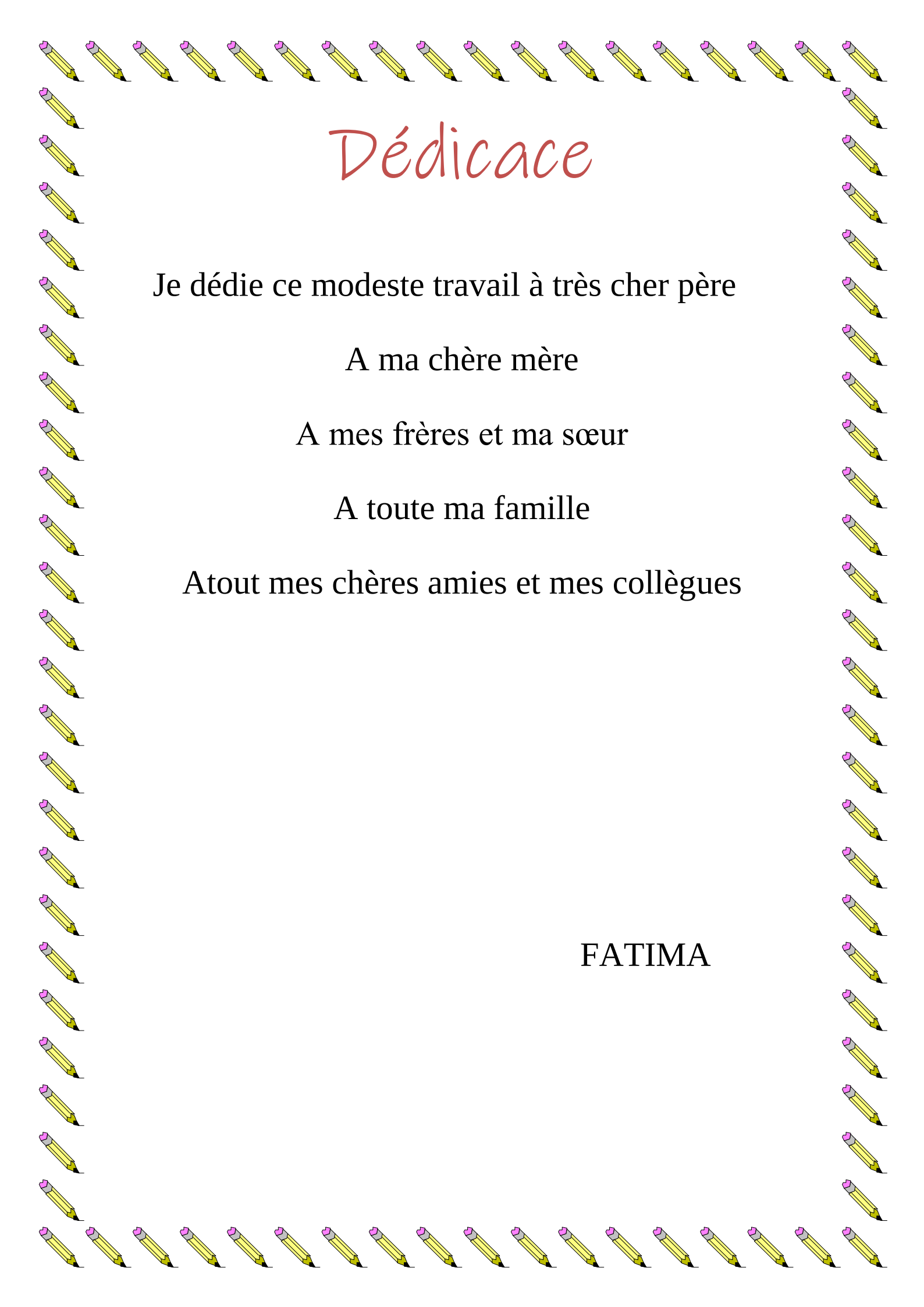
Ainsi nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur **Mr Guezzen Brahim** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout long de la réalisation de ce mémoire et qui n'a pas cessé de nous donner ses conseils.

Nous désirons aussi remercier **Mr BENHALIMA Abd El Kader** et tous les enseignants du département de Génie des procédés de la faculté de technologie de l'**Université de Moulay Tahar** de Saida, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Nous voudrions aussi remercier notre famille, pour le soutien et l'aide inconditionnel qu'elle nous apporte chaque jour .

Nous adressons nos sincères remerciements et gratitude au membre de « jury » pour nous avoir consacré son précieux temps .

Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.



# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à très cher père

A ma chère mère

A mes frères et ma sœur

A toute ma famille

Atout mes chères amies et mes collègues

FATIMA

# Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents,

Mes bijoux Safaa, Karima, Leila et Zineb

Marwa

|                                    |              |
|------------------------------------|--------------|
| <b>Introduction générale .....</b> | <b>01_02</b> |
|------------------------------------|--------------|

### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I. Hydroxyde double lamellaires .....</b>                                 | <b>03</b> |
| I.1 Généralité.....                                                          | 03        |
| I.2 Historique de la découverte des HDLs .....                               | 03        |
| I.3 Description structurale .....                                            | 04        |
| 1.4 Le feuillet (nature des cations M(II) et M(III)) .....                   | 05        |
| 1.5 L'espace interfeuillet .....                                             | 06        |
| 1.6 Propriétés des HDLs .....                                                | 07        |
| I.6.1 Capacité d'échange anionique .....                                     | 07        |
| I.6.2 Surface spécifique .....                                               | 07        |
| I.6.3 Calcination - Reconstruction .....                                     | 07        |
| 1.7 Applications des HDLs.....                                               | 07        |
| 1.8 Synthèse .....                                                           | 08        |
| 1.8.1. Co-précipitation directe .....                                        | 09        |
| 1.8.2. Echange anionique .....                                               | 09        |
| 1.9. Aspects importants pour la synthèse .....                               | 09        |
| 1.9.1. Facteurs liées aux cations .....                                      | 09        |
| 1.9.2. Rôle de l'anion pour la stabilisation de la structure lamellaire..... | 10        |
| 1.9.3. Vitesse d'addition .....                                              | 10        |
| 1.9.4. Aspects liés à la cristallisation.....                                | 10        |
| <b>II .GENERALITE SUR LES COLORANTS .....</b>                                | <b>11</b> |
| II .1 Définition .....                                                       | 11        |

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.2 Classification des colorants.....                                 | 11        |
| II.3 Présentation du colorant orange G.....                            | 14        |
| II.4 Toxicité des colorants .....                                      | 15        |
| <b>III. Aperçu théorique sur l'adsorption .....</b>                    | <b>16</b> |
| III.1 Généralité .....                                                 | 16        |
| III.2 Description du phénomène d'adsorption.....                       | 16        |
| III.3 Type d'adsorption .....                                          | 16        |
| III.4 Principaux facteurs influent sur l'adsorption.....               | 17        |
| III.5 Isothermes d'adsorption .....                                    | 18        |
| III.6 Classification des isothermes d'adsorption.....                  | 18        |
| <b>IV. Activité antibactérienne.....</b>                               | <b>20</b> |
| IV.1 Introduction.....                                                 | 20        |
| IV.2 Définition des bactéries.....                                     | 21        |
| IV.3 Structure d'une cellule bactérienne.....                          | 21        |
| IV.4 Les différents types de bactéries.....                            | 22        |
| IV.4.1 Bactéries à Gram positif.....                                   | 22        |
| IV.4.2 Bactéries à Gram négatif .....                                  | 23        |
| IV.5 Croissance des bactérie.....                                      | 24        |
| IV.6 Infections bactérienne.....                                       | 24        |
| IV.7 L'effet antibactérien .....                                       | 25        |
| IV.8 Halo test.....                                                    | 26        |
| <b>V. Initiation sur la méthodologie des plans d'expériences .....</b> | <b>27</b> |
| V.1 Généralités.....                                                   | 27        |
| V.2 Expérimentations .....                                             | 28        |
| V.3 Terminologies .....                                                | 28        |
| V.3.1 Facteurs.....                                                    | 29        |
| V.3.2 Réponses .....                                                   | 29        |
| V.3.3 Domaine expérimental et domaine d'étude.....                     | 29        |
| V.3.4 Matrice d'expérience.....                                        | 30        |

## Sommaire

---

|                                                                                                       |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| V.3.5 Modèle mathématique.....                                                                        | 30        |
| V.4 Différents types des plans d'expériences.....                                                     | 30        |
| V.4.1 Plans de mélanges.....                                                                          | 30        |
| V.4.2 Plans de criblage.....                                                                          | 30        |
| V.4.3 Plan de modélisation.....                                                                       | 31        |
| V.5. Analyse de la variance .....                                                                     | 34        |
| <b>VII.2. Probabilité P</b> .....                                                                     | 37        |
| <b>VII.3. Coefficients de détermination (<math>R^2</math>, <math>R^2_{\text{ajusté}}</math>).....</b> | <b>37</b> |

## ETUDES EXPERIMENTAL

|                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES .....</b>                              | <b>19</b> |
| I.1 Réactifs utilisés.....                                                  | 19        |
| I.2 Appareils et instrument utilisés.....                                   | 19        |
| <b>II. SYNTHESE ET METHODOLOGIE D'OPTIMISATION DES MATERIAUX HDLS .....</b> | <b>20</b> |
| II.1 Synthèse des matériaux Zn Fe Al -HDLs.....                             | 20        |
| II.2 Préparation des plans d'expérience.....                                | 20        |
| II.2.1 Objectifs.....                                                       | 20        |
| II.2.2 Détermination des facteurs et du domaine d'étude.....                |           |
| II.2.3 Réponses .....                                                       | 21        |
| II.2.4 Analyse statistique.....                                             | 21        |
| <b>II.3 Applications.....</b>                                               | <b>21</b> |
| II.3.1 Application environnementale : Adsorption du colorant .....          | 21        |
| II.3.1.1 Etude d'adsorption en système batch.....                           | 23        |
| II.3.1.2 Procédure de dosage.....                                           | 23        |
| II.3.2 Application anti bactérienne.....                                    | 23        |

## RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| . III.1 Résultats du plan d'expérience .....                | 25 |
| III.1.1 Optimisation pour l'élimination du colorant.....    | 25 |
| III.1.2 Optimisation pour l'activation antibactérienne..... | 33 |
| III.1.2.1 Cas de la bactérie S aureus .....                 |    |
| III.1.2.2 Cas de la bactérie E coli.....                    |    |

## Sommaire

---

## LISTE DES FIGURES

| N°            | TITRE                                                                                                            | Page |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Fig.1</b>  | <i>Hydrotalcite</i>                                                                                              |      |
| <b>Fig .2</b> | Représentation schématique d'une phase de type HDL                                                               |      |
| <b>Fig .3</b> | Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet HDL.                           |      |
| <b>Fig.4</b>  | Divers domaines d’application des HDLs.                                                                          |      |
| <b>Fig.5</b>  | Colorant C.I. mordant bleue 9                                                                                    |      |
| <b>Fig.6</b>  | Colorant C.I. Acidred 27                                                                                         |      |
| <b>Fig.7</b>  | Colorant CI direct Bleue 1                                                                                       |      |
| <b>Fig.8</b>  | Colorant CI Basic green 4                                                                                        |      |
| <b>Fig .9</b> | Colorant CI Disperse Yellow 3                                                                                    |      |
| <b>Fig.10</b> | Phtalocyanine                                                                                                    |      |
| <b>Fig.11</b> | Classification des isothermes d’adsorption selon Giles et al.                                                    |      |
| <b>Fig.12</b> | Exemples de bactéries couramment rencontrées dans la nature                                                      |      |
| <b>Fig.13</b> | Morphologie des bactéries                                                                                        |      |
| <b>Fig.14</b> | Paroi bactéries à Gram positif                                                                                   |      |
| <b>Fig.15</b> | Paroi des bactéries à Gram négatif                                                                               |      |
| <b>Fig.16</b> | La boîte noire du processus                                                                                      |      |
| <b>Fig.17</b> | Domaine d’étude                                                                                                  |      |
| <b>Fig.18</b> | Plan de Doehlert pour 3 facteurs                                                                                 |      |
| <b>Fig.19</b> | Lieu géométrique des points expérimentaux d’un plan composite centré à 3facteurs.                                |      |
| <b>Fig.20</b> | Représentation sous la forme d’un cube de la matrice d’expérimentation correspondant à un plan Box-Behnken (k=3) |      |
| <b>Fig.21</b> | Différents écarts                                                                                                |      |
| <b>Fig.22</b> | Schéma simplifié représente l’organigramme pour la préparation des différents échantillons HDL                   |      |

## LISTE DES FIGURES

|                |                                                                                                                                                                                                                      |  |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| <b>Fig.23</b>  | Photo du montage de synthèse                                                                                                                                                                                         |  |
| <b>Fig.24</b>  | Diagramme de Pareto                                                                                                                                                                                                  |  |
| <b>Fig.25</b>  | Diagrammes de diagnostic pour l'adéquation du modèle BBD : (a) Comparaison du pourcentage d'élimination de colorant prévu et observé, (b) Graphique de probabilité en fonction de résidus d'adsorption               |  |
| <b>Fig.26</b>  | Surfaces des réponses, (a) $X_3 = 0$ , (b) $X_2 = 0$ , (c) $X_1 = 0$                                                                                                                                                 |  |
| <b>Fig.27</b>  | Diagramme de Pareto (S aureus)                                                                                                                                                                                       |  |
| <b>Fig.28</b>  | Diagrammes de diagnostic pour l'adéquation du modèle BBD : (a) Comparaison du zone d'inhibition prévu et observé, (b) Graphique de probabilité en fonction de résidus d'inhibition (cas de la bactérie S aureus).    |  |
| <b>Fig.29</b>  | Surfaces des réponses de la zone d'inhibition (S aureus), (a) $X_3 = 0$ , (b) $X_2 = 0$ , (c) $X_1 = 0$                                                                                                              |  |
| <b>Fig.30</b>  | Diagramme de Pareto (cas de la bactérie E couli)                                                                                                                                                                     |  |
| <b>Fig. 31</b> | Diagrammes de diagnostic pour l'adéquation du modèle BBD : (a) Comparaison du zone d'inhibition prévues et observées, (b) Graphique de probabilité en fonction de résidus d'inhibition (cas de la bactérie E couli). |  |
| <b>FIG.32</b>  | Surfaces des réponses Surfaces des réponses de la zone d'inhibition (E couli) (a) $X_3 = 0$ , (b) $X_2 = 0$ , (c) $X_1 = 0$                                                                                          |  |
| <b>FIG 33</b>  | <i>courbe d'étalonnage du colorant orange G</i>                                                                                                                                                                      |  |
| <b>Fig. 34</b> | Fenêtre permettant d'indiquer les options du plan.                                                                                                                                                                   |  |
| <b>Fig.35</b>  | Fenêtre permettant d'entrer les facteurs                                                                                                                                                                             |  |
| <b>Fig.36</b>  | Fenêtre permettant d'entrer la ou les réponses                                                                                                                                                                       |  |
| <b>Fig.37</b>  | Fenêtre permettant de choisir le plan.                                                                                                                                                                               |  |
| <b>Fig.38</b>  | Fenêtre permettant de préciser les options du plan.                                                                                                                                                                  |  |
| <b>Fig.39</b>  | Plan d'expériences présenté sur le tableur de Statgraphics.                                                                                                                                                          |  |
| <b>Fig. 40</b> | Feuille de travail avec les résultats des essais.                                                                                                                                                                    |  |
| <b>Fig. 41</b> | Menus donnant accès à l'analyse du plan                                                                                                                                                                              |  |

## LISTE DES FIGURES

|                |                                                                          |  |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------|--|
| <b>Fig.42</b>  | Fenêtre permettant de préciser les options pour l'estimation des effets. |  |
| <b>Fig .43</b> | Photo représente la zone d'inhibition de la bactérie E couli             |  |
| <b>Fig .44</b> | Photo représente la zone d'inhibition de la bactérie S. aureus           |  |

## Liste des tableaux

| N° | Titre                                                                                                 | Page |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 01 | Propriétés physico-chimiques du colorant orange G.                                                    |      |
| 02 | Analyse ANOVA sur l'ajustement du modèle.                                                             |      |
| 03 | Récapitulatif des réactifs utilisés                                                                   |      |
| 04 | Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation                                                   |      |
| 05 | Matrice de Box-Behnken de l'adsorption du orange G                                                    |      |
| 06 | Les paramètres statistiques de la matrice de BBD des résultats de l'adsorption du orange G            |      |
| 07 | Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs                                            |      |
| 08 | Les conditions optimales de synthèse (codée et réel) pour l'élimination du colorant                   |      |
| 09 | Matrice de Box-Behnken de la zone d'inhibition de la bactérie (S aureus)                              |      |
| 10 | les paramètres statistiques de la matrice de BBD des résultats de l'inhibition bactérienne (S aureus) |      |
| 11 | Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs                                            |      |
| 12 | les conditions optimales théoriques de la zone d'inhibition ( <i>cas de la bactérie S aureus</i> )    |      |
| 13 | Matrice de Box-Behnken de la zone d'inhibition de la bactérie (E couli)                               |      |
| 14 | les paramètres statistiques de la matrice de BBD des résultats de l'inhibition bactérienne (E couli)  |      |
| 15 | Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs                                            |      |
| 16 | les conditions optimales théoriques de la zone d'inhibition ( <i>cas de la bactérie E couli</i> )     |      |

### ABREVIATIONS

**HDL** : Hydroxyde double lamellaires

**q** : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

**C<sub>0</sub>** : concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

**V** : volume de l'adsorbat (L)

**m** : masse de l'adsorbant (g)

**MPE** : La Méthodologie des Plans d'expériences

**BBD** : Box-Behnken design

**ANOVA** : Analyse de la variance

**TH** : le traitement hydrothermal

**R** : rendement d'adsorption du colorant

**D** : le diamètre de la zone d'inhibition

**DL** : degrés de liberté

### Introduction général

Une grande attention a été portée sur les minéraux argileux depuis les premiers jours de la civilisation en raison de leur abondance dans la nature et de leurs potentiels infinis. En particulier, l'utilisation de minéraux argileux à des fins protecteurs est aussi vieux comme l'humanité elle-même. En revanche, les recherches s'intéressant aux matériaux argileux et à leurs propriétés physico-chimiques et biologiques pour des diverses domaines applications.

Les HDL sont une classe d'argiles anioniques synthétiques [1], dont la structure est basée sur celle de la brucite  $Mg(OH)_2$ , dans lesquelles une partie des cations métalliques divalents ont été remplacés par des ions trivalents donnant ainsi des feuillets chargés positivement. Cette charge est équilibrée par l'intercalation d'anions dans la région interlamellaire hydratée. Les natures et les rapports des cations di- et trivalents et l'anion interlamellaire peuvent être variés sur une large gamme, donnant lieu à une large classe de matériaux isostructuraux.

La structure, la morphologie, la variabilité chimique, et l'ensemble des propriétés précédemment évoquées explique l'intérêt porté aux HDL dans des applications très diverses. Les premières utilisations de HDL furent dans l'industrie chimique comme catalyseurs basiques, catalyseurs redox, support de catalyseur et comme échangeurs d'anions dans les applications pharmaceutiques en tant qu'agents antiacides ou anti-pepsiniques [2,3]. Les HDL sont aussi utilisés dans des procédés de séparation environnementale en tant que piège des polluants tels que nitrate, phosphate, chromate ou d'autres polluants organiques comme les colorants, les pesticides et les herbicides.

Les matériaux HDL sont relativement faciles à synthétiser. Différentes voies de synthèse ont été employées que ce soit par précipitation directe, ce qui est le cas de la co-précipitation à pH constant ou de la méthode urée, ou indirectement ce qui est le cas lors de l'échange anionique, et la calcination-reconstruction. Ces modes de préparation permettent de moduler à souhait la composition et la morphologie des HDL.

Les méthodologies de plan d'expériences (MEP) impliquent une conception statistique d'expériences consacrées à l'évaluation de la relation existante entre un groupe de variables opérationnelles et les réponses mesurées d'un processus spécifique selon un ou plusieurs critères sélectionnés [4]. Ces méthodes expérimentales sont avantageuses car elles permettent de trouver l'influence de chaque variable et leurs interactions pour déterminer les conditions optimales globales pour obtenir des réponses particulières prédéfinies.

Dans ce travail, nous avons appliqué la MEP pour optimiser la synthèse des HDL de type Zn Fe Al-CO<sub>3</sub> en utilisant une méthode de coprécipitation bien connue.

Une conception de Box-Behnken a été utilisée pour évaluer statistiquement l'effet des paramètres réactionnels (par exemple, le pH, le pourcentage molaire du fer et le traitement hydrothermal) et procédurales sur deux réponses des HDL: l'efficacité d'adsorption d'un colorant (orange G) et l'activité anti bactériennes. Le but des plans d'expériences est donc d'obtenir un maximum d'informations en ne réalisant qu'un minimum d'essais, ce qui répond parfaitement au défi qu'impose le contexte économique actuel. La spécificité de ce travail repose aussi sur la validation d'un modèle polynomiale complet du second degré qui permet l'estimation des effets linéaires, quadratiques et des effets d'interaction. Pour cela, un logiciel de plan d'expériences, STATGRAPHICS Centurion XVI.I, offrant une multitude de possibilités statistiques et graphiques a été utilisé pour planifier les expérimentations, identifier les facteurs influents et optimiser les modèles.

Nous présentons ce projet en trois volets :

- Un premier chapitre bibliographique regroupe le nécessaire des connaissances théoriques en rapport avec notre thème.
- Le deuxième chapitre présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus qui concerne l'optimisation des paramètres de synthèse des HDL sur l'adsorption du colorant et l'activation antibactériennes en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

Le manuscrit est terminé par une conclusion générale et la présentation des perspectives envisagées.

## I. HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

### I.1 Généralité

Les argiles anioniques ou les hydrotalcites, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [5]. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [6].

### I.2 Historique de la découverte des HDLs

Les Hydrotalcites, appelées aussi les hydroxydes doubles lamellaires, ont été découverts en Suède au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle par le minéralogiste Hochsletter. Ces matériaux sont de nature minérale facilement broyable ressemblant à une poudre blanche du talc.



**Figure 1:** Hydrotalcite

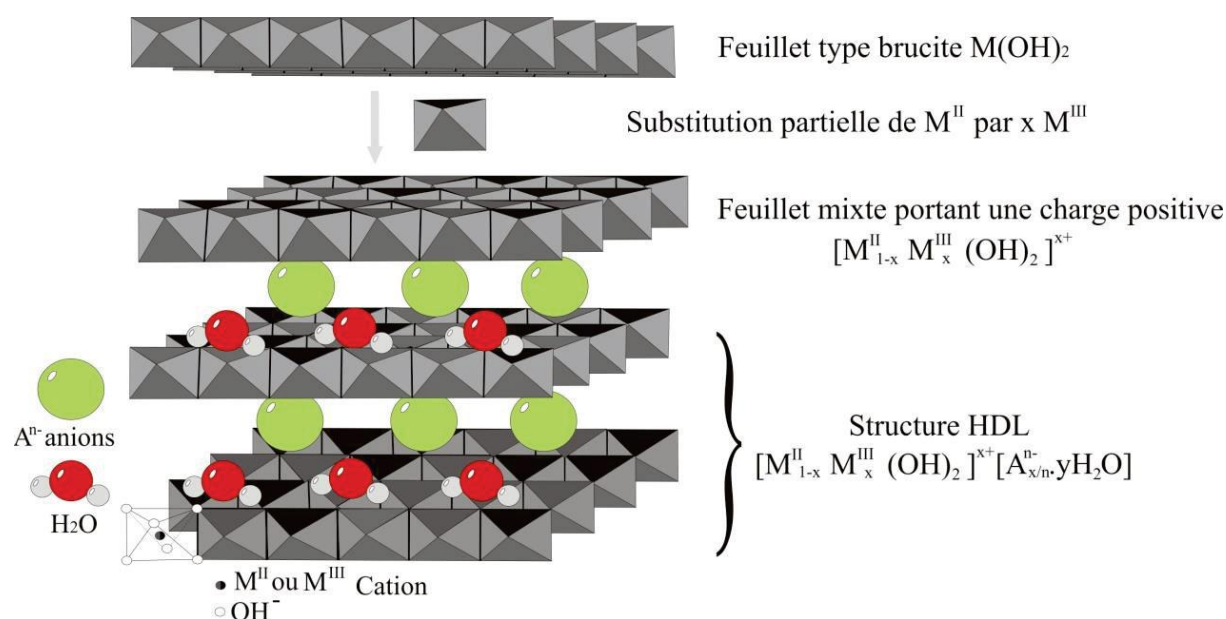
La première formule chimique de l'hydrotalcite naturelle (**Figure .1**) a été proposée en 1915 par le professeur E. Manasse (Professeur de minéralogie à l'université de Florence-

Italie). Cette formule  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a été aussi la première à mettre en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure contrairement à l'ancienne idée selon laquelle ces matériaux sont composés par un mélange d'hydroxyde [7]. Les hydrotalcites naturelles sont des hydroxycarbonates d'aluminium et de magnésium de forme feuilletée ou de masse fibreuse [8].

En 1942, Feitknecht est le premier chercheur qui a synthétisé des composés de type hydroxyde double lamellaire [9], Il leur a donné le nom « doppel-schicht-strukturen » qui signifie structure à double couche. Il a considéré que la structure des hydrotalcites synthétisées est constituée d'un simple empilement de feuillets de brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et de feuillets de bayerite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Cette hypothèse a été refusée dans les années 60 par Allman [10] et par Taylor [11] après les résultats d'une analyse cristallographique d'un monocristal qui montrent que les deux cations ( $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ ) sont localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau occupent le domaine interlamellaire.

### I.3 Description structurale

Les HDLs sont en majorité des matériaux synthétiques. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets de type brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  constituée par un enchainement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et les sommets par des groupements hydroxyles. La substitution des cations métalliques divalents par des cations trivalents génère ainsi un excès de charge positive sur les feuillets ( $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]^+$ ). Pour compenser cet excès de charge positive, des anions et des molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice  $[(\text{CO}_3)_{1/2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$  [12]. Une représentation schématique de la structure d'une HDL est donnée dans la **Figure.2**.



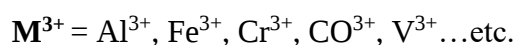
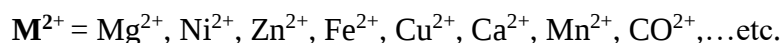
**Figure 2:** Représentation schématique d'une phase de type HDL.

Les feuillets hydroxylés des HDLs ont la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents (ex:  $Al^{3+}$  dans l'hydrotalcite naturelle et  $Fe^{3+}$  pour les pyroaurites); créant ainsi un excédent de charge positive [14,15]. Cette dernière est compensée par les charges négatives des anions dans l'espace interlamellaire qui se répartissent d'une manière aléatoires assurant la neutralité électrique de l'ensemble. Il se trouve aussi dans ce domaine interlamellaire des molécules d'eau [16]. Les anions de compensation sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux groupements hydroxyles des feuillets par des liaisons d'hydrogène .

#### 1.4 Le feuillet (nature des cations $M(II)$ et $M(III)$ )

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium peuvent conduire à la formation des hydroxydes doubles lamellaires. Ils sont capables également de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

Plusieurs métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former des HDL, on peut citer:



D'après la littérature, Il est possible de synthétiser des HDL constitués de quatre cations différents [17]. Toutes les combinaisons possibles entre les cations divalents et trivalents sont présentées dans le tableau ci-après de la **Figure.3**.

|    |    |                                       |    |    |    |    |    |    |    |    |    |          |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
|----|----|---------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----------|----|----|----|----|----|----|----|---|---|----|----|
| H  |    | $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+}$ |    |    |    |    |    |    |    |    |    |          |    |    |    |    |    | He |    |   |   |    |    |
| Li | Be | $M^{2+}$                              |    |    |    |    |    |    |    |    |    | $M^{3+}$ |    |    |    |    |    | B  | C  | N | O | F  | Ne |
| Na | Mg |                                       |    |    |    |    |    |    |    |    |    |          |    |    |    |    |    | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K  | Ca | Sc                                    | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga       | Ge | As | Se | Br | Kr |    |    |   |   |    |    |
| Rb | Sr | Y                                     | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In       | Sn | Sb | Te | I  | Xe |    |    |   |   |    |    |
| Cs | Ba | La                                    | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl       | Pb | Bi | Po | At | Rn |    |    |   |   |    |    |
| Fr | Ra | Ac                                    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |          |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
|    |    |                                       | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho       | Er | Tm | Yb | Lu |    |    |    |   |   |    |    |
|    |    |                                       | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es       | Fm | Md | No | Lr |    |    |    |   |   |    |    |

**Figure 3:** Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet HDL.

### 1.5 L'espace interfeuille

Dans l'espace interfeuille délimité par les empilements des feuillets hydroxylés, sont présents des molécules d'eau et des anions [18], et parfois même des cations alcalins. Les premières études structurales par diffraction des rayons X sur monocristal [19, 21], la diffraction sur poudre [22], et la RMN [23] montrent que les espèces qui occupent l'espace interfeuille se réalise d'une manière plutôt désordonnée. En ce qui concerne la nature de l'anion qui servira à compenser la charge positive des feuillets brucitique, il n'y a pratiquement aucune restriction, sous réserve de l'obtention de phases pures bien cristallisées. En effet, il est généralement constaté que l'état de cristallinité final d'une phase HDL dépend fortement du type d'anion se trouvant dans cet espace. Nous citons ci dessous quelques exemples d'anions intercalés dans les phases HDLs [24,26]:

- Les anions simples:  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ... et les complexes:  $(\text{NiCl}_4)^-$ ,  $(\text{CoCl}_4)^-$ ,  $(\text{IrCl}_6)^{2-}$ ...
- Les cyanocomplexes:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ ...
- Oxometallates (molybdates), polyxoméallates, oxocomplexes.

- Les anions organiques: benzoates, tetraphthalates, carboxylates, tartrates, malonates, laurates.
- Les polymères: polyacrylates, polyéthylène glycol, poly (styrène) sulfonâtes, polyaniline, poly (venyl) alcool.

## **1.6 Propriétés des HDLs**

Les propriétés essentielles qui caractérisent les hydrotalcites et qui sont à l'origine de leur utilisation pour diverses applications sont :

### **I.6.1 Capacité d'échange anionique**

Elle est définie comme étant le nombre de quantité totale d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles [27]. Elle varie entre 2-5 mmole/g et elle est plus élevée que celle des argiles cationiques [28, 29].

### **I.6.2 Surface spécifique**

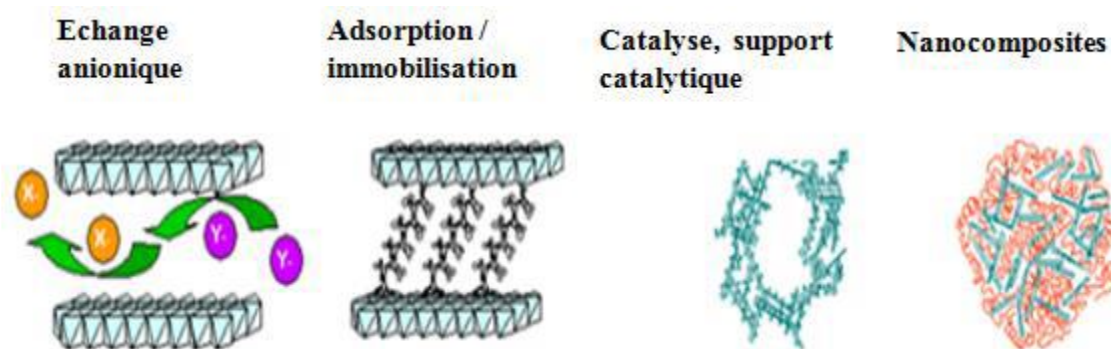
La surface spécifique des HDLs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle varie entre 20-120 m<sup>2</sup>/g [28].

### **I.6.3 Calcination - Reconstruction**

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires [30, 31].

## **1.7 Applications des HDLs**

Les domaines d'application des phases HDL sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, la grande variété des associations des cations divalents, trivalents, et d'anions pouvant être insérés dans la structure leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique. Les composés lamellaires de type hydrotalcite suscitent un vif intérêt à l'heure actuelle dans de nombreux secteurs de recherche, tant sur le plan fondamental, que dans des applications industrielles, la figure suivante (**Figure .4**) illustre les divers domaines d'application des HDL [32].



**Figure 4 :** Divers domaines d'application des HDLs.

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent :

- Etre utilisés dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseurs et précurseurs ou support de catalyseurs.
- Apparaître comme étant des additifs de choix pour la stabilisation thermique, la photoprotection, l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation, l'inhibition de la corrosion, la prévention de la décoloration, ou encore l'amélioration de l'adhérence.
- Etre utilisés en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques ont mis en évidence que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée.
- Etre utilisés comme précurseurs de matériaux magnétiques.
- Etre des matrices intéressantes pour la dépollution de l'environnement. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques, ils s'avèrent être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides, des colorants, des substances humiques...
- Etre présents dans le domaine médical, comme agents antiacides et antipepsiniques. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique. Ils se révèlent également efficace pour la prévention et le traitement des diverses maladies associées aux carences en fer, ou encore comme inhibiteur de caries en tant qu'additif aux pâtes dentaires.

## 1.8 Synthèse

Il existe deux méthodes principales pour la synthèse des HDL, la co-précipitation directe et l'échange anionique.

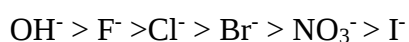
### I.8.1 Co-précipitation directe

La co-précipitation directe est la méthode la plus utilisée pour synthétiser un HDL. Elle consiste à ajouter une espèce basique à une solution de sel qui contient des cations métalliques divalents et trivalents afin d'obtenir la précipitation simultanée de ces cations métalliques [33]

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de contrôler plusieurs paramètres pendant la synthèse comme, le rapport molaire des cations métalliques divalents et trivalents, la concentration des sels métalliques, le pH de la réaction et les espèces anioniques engagées [34]. Cependant, certains HDL ne peuvent pas être préparés par co-précipitation à cause de la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. Dans ce cas-là, une autre voie, l'échange anionique, peut être utilisée pour la synthèse d'un HDL [35].

### I.8.2 Echange anionique

C'est une méthode de synthèse de grande importance, elle peut être la seule voie possible afin d'obtenir de nouveaux HDL. Elle utilise une des principales propriétés des HDL, i.e. l'échange ionique[36]. Le principe de cette méthode est de remplacer l'espèce anionique intercalée par une autre espèce qui possède une affinité plus grande que celle de l'anion de départ [37]. Un ordre d'affinité décroissante pour les anions mono- et divalents est proposé par Vial (2005) :



La synthèse est réalisée par dispersion du précurseur dans la solution contenant l'anion à échanger en excès avec une agitation sous température ambiante.

## 1.9 Aspects importants pour la synthèse

Nous présentons dans cette section les aspects qui influent sur la formation d'une phase HDL homogène et ayant une bonne cristallinité.

### 1.9.1 Facteurs liés aux cations

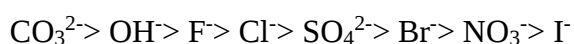
Certains aspects sont importants pour prédire si une paire donnée de cations peut former un HDL (Crepaldi et Valim, 1998). Parmi ces aspects on peut noter:

- La différence entre les rayons ioniques des cations,
- Le nombre de coordination,
- La taille de la sphère de coordination,
- L'énergie de réticulation.

Les cations ayant des rayons ioniques très différents ne peuvent pas former un hydroxyde double, mais des hydroxydes simples. Pour former un hydroxyde double, le nombre de coordination des cations doit être le même. Parfois, il ne suffit pas que les cations aient le même nombre de coordination, il est également important que la taille des cations dans les ligands (hydroxy) soit proche. Cette taille est influencé par le rayon ionique, la charge et les orbitales disponibles du cation. En outre les énergies réticulaires pour les hydroxydes des deux cations devraient être proches.

### 1.9.2 Rôle de l'anion pour la stabilisation de la structure lamellaire

Chaque anion a eu une performance de stabilisation de la structure lamellaire, cette capacité de stabilisation est d'une grande importance, principalement dans les synthèses par co-précipitation [38].ont établi une série des capacités de stabilisation décroissantes des anions vis-à-vis de la matrice HDL:



On peut noter que la préparation d'une phase HDL avec un anion de faible capacité de stabilisation que l'hydroxyde, à valeurs élevés de pH produit des composés qui contiennent également des hydroxydes comme anion interfoliaire. A titre d'exemple, pour la phase [ZnAl-Cl], un pH inférieur à 7,0 conduit à une précipitation incomplète des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et favorise en parallèle la précipitation d'hydroxyde d'aluminium alors qu'un pH supérieur à 9,0 il se forme un hydroxyde voire de l'oxyde de zinc.

### 1.9.3 Vitesse d'addition

Pour le procédé de synthèse par co-précipitation, la vitesse d'addition est un facteur qui doit être contrôlé pour obtenir des phases HDL avec une bonne cristallinité. Bien qu'aucune études spécifique concernant ce facteur, on constate que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque on effectue l'addition lentement et sous agitation vigoureuse.

### 1.9.4 Aspects liés à la cristallisation

Dans la plupart des cas, l'optimisation du pH et de vitesse d'addition ne sont pas suffisantes pour obtenir des phases HDL avec une bonne cristallinité. Dans ce cas, un traitement hydrothermal, après l'addition, souvent accompagnée par une augmentation de pression, produit des matériaux plus cristallins. Le traitement hydrothermique est également utilisé pour obtenir une plus grande efficacité dans la substitution de l'anion interstitiel par régénération d'un précurseur calciné.

## II. GENERALITE SUR LES COLORANTS

### II.1 Introduction

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes [39], les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [40].

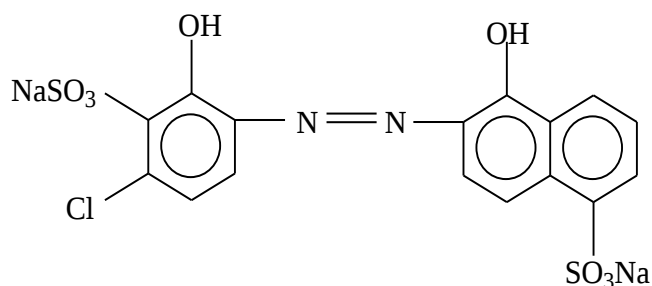
### II.2 Classification des colorants

Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes [41, 42].

- **Colorants à mordant**

Qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle «Colorants chromatables». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par

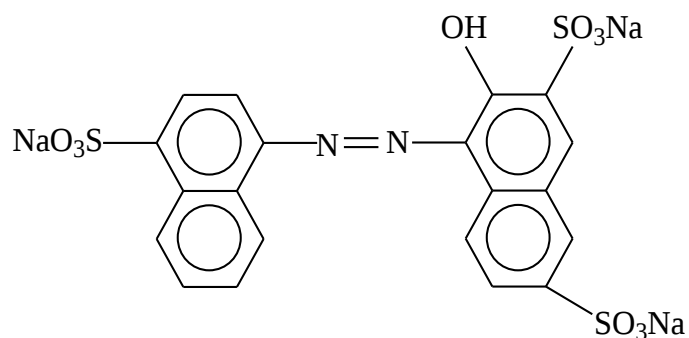
exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins. Un exemple de ce type de colorant est représenté en **Figure 5**.



**Figure 5:** Colorant C.I. mordant bleue 9

- **Les colorants acides**

Permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonâtes qui permettent leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. La **Figure 6** illustre un exemple de ce colorant.

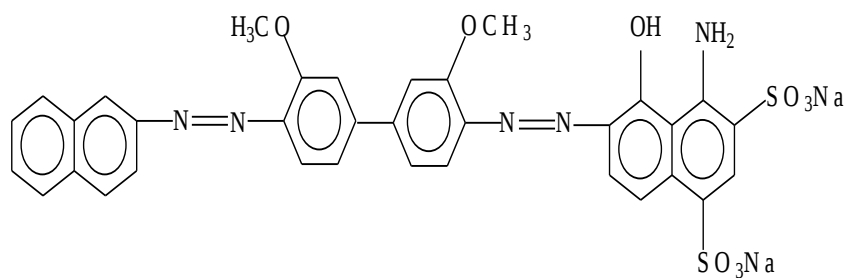


**Figure 6:** Colorant C.I. Acidred 27

- **Les colorants directs (ou substantifs)**

Sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi,

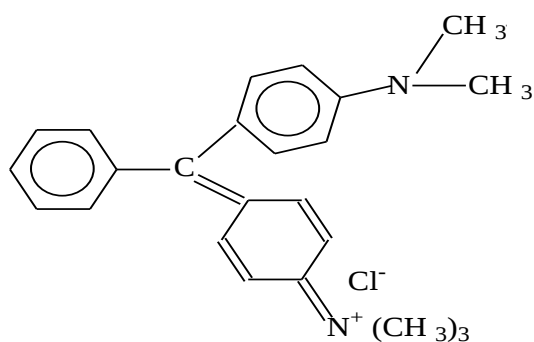
le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins, une faible solidité au mouillé. Un exemple de structure est donné en **Figure 7**.



**Figure 7:** Colorant CI direct Bleue 1

- **Les colorants cationiques (ou basiques)**

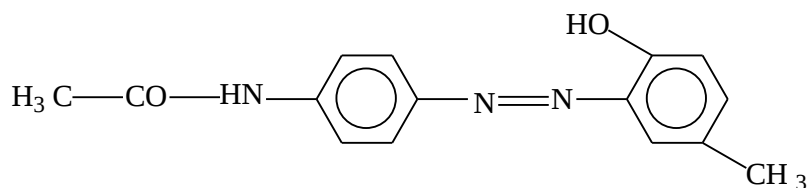
Sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière et de ce fait, ils ne peuvent pas être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple, les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. Un modèle de structure est représenté dans la **Figure 8**.



**Figure 8:** Colorant CI Basic green 4

- **Les colorants azoïques insolubles**

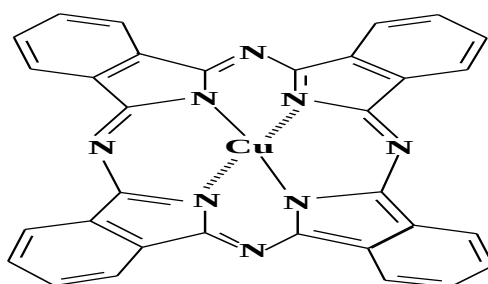
Sont générés à partir des réactions de diazotation copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes. Un exemple est représenté en **Figure 9**.



**Figure 9:** Colorant CI Disperse Yellow 3

- **Les colorants pigmentaires**

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques, Un exemple est représenté en **Figure 10**.

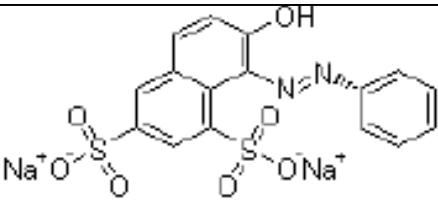


**Figure 10 :** phthalocyanine

### II.3 Présentation du colorant orange G :

L'orange G est un colorant appelé aussi l'orangé 10 ou sel disodique de l'acide 1.3 naphthalène disulfonique 7-hydroxy 8-phenylazo, acid fast orange EGG. Il appartient à la famille des azoïques, d'apparence, poudre orange foncée. Stable dans les conditions normales d'utilisation et de stockage, sa combustion peut produire de monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des oxydes de soufre et d'azote. C'est un composé très toxique, mutagène et cancérigène et produit beaucoup de maladies [43-47]. Les propriétés physicochimiques du colorant orange G sont présentées dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Propriétés physico-chimiques du colorant orange G.

| Nom usuel et commercial | Orange G                                                                           |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Structure               |  |
| Masse Molaire           | 452,38 g.mol <sup>-1</sup>                                                         |
| Formule chimique        | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S    |
| Solubilité dans l'eau   | 5g /100 mL (20°C)                                                                  |
| Caractère               | Acide                                                                              |
| Point de fusion (°C)    | 141                                                                                |
| $\lambda_{\max}$ (nm)   | 481                                                                                |
| Utilité                 | -textile<br>-colorant en bactériologie                                             |
| Volatilité              | Faible                                                                             |

#### II.4 Toxicité des colorants

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des Nitrates et des phosphates dans les milieux naturels. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxique pour la vie piscicole et altérer les productions d'eau potable.

Leur consommation par les plantes aquatique s'accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. [48] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle [49] Cette persistance est en étroite relation

avec leur réactivité chimique.

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [50]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [51].

### **III. APERÇU THEORIQUE SUR L'ADSORPTION**

#### **III.1 Généralité**

Une des techniques très fréquemment adoptés pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés leurs surfaces certaines polluantes telles que les métaux lourds. La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importants. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [52].

#### **III.2 Description du Phénomène d'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluides. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formants une véritable phase liquide, surtout dans les micropores [53].

#### **III.3 Type d'adsorption**

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [54].

##### **➤ Adsorption physique**

Elle est caractérisée par des faible forces d'interaction, la liaison adsorbat -adsorbant sont de type Van Der Waals ou pont hydrogène. La physisorption est un processus qui

ne requiert que les énergies de l'ordre 10 Kcal par mole, il est réversible et est favorisé par l'abaissement de température [55].

➤ **Adsorption chimique**

Ce type d'adsorption est caractérisé par des liaisons adsorbat-adsorbant de forte intensité. En effet, ce sont des liaisons de type covalent ou ionique semblables aux liaisons chimiques. L'énergie de processus est généralement comprise entre 10 et 100 Kcal par mole. Cette adsorption irréversible est favorisée par un accroissement de température. [56,57]

### III.4 Principaux facteurs influent sur l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, pour lesquels nous citons [58, 59,60]:

❖ **Adsorbant**

- La texture (surface spécifique et distribution des pores) qui dépend de la nature des matériaux utilisés pour la préparation de l'adsorbant et du mode d'activation.
- La nature des groupements fonctionnels de surface.

❖ **Adsorbat**

- Sa taille moléculaire ;
- Sa polarité ;
- Sa solubilité.

❖ **Conditions opératoires**

- pH;
- la concentration en adsorbat et en adsorbant;
- force ionique;
- température de la solution;
- temps de contact adsorbat-adsorbant;
- vitesse d'agitation.

### III.5 Isothermes d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre

adsorbat-adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Il s'agit de courbes qui représentent la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant et la concentration du soluté à l'équilibre du processus. La quantité de soluté adsorbée est calculée au moyen de l'équation suivante [61].

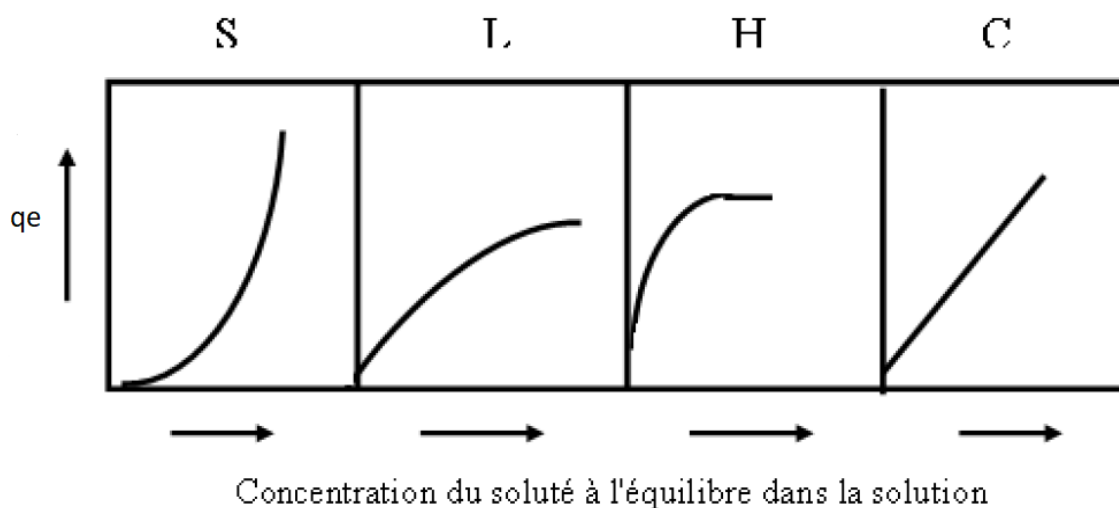
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Où

- $q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg /g ou mol/g);
- $C_0$  : concentration initial du soluté (mg /L ou mol/ L);
- $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption (mg /L ou mol/ L);
- $V$  : volume de la solution (L);
- $m$  : Masse de l'adsorbant(g).

### III.6 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La **Figure.11** illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure 11 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [62].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [62]:

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

➤ **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. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [63].

➤ **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [63].

➤ **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très

fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [63].

➤ **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [63].

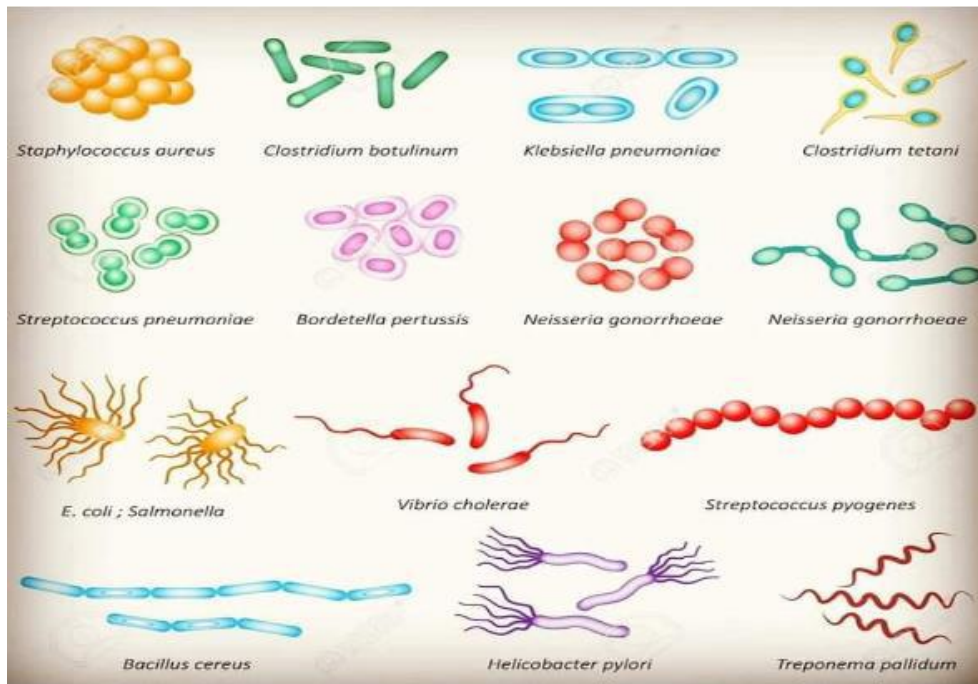
## **IV. ACTIVITE ANTIBACTERIENNE**

### **IV.1 Introduction**

Les argiles représentent des caractéristiques structurales utiles aux applications biologiques, pharmaceutiques, cosmétiques et médicales [64]. Les minéraux d'argileux modifiés sont souvent utilisés comme vecteurs de médicaments, de protéines et, en générale, de substances actifs [65, 66, 67,68]. La possibilité d'incorporer des composés organiques ou inorganiques antibactériens à la structure en feuillets telles que les argiles soient des matériaux souhaités en médecine. L'intercalation de composés organiques dans des argiles inorganiques en couches fournit une voie utile et appropriée pour préparer des matériaux hybrides qui contiennent des propriétés à la fois inorganique et comme invité organique dans un matériau unique.

### **IV.2 Définition des bactéries**

Les bactéries typiques sont des organismes unicellulaires procaryotes, Elles n'ont pas de noyau et leur génome est le plus petit des cellules vivantes. La taille d'une bactérie varie entre 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Le poids d'une bactérie est d'environ 10-12  $\mu\text{g}$ . Elle contient 70% d'eau. Rapporté au poids sec, une bactérie est constituée de protéines (55%), de lipides (10%), de lipopolysaccharides (3%), de peptidoglycane (3%), de ribosomes (40%), d'ARN (20%) et d'ADN (3%).

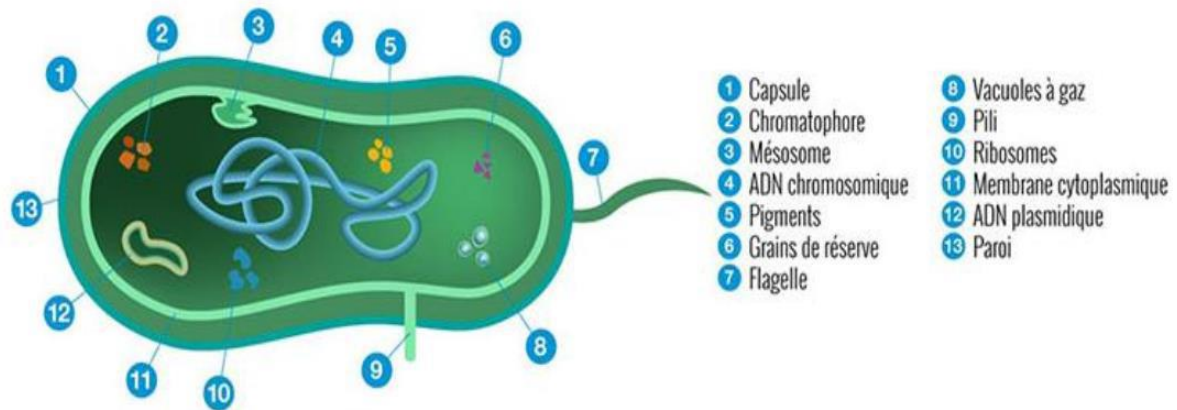


**Figure.12:** Exemples de bactéries couramment rencontrées dans la nature [69].

#### IV.3 Structure d'une cellule bactérienne

La cellule procaryote est constituée par :

- Une membrane plasmique: composée de lipides et de protéines et pauvre en glucides. Cette membrane est dépourvue de cholestérol.
- Un cytoplasme homogène, limité par une membrane plasmique, qui renferme des ARN solubles (ARN messager et ARN de transfert), et ARN ribosomal.
- Un nucléoïde: équivalent du noyau, occupe le centre du cytoplasme et est formé d'une seule molécule d'ADN circulaire d'une longueur de 1mm représentant le chromosome bactérien. Il n'est pas entouré d'une enveloppe qui le sépare du cytoplasme. L'ADN code pour 5000 protéines différentes.
- Des plasmides: ce sont des fragments d'ADN extra chromosomiques circulaires et localisés dans le cytoplasme.
- Des ribosomes: visibles dans le cytoplasme, le plus souvent groupés en polyribosomes.
- Un mésosome: il s'agit d'une invagination de la membrane plasmique, sur laquelle se fixe l'ADN bactérien. Il contient les enzymes de la chaîne respiratoire, et assure donc la fonction des mitochondries.
- La paroi bactérienne: C'est une enveloppe rigide assurant l'intégrité de la bactérie, donc responsable de la forme des cellules. Elle mesure 8 à 30µm d'épaisseur.



*Figure 13: Morphologie des bactéries[70].*

#### IV.4 Les différents types de bactéries

Il existe deux grandes classes de bactéries:

Les bactéries à Gram positif et les bactéries à Gram négatif. La différence réside essentiellement dans la structure de la paroi cellulaire [71].

##### IV.4.1 Bactéries à Gram positif

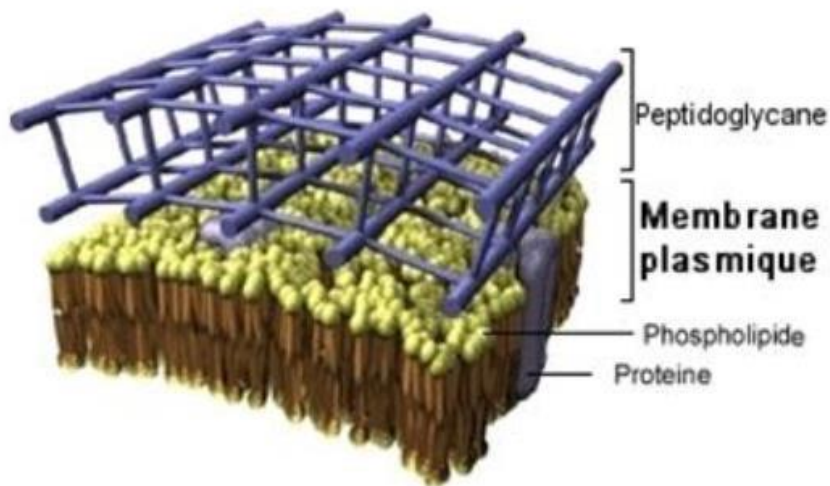
Les bactéries à Gram + ont une structure unimembranée qui est organisée en trois grandes parties: (de l'extérieur vers l'intérieur) :

- La couche de peptidoglycane composant la paroi cellulaire.
- L'espace périplasmique.
- La membrane plasmique.

La couche de peptidoglycane est très épaisse. L'espace périplasmique est beaucoup plus étroit que chez les Gram- et c'est un espace de stockage d'enzymes, de nutriments, de protéines, d'ions...

Cet espace a beaucoup d'autres fonctions, notamment dans certaines étapes de la synthèse de protéine et dans le métabolisme. Cette espace se situe entre la couche de peptidoglycane et la membrane plasmique.

Les bactéries à Gram positif se cultivent, pour la plupart, facilement dans les milieux de base; on dit que ce sont des germes non exigeants. La plupart des coques, les bactéries de formes rondes, sont des Gram+, et de nombreux bacilles, bactéries de formes allongées en bâtonnets, sont aussi des Gram positif [72].



*Figure 14: Paroi bactéries à Gram positif [73].*

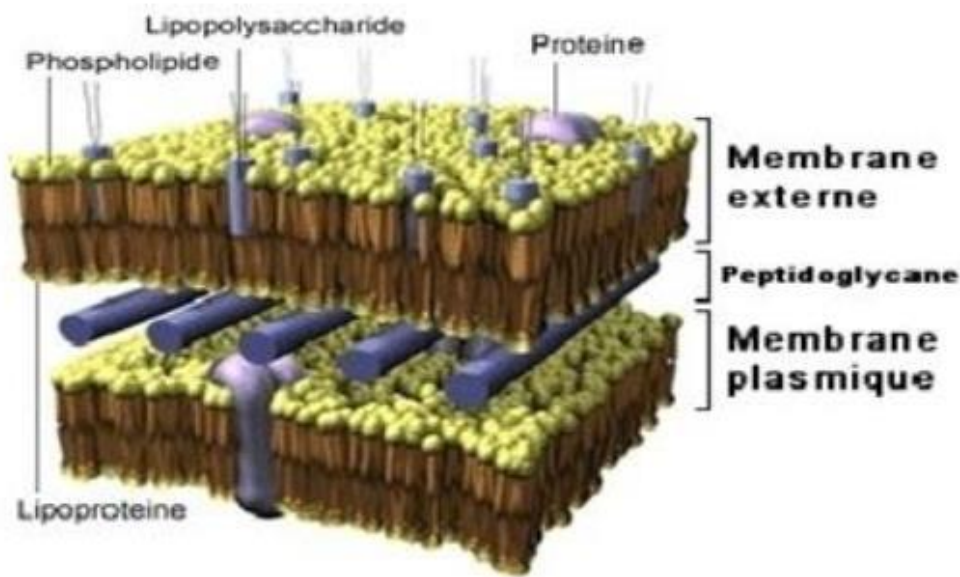
#### IV.4.2 Bactéries à Gram négatif

Les bacilles à Gram négatif ont manifesté vis-à-vis des antibiotiques un pouvoir d'adaptation de plus en plus grand qui a abouti à des problèmes thérapeutiques encore aigus.

Les bactéries à Gram négatif ont une structure biomembrane qui est organisée en trois grandes parties [74]:

- La membrane externe.
- L'espace périplasmique (comportant notamment la paroi avec le peptidoglycane).
- La membrane plasmique qui est presque pareil que la membrane externe

Les bacilles à gram négatif hôtes naturels de l'intestin et de l'environnement sont responsables d'infections urinaires.



*Figure 15: Paroi des bactéries à Gram négatif [75]*

#### IV.5 Croissance des bactéries

La bactérie se multiplie par fission binaire: la bactérie grandit puis se divise en deux cellules filles séparées par un septum de division formé par la paroi cellulaire. Durant la division, l'ADN se duplique ainsi que les autres constituants.

Pour leurs synthèses cellulaires, les bactéries ont besoin de différentes sources d'énergies, de carbone, d'azote, de soufre et d'autres besoins inorganiques.

Les bactéries peuvent être cultivées en milieux liquides ou solides. Plusieurs conditions physico-chimiques affectent leurs croissances telles que le pH, la température et l'effet de l'oxygène (Les bactéries aérobies strictes ne se développent qu'en présence d'air. Leur source principale d'énergie est la respiration. Les bactéries microaérophiles se développent mieux ou exclusivement lorsque la pression partielle d'oxygène est inférieure à celle de l'air. Les bactéries aéro-anaérobies facultatives se développent avec ou sans air. C'est le cas de la majorité des bactéries rencontrées en pathologie médicale. Les bactéries anaérobies strictes ne se développent qu'en absence totale ou presque d'oxygène qui est le plus souvent toxique).

#### IV.6 Infections bactériennes

Sur les infections bactériennes en général, il faut savoir que :

- Il y a deux catégories distinctes de maladies : l'infection (ou invasion): Une maladie infectieuse résulte partiellement de la multiplication bactérienne qui provoque souvent des altérations tissulaires. Et l'intoxication: Résulte de l'entrée d'une toxine spécifique dans le corps de l'hôte.
- Le pouvoir pathogène conditionne le type de maladie et va dépendre de l'espèce bactérienne responsable de l'infection.
- La virulence est une notion quantitative alors que le pouvoir pathogène est une notion qualitative. Ainsi pour un même pouvoir pathogène, on peut avoir des souches plus ou moins virulentes.
- Un agent pathogène primaire est un agent causant une maladie chez un hôte sain par interaction directe. Au contraire un agent opportuniste est un organisme soit normalement libre, soit faisant partie de la microflore normale de l'hôte mais qui peut devenir pathogène dans certaines circonstances.
- La relation parasite-hôte dépend de 3 facteurs : le nombre de parasites, leurs degrés de virulence et la défense de l'hôte qui détermine sa résistance.
- Le terme virulence fait référence à l'intensité du pouvoir pathogène qui est déterminé par 3 caractéristiques : les pouvoirs invasifs, infectieux et toxinogènes. Le pouvoir invasif est la capacité de l'organisme à se répandre dans les tissus adjacents. Le pouvoir infectieux est la capacité qu'a l'organisme d'établir un foyer d'infection. Le pouvoir toxinogène est la capacité du germe à produire des toxines.
- La maladie peut résulter parfois des réactions immunitaires exagérées de l'hôte vis-à-vis un agent pathogène et non à cause des toxines.

#### **IV.7 L'effet antibactérien [76]**

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles.

Le reflet des interactions matériaux antibactériens –bactéries, nous permettra de définir les concentrations d'agents antibactériens nécessaires pour inhiber le développement d'une population bactérienne donnée ainsi que les facteurs qui peuvent influencer sur l'action des matériaux antibactériens.

L'effet antibactérien agit:

- Soit par ralentissement du temps de multiplication de la bactérie.
- Soit le résultat d'un équilibre entre la croissance bactérienne et l'effet antibactérien.

L'effet antibactérien varie en fonction de quatre facteurs :

- Le temps de contact agent bactérien-bactérie.
- La concentration de l'agent antibactérien.
- Les conditions physico-chimiques du milieu (pH, température...).
- Le nombre et l'état des bactéries.

#### **IV.8 Halo test**

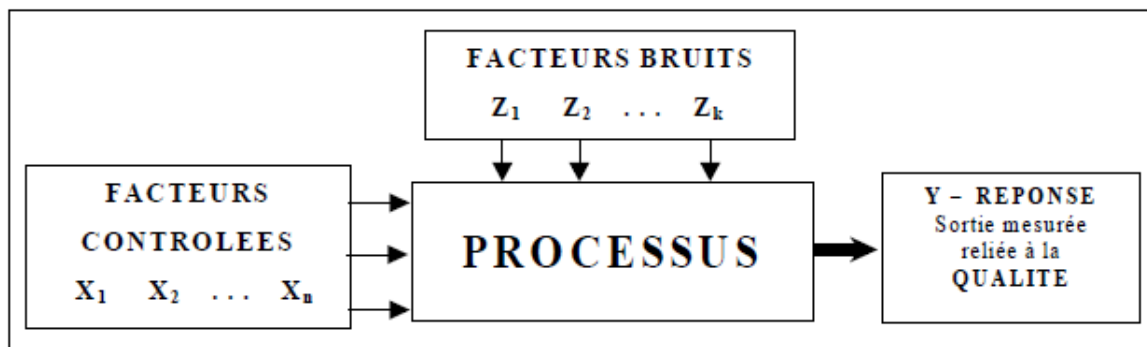
Le test biologique nommé Halo est l'une des techniques les plus utilisées pour tester l'activité anti bactérienne ou la croissance bactérienne. En effet, les zones d'inhibition apparaissent comme des halos clairs autour des disques et signifient que la croissance des bactéries a été inhibée dans ces régions. Tandis que les sombres autour des disques ou zones de stimulation signifient que la croissance de la bactérie dans ces régions a été stimulée.

## V. INITIATION SUR LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

### V.1 Généralités

La méthodologie des plans d'expériences (MPE) est une méthode qui a été initiée dans les années 20 par Sir R. A. Fisher (statisticien anglais - 1925). Les premiers utilisateurs de cette méthode furent les agronomes qui ont vite compris l'intérêt des plans d'expériences. Vers les années soixante, grâce aux travaux de Taguchi, les plans d'expériences sont utilisés au Japon dans l'industrie pour améliorer la variabilité des procédés. Après le Japon les plans d'expériences sont utilisés aux États Unis dans les années 80 et en Europe dans les années 90.

La MPE peut s'appliquer à tous les phénomènes type boîte noire (Figure 16) où l'on cherche à optimiser les données de sortie (les réponses) en réglant les données d'entrée (les facteurs). Les données d'entrée sont connues dans la littérature comme étant des facteurs qui peuvent être contrôlés, mais il existe parfois des facteurs qui ne peuvent pas l'être, par conséquent ils ont reçu l'appellation de facteurs bruits.



**Fig. 16** – La boîte noire du processus

Dans toutes les disciplines, il est fréquent de souhaiter étudier un phénomène dépendant de différents paramètres. La méthode intuitive n'est pas toujours la meilleure. Elle consiste généralement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile. Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter cette technique pour chaque paramètre. Par exemple, si l'on souhaite étudier 7 paramètres à 4 niveaux il faut donc réaliser 16384 ( $4^7$ ) expériences. Ce nombre d'expériences représente un travail gigantesque et souvent irréalisable. Pour résoudre ce problème, Il faut donc réduire le nombre d'expériences à effectuer sans pour autant perdre sur

la qualité des résultats recherchés. L'utilisation d'un plan d'expériences donne alors une stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation.

Les objectifs des plans d'expériences sont de:

- diminuer le nombre d'essais (ou de calculs),
- connaître les effets des paramètres,
- déduire les paramètres influents,
- évaluer les interactions entre paramètres,
- avoir une meilleure précision sur les résultats,
- établir une modélisation mathématique de la réponse.

Le terme plan d'expériences vient de l'anglais Design of Experiments qui se traduit par planification des expériences. En fait la méthode englobe aussi bien la définition de la séquence d'essais à réaliser pour étudier un problème donné que l'analyse statistique des résultats de ces essais.

## **V.2 Expérimentations**

Une expérimentation est une évaluation ou une série d'évaluations permettant d'explorer, de définir et de construire des données (résultats d'essais) pour modéliser ou prévoir le comportement d'un système ou d'un procédé [77]. Classiquement, les expériences dans la MPE sont des expériences réelles pour lesquelles la modification des conditions expérimentales correspond à des variations plus ou moins importantes sur la réponse à étudier. Les réponses expérimentales sont soumises à des erreurs expérimentales et aux erreurs de mesure. Les simulations numériques permettent de modéliser des phénomènes complexes, de mieux les comprendre et de procéder à des expérimentations par voie numérique en modifiant certains de leurs paramètres. Cette technique met en œuvre des modèles théoriques qui sont les clones de phénomènes réels, souvent très difficiles à modéliser. Si leur utilisation est généralement plus économique et plus souple que les expériences réelles, des validations expérimentales sont toujours nécessaires pour garantir leur pertinence.

## **V.3 Terminologies**

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée  $y$ , porte le nom de *réponse*. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées *facteurs*. On parle donc

des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes *facteur* et *réponse* sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences.

### V.3.1 Facteurs

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Généralement, on prend en compte les facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que l'on contrôle. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) [78].

### V.3.2 Réponses

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales [79].

### V.3.3 Domaine expérimental et domaine d'étude

Dans la pratique, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone particulière de l'espace expérimental est le domaine d'étude. Pour fixer les idées, on prend l'exemple de deux facteurs  $x$  et  $y$  à deux niveaux (+1) et (-1) (Figure 17). Ce domaine est défini par les niveaux hauts et les niveaux bas de tous les facteurs et éventuellement par des contraintes entre les facteurs.

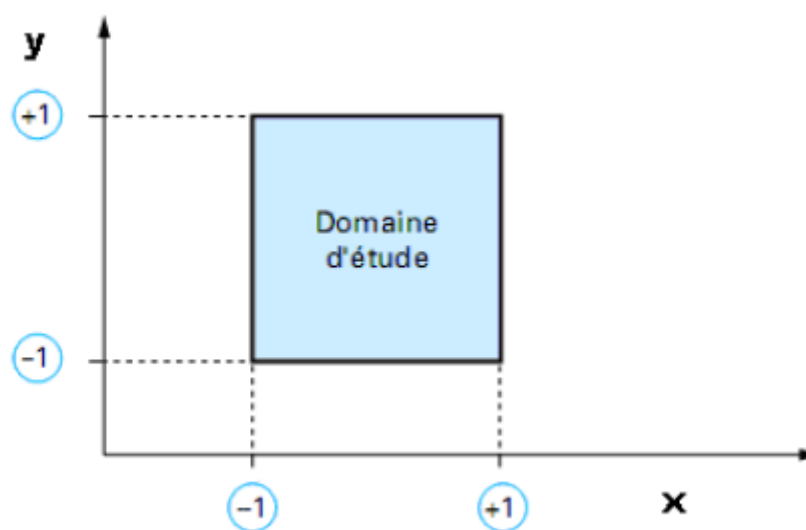


Figure 17: Domaine d'étude

**V.3.4 Matrice d'expérience**

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de  $n$  lignes correspondant aux  $n$  expériences à réaliser et de  $k$  colonnes, correspondant aux  $k$  variables étudiées. L'élément  $X_{ij}$  de la matrice ainsi formée correspond à la valeur des niveaux que prend la  $j^{\text{ième}}$  variable à la  $i^{\text{ième}}$  expérience [78].

**V.3.5 Modèle mathématique**

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produit par le changement d'un ou plusieurs facteurs. Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences [80].

**V.4 Différents types des plans d'expériences**

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences, plans de mélange, plans de criblage et plans de modélisation ou surfaces de réponses [81,82].

**V.4.1 Plans de mélanges**

Les plans de mélange sont des plans particuliers adaptés à l'étude des facteurs dépendants. Ils sont principalement utilisés pour l'étude de l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée.

**V.4.2 Plans de criblage**

L'objectif de ces plans est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Aucune relation précise entre les variations des facteurs et celle de la réponse n'est établie. Parmi les plans proposés: plans factoriels complets à deux niveaux, plans factoriels fractionnaires et plans de Plackett-Burman.

Les plans factoriels complets ont des avantages :

- Comme chaque facteur ne prend que deux niveaux les essais sont faciles à contrôler et les risques d'erreurs sont minimisés.
- Les plans factoriels complets sont des plans d'expériences optimaux qui étudient toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs traités et qui nous garantissent les meilleurs résultats.

Le seul inconvénient de ces plans est qu'ils obligent à faire beaucoup d'essais. Par exemple, pour étudier simplement sept facteurs il faut réaliser 128 expériences. Cependant, de nombreuses interactions sont nulles et certains facteurs sont sans influence. C'est pourquoi les plans factoriels fractionnaires ont été développés.

Les plans fractionnaires ont été conçus pour remédier à l'inflation rapide du nombre d'essais dans les plans complets.

L'objectif des plans fractionnaires va consister à réduire le nombre d'expériences à réaliser par rapport au nombre maximum donné par le plan complet.

On parlera de plan  $2^{k-p}$  ( $p$  entier) pour indiquer un plan fractionnaire issu du plan complet  $2^k$  avec  $k$  facteurs à 2 niveaux. Par exemple le plan  $2^{4-1}$  est un plan fractionnaire permettant l'étude de 4 facteurs en utilisant la matrice des effets du plan complet  $2^3$  :  $2^3$  expériences sont à réaliser au lieu des  $2^4$  expériences du plan complet. Le nombre d'expériences est divisé par 2, il correspond à la réalisation d'un demi plan complet  $2^4$ .

#### V.4.3 Plan de modélisation

L'intérêt de ces plans est de faciliter le développement séquentiel d'une étude.

On peut commencer par un plan factoriel et poursuivre l'expérimentation par un plan étoile.

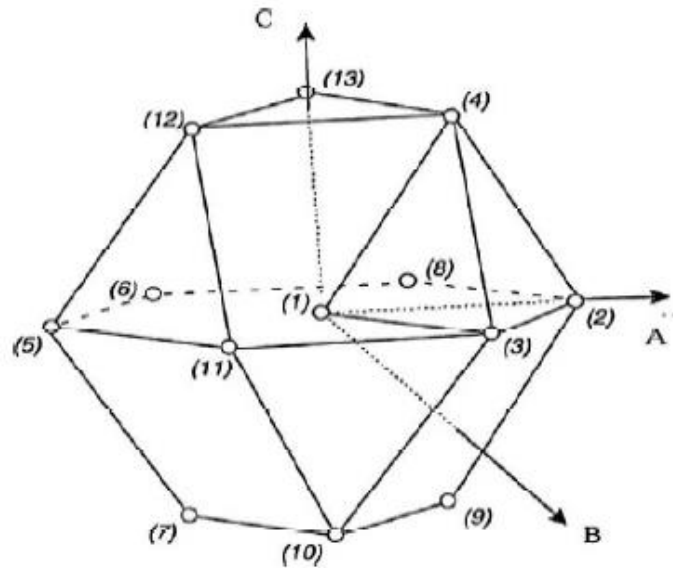
On aboutit alors à un plan composite interprétable à l'aide d'un modèle du deuxième degré [83].

Il existe plusieurs types de plans du second degré, les plus employés sont :

- Les plans de Doehlert
- les plans composites centrés
- Les plans de Box-Behnken

- **Les plans de Doehlert**

Les points d'expériences des plans proposés par David H. Doehlert [84,85] en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental. Pour deux facteurs, les points expérimentaux sont situés aux sommets d'un hexagone régulier et il y a un point au centre (**figure 18**). Ayant sept points expérimentaux, ce plan permet de calculer au moins sept inconnus, donc sept coefficients.



*Figure 18 : Plan de Doehlert pour 3 facteurs*

- **Les plans composites centrés**

Les plans composites présentent trois parties:

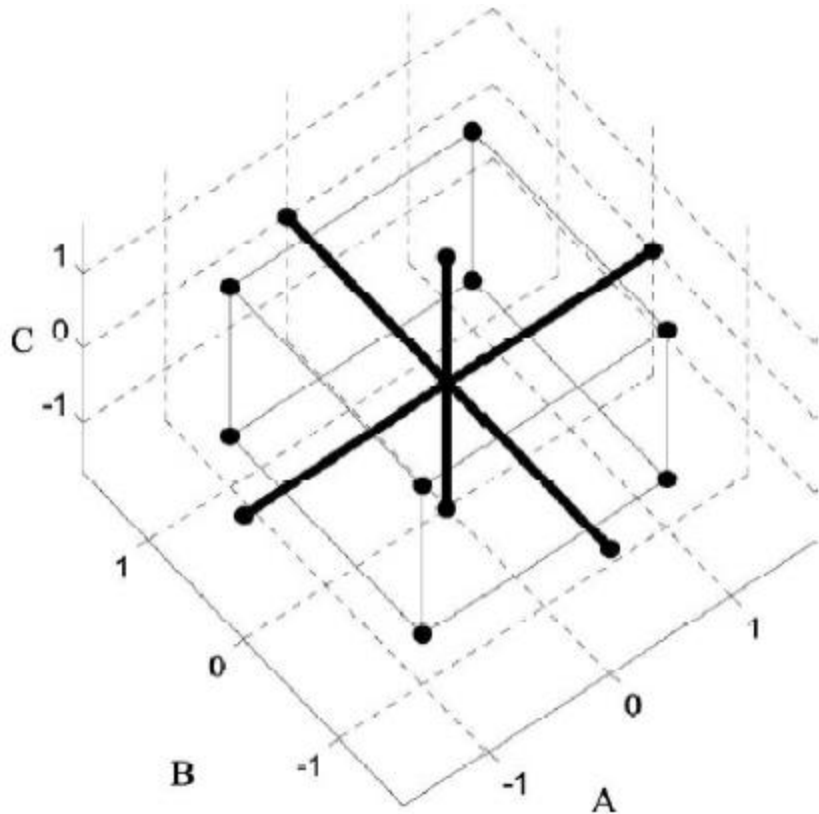
- Les deux niveaux  $(-1, +1)$  du plan factoriel complet,  $2^f$  expériences ( $f$ , nombre de facteurs).
- Les deux niveaux  $(-\alpha, +\alpha)$  du plan étoile,  $2^f$  expériences.
- Le point au centre du domaine d'étude.

Le nombre total de  $N$  essais à réaliser pour  $f$  facteur est donné par la relation suivante :

$$N = 2^f + 2^f + 1 = 2^{f+1} + 1$$

La valeur de  $\alpha$  doit être égale à :  $\alpha = (2)^{1/f}$ .

Ces plans présentent l'avantage de se prêter au déroulement séquentiel d'une étude et d'exiger un nombre d'expériences relativement peu élevé [86]. Le plan composite pour 3 facteurs possède 15 expériences. Le lieu géométrique des points expérimentaux est représenté sur la (figure 19).



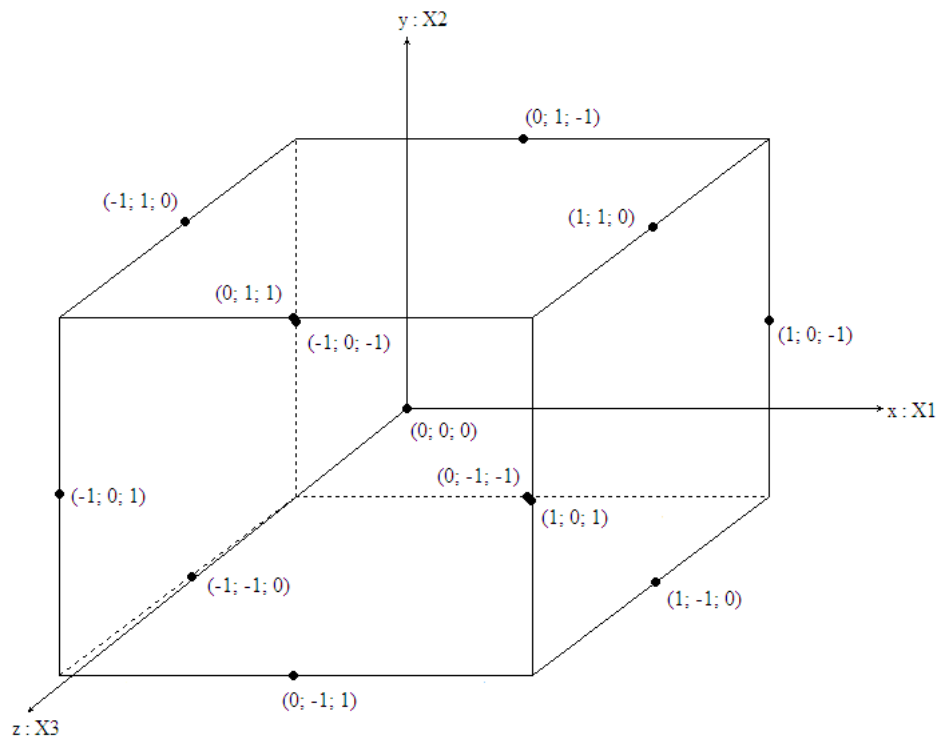
**Figure 19 :** Lieu géométrique des points expérimentaux d'un plan composite centré à 3 Facteurs.

- **Les plans de Box-Behnken**

Les plans de Box-Behnken (BBD) sont de mise en œuvre aisée car tous les facteurs ne prennent que trois niveaux : - 1, 0 et + 1, en variables codées [87].

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (**Figure 20**).

Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. La matrice du tableau 1 indique ces douze essais accompagnés d'un seul point central. Dans la pratique on réalise souvent 3 ou 4 points au centre.



**Figure 20 :** Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation correspondant à un plan Box-Behnken ( $k=3$ )

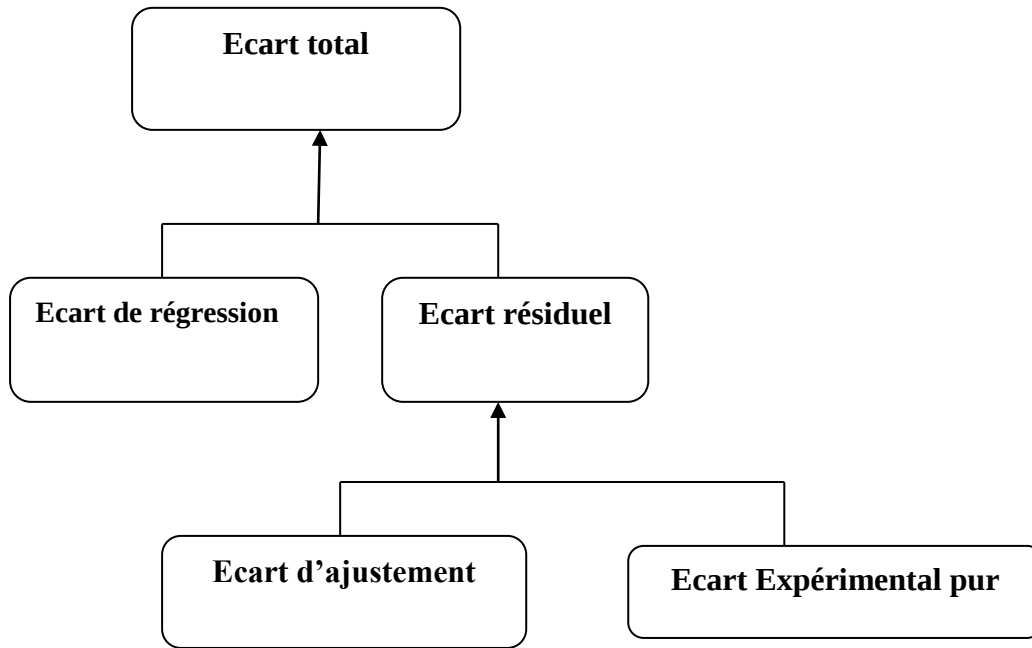
La matrice de Box-Behnken minimise donc les combinaisons situées dans les extrémités du domaine de variation des facteurs où l'on observe en général une réponse non satisfaisante (réponse élevée ou faible). Ceci peut être avantageux lorsque les points situés sur les coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont chères ou impossible de tester en raison des contraintes physiques du processus [88-90].

Le plan de BB connaît de nombreuses applications dans plusieurs domaines scientifiques.

Il a été utilisé, dans plusieurs branches de la chimie (chimie analytique, spectrophotométrie, chromatographie etc...) dans le but d'optimiser plusieurs processus chimique et physique [91, 92]. En microbiologie [93] et en phytopathologie [94], le plan de BB est utilisé pour évaluer l'influence des facteurs environnementaux sur la croissance des micro-organismes agroalimentaires.

### V.5 Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures  $y_i$  du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures. Cet écart se décompose en différentes composantes comme l'illustre la (figure 21).



**Figure 21 : Différents écarts**

L'ensemble de l'analyse de la variance et les différentes relations utilisées sont donnés dans le tableau 3 où  $y_i$  est la valeur de la  $i^{\text{ème}}$  réponse,  $\bar{Y}$  la moyenne des réponses du plan,  $\eta_i$  la réponse prédite d'après le modèle mathématique pour la  $i^{\text{ème}}$  expérience,  $y_i^0$  une mesure au centre du domaine,  $\bar{Y}^0$  la moyenne de l'ensemble des expériences au centre du domaine et  $n_0$  le nombre d'expériences répétées au centre du domaine d'étude. **(tableau 2)**

**Tableau 2:** Analyse ANOVA sur l'ajustement du modèle.

|                        | Somme des carrés (notée SS)                                         | Degré de liberté (noté $\nu$ )                           | Variance (%) notée (V)                                      |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Ecart total            | $SS_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2$                  | $\nu_{\text{tot}} = n-1$                                 | $V_{\text{tot}} = \frac{SS_{\text{tot}}}{\nu_{\text{tot}}}$ |
| Ecart résiduel         | $SS_{\text{res}} = \sum_{i=1}^n (n_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2$ | $\nu_{\text{res}} = n - \nu_{\text{modèle}}$             | $V_{\text{res}} = \frac{SS_{\text{res}}}{\nu_{\text{res}}}$ |
| Ecart de régression    | $SS_{\text{reg}} = SS_{\text{tot}} - SS_{\text{res}}$               | $\nu_{\text{reg}} = p-1$                                 | $V_{\text{reg}} = \frac{SS_{\text{reg}}}{\nu_{\text{reg}}}$ |
| Ecart expérimental pur | $SS_{\text{exp}} = \sum_{i=1}^{n_i} (y_i^0 - \bar{Y}^0)^2$          | $\nu_{\text{exp}} = n - 1$                               | $V_{\text{exp}} = \frac{SS_{\text{exp}}}{\nu_{\text{exp}}}$ |
| Ecart d'ajustement     | $SS_{\text{aju}} = SS_{\text{res}} - SS_{\text{exp}}$               | $\nu_{\text{aju}} = \nu_{\text{res}} - \nu_{\text{exp}}$ | $V_{\text{aju}} = \frac{SS_{\text{aju}}}{\nu_{\text{aju}}}$ |

## VII.2 Probabilité P

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0,05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0,01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif.

### VII.3 Coefficients de détermination ( $R^2$ , $R^2_{\text{ajusté}}$ )

• On définit le coefficient de détermination  $R^2$  comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Ce coefficient est donné par la relation ci dessous:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2} \quad (2)$$

Le  $R^2$  est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

• On définit de la même façon le coefficient de détermination ajusté  $R^2_{\text{aju}}$  comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul, relativement aux degrés de liberté correspondants. L'expression de  $R^2_{\text{aju}}$  est donnée par :

$$R^2_{\text{aju}} = 1 - \frac{\frac{\sum_{i=1}^n (n_i - y_i)^2}{n - V \text{ modé}}}{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

Du fait de la prise en compte des degrés de liberté, on a toujours  $R^2_{\text{aju}} \leq R^2$ .

Les travaux présentés dans cette partie du présent mémoire concernent l'examen du potentiel des matériaux de type Zn Fe Al-HDLs, préalablement synthétisée au laboratoire, dans l'élimination du colorant et l'activité antibactérienne.

L'expérience a été optimisée par une méthodologie des plans d'expérience utilisant la conception de Box-Behnken (BBD) avec trois différents facteurs indépendants (pH, la fraction du fer (%  $\text{Fe}^{3+}$ ) et le traitement hydrothermal (TH)). L'efficacité des conditions de préparation a été évaluée en fonction des zones d'inhibitions des matériaux contre deux types de bactéries (*S. aureus*, et *E. coli*), ainsi que les performances de traitement en termes d'élimination de la couleur (Orangé G).

## I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

### I.1 Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le **Tableau 03**.

*Tableau 03: Récapitulatif des réactifs utilisés*

| Réactifs                       | Formule brute                                        | Fournisseur      | Pureté (%) |
|--------------------------------|------------------------------------------------------|------------------|------------|
| <b>Nitrate de Zinc Hydraté</b> | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | BIOCHEM          | 98         |
| <b>Nitrate d'aluminium</b>     | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Riedel _ de Hean | 98         |
| <b>Nitrate de Fer (III)</b>    | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                           | Riedel _ de Hean | 98         |
| <b>Hydroxyde de sodium</b>     | $\text{NaOH}$                                        | Riedel-de Hean   | 97         |
| <b>carbonate de sodium</b>     | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                             | BIOCHEM          | 99.5       |

### I.2 Appareils et instruments utilisés

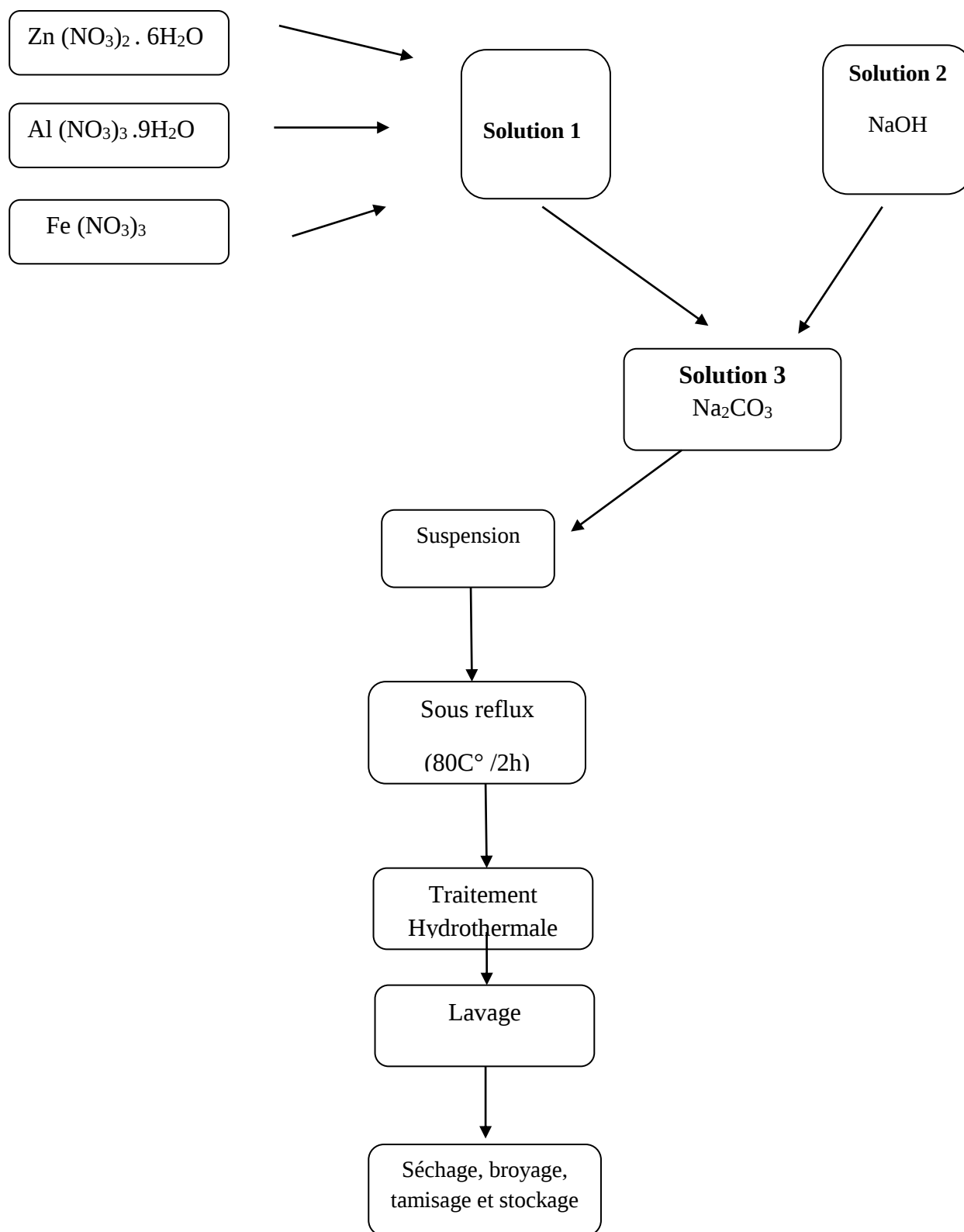
- Spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 »,
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type ARE (Heating Magnetique stirrer),
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT,
- pH-mètre Type HANNA HI 83141,
- Centrifugeuse type Hettich Zentrifugen EBA 20,
- Etuve de type memmert.

## II. SYNTHÈSE ET METHODOLOGIE D'OPTIMISATION DES MATERIAUX HDLS

### II.1 Synthèse des matériaux Zn Fe Al –CO<sub>3</sub>

Les matériaux HDLs de type Zn Fe Al –CO<sub>3</sub> ont été préparés par la méthode de co-précipitation à pH variable (8, 9,5 ou 11). Les solutions suivantes ont été mélangées dans un ballon tricol: (1) une solution de 100 mL qui contient Zn<sup>2+</sup> ([Zn<sup>2+</sup>] = 0,666 M) et un mélange de Al<sup>3+</sup> et Fe<sup>3+</sup> ([Al<sup>3+</sup>] + [Fe<sup>3+</sup>] = 0,333 M). Le pourcentage de Fe<sup>3+</sup> dans le mélange est 0, 50 ou 100% de telle façon que le rapport molaire de M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> égale à 2. (2) une solution basique de NaOH (2M, 100 mL) et (3) une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,5 M, 100 mL). L'addition se fait goutte à goutte sous une agitation vigoureuse pendant 30 min à température ambiante. Le mélange est ensuite maintenu sous une agitation douce à 80 °C durant 2 heures sous reflux. Enfin, les matériaux sont soumis à un traitement hydrothermal à 100°C pendant différents durés (0, 12 ou 24h). Après la phase du mûrissement (cristallisation), le produit est récupéré après plusieurs cycles de lavage/centrifugation avec de l'eau distillée pour éliminer les ions chlorures.

L'organigramme ci-dessous (Figure 22) résume les opérations effectuées pour la réalisation de la synthèse des matériaux HDLs. Le montage de la synthèse est présenté dans la figure 23.



**Figure 22:** Schéma simplifié représente l'organigramme pour la préparation des différents échantillons HDL



*Figure 23 : Photo du montage de synthèse*

## II.2 Préparation des plans d'expérience

### II.2.1 Objectifs

Les conditions de préparation ont été optimisées grâce à la conception de Box-Behnken pour maximiser les qualités des matériaux HDLs vis-à-vis l'activité antibactérienne et les performances de traitement en terme de couleur.

### II.2.2 Détermination des facteurs et du domaine d'étude

Dans ce travail, les paramètres de préparation suivants ont été étudiés : (X1) pH, (X2) la fraction du  $\text{Fe}^{3+}$  dans le mélange ( $\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ ) et le traitement hydrothermale (X3). Les niveaux bas, moyen et haut de chaque variable sont désignés par -1, 0, +1. Ces trois variables ainsi que leurs plages respectives ont été choisis sur la base de la littérature et du soutien de nos expériences d'étude préliminaire. Le nombre d'expériences (N) requis pour la matrice du BBD est défini comme:

$$N = 2k(k-1) + C_0 \quad (4)$$

où k est le nombre de paramètres et  $C_0$  est le nombre de point central [95] .

Avec trois facteurs, le modèle BBD par défaut se compose de 12 plans factoriels et 3 répétitions au point central.

Le point central a été utilisé pour déterminer l'erreur expérimentale et la reproductibilité des données. Par conséquent, le nombre total de tests requis pour les trois variables indépendantes est de  $2(3) (3-1) + 3 = 15$  expériences.

Ces facteurs ainsi que leurs valeurs sont résumé dans le **tableau 4**.

**Tableau 4 :** Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation

| Paramètres         | Code | Niveaux |     |     |
|--------------------|------|---------|-----|-----|
|                    |      | -1      | 0   | +1  |
| Ph                 | X1   | 8       | 9,5 | 11  |
| % Fe <sup>3+</sup> | X2   | 0       | 50  | 100 |
| HT (h)             | X3   | 0       | 12  | 24  |

### II.2.3 Réponses

Le rendement d'élimination du colorant (R) et le diamètre de la zone d'inhibition (D) ont été choisis comme réponses à modéliser.

Un modèle polynomial de second ordre a été adapté aux résultats expérimentaux pour obtenir la relation mathématique entre les paramètres indépendants et la réponse dépendante. La relation entre la réponse et les paramètres a été formulée comme suit:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (5)$$

Où Y est la réponse prédite,  $\beta_0$  est une constante,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  et  $\beta_{ij}$  sont des coefficients estimés de régression, ils représentent linéaires, quadratiques et des produits croisés des variables sur la réponse.

Les coefficients qui figurent dans cette équation sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

### II.2.4 Analyse statistique

Le logiciel Statgraphics centurion XVI.I a été utilisé pour générer les plans expérimentaux, les analyses statistiques et les modèles de régression. L'adéquation des modèles développés a été testée par le coefficient de détermination ( $R^2$ ) et sa signification statistique a été vérifiée par un test F de Fisher. Le niveau de signification a été donné comme valeurs de la probabilité (Valeur-P) < 0,05.

## II.3 Applications

Les quinze (15) matériaux HDL synthétisés ont été testés pour deux différentes applications.

### II.3.1 Application environnementale : Adsorption du colorant

#### II.3.1.1 Etude d'adsorption en système batch

L'étude d'adsorption en mode batch est réalisée dans une série de béchers de 150 mL numéroté de 1 à 15 dans lesquels est introduit un volume de 25 mL d'une solution de colorant anionique «Orangé G» de concentration initiale 50 mg/L (pHi = 6,31), et une masse de 0,025g d'un matériau HDL. Chaque mélange est soumis à une agitation magnétique (500 tr/min) pendant une heure à une température de 25 °C. La séparation des deux phases se fait par centrifugation pendant 6 min à 6000 tr/min. La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

Le rendement d'élimination du polluant dans la solution aqueuse a été calculé en utilisant l'Eq. (6) comme suit :

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) 100 \quad (6)$$

Où  $C_0$  et  $C_e$  : sont respectivement les concentrations initiale et finale du colorant (mg/L).

#### II.3.1.2 Procédure de dosage

- **Détermination de  $\lambda_{\max}$**

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant Orange G, on a d'abord déterminé ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale.

Une concentration de 50 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de Orange G à (1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale du colorant.

- **Etablissement de la courbe d'étalonnage**

- On prépare une solution mère du colorant à 100 mg/L dans l'eau.
- On fait la série de dilutions suivantes : 2, 4, 10, 20 et 50 mg/L.
- On mesure les absorbances (A) par spectrophotométrie d'absorption à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ).

### II.3.2 Application anti bactérienne

L'activité antibactérienne des différentes formulations des matériaux HDL est évaluée sur deux souches bactériennes pathogènes. *S. aureus* et *E. coli* par la méthode de diffusion en milieu gélosé telle que décrite par Heatley (1966). A partir de colonies jeunes de 18 à 24 h, une suspension bactérienne est réalisée dans l'eau distillée stérile pour chaque souche. La turbidité de cette suspension est ajustée à 0,5 McFarland puis diluée au 1/100. On obtient alors un inoculum estimé à  $10^6$  unités formant colonie par millilitre (ufc/mL). Cet inoculum estensemencé par inondation sur des boîtes de Pétri contenant la gélose Luria-Bertani. Les disques (6 mm de diamètre) imprégnés de différentes fractions HDL sont ensuite délicatement déposés à la surface de la gélose. Les boîtes de Pétri sont d'abord laissées pendant 1 h à la température ambiante pour une pré-diffusion des substances, avant d'être incubées à 37° C à l'étuve pendant 24 h [96].

L'activité antibactérienne est déterminée en mesurant le diamètre de la zone d'inhibition (D) autour de chaque disque [97].

Comme décrit dans la section expérimentale, trois variables opérationnelles ont été choisies pour optimiser la synthèse des HDLs: pH, la fraction du fer (% Fe<sup>3+</sup>) et le traitement hydrothermal (TH)). D'autre part, les données du rendement d'adsorption du colorant (R) et le diamètre de la zone d'inhibition (D) dont été utilisées comme réponses à moduler.

### III.1 Résultats du plan d'expérience

#### III.1.1 Optimisation pour l'élimination du colorant

Une procédure expérimentale de Box-Behnken comprenant trois paramètres et trois niveaux différents d'expérience, a été mise en place pour étudier la performance des échantillons synthétisés sur l'adsorption du colorant Orang G et pour identifier les interactions entre les différentes variables. Les conditions expérimentales des 15 expériences du BBD sont incluses dans le **tableau 5**, avec les réponses mesurées pour chacun des eux.

**Tableau 5:** Matrice de Box-Behnken de l'adsorption du orange G

| N°  | Facteurs codes |                |                | Facteurs reel |     |    | Rendement d'adsorption |                 |
|-----|----------------|----------------|----------------|---------------|-----|----|------------------------|-----------------|
|     | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | pH            | %Fe | HT | Valeurs actuelles      | Valeurs prévues |
| 1   | -1             | 0              | -1             | 8             | 50  | 0  | 43,85                  | 45,80           |
| 2   | -1             | -1             | 0              | 8             | 0   | 12 | 38,85                  | 41,22           |
| 3   | -1             | 1              | 0              | 8             | 100 | 12 | 10,36                  | 15,32           |
| 4   | -1             | 0              | 1              | 8             | 50  | 24 | 29,42                  | 27,26           |
| 5   | 0              | 1              | -1             | 9.5           | 100 | 0  | 13,64                  | 13,85           |
| 6   | 0              | 1              | 1              | 9.5           | 100 | 24 | 8,80                   | 13,12           |
| 7   | 0              | -1             | 1              | 9.5           | 0   | 24 | 16,71                  | 16,50           |
| 8   | 0              | -1             | -1             | 9.5           | 0   | 0  | 32,08                  | 27,76           |
| 9   | 1              | 0              | -1             | 11            | 50  | 0  | 7,81                   | 9,97            |
| 10  | 1              | -1             | 0              | 11            | 0   | 12 | 19,89                  | 22,05           |
| 11  | 1              | 0              | 1              | 11            | 50  | 24 | 18,48                  | 16,53           |
| 12  | 1              | 1              | 0              | 11            | 100 | 12 | 11,66                  | 9,29            |
| 13* | 0              | 0              | 0              | 9.5           | 50  | 12 | 8,28                   | 8,4             |
| 14* | 0              | 0              | 0              | 9.5           | 50  | 12 | 9,06                   | 8,4             |
| 15* | 0              | 0              | 0              | 9.5           | 50  | 12 | 7,86                   | 8,4             |

\* trois tests supplémentaires au point central (0, 0, 0)

- **Analyse statistique**

L'analyse de la variance a été réalisée sur les résultats obtenus (**Tableau 5**). Cette analyse permet de tester la pertinence des variables impliquées dans le plan expérimental et de représenter graphiquement l'importance de chaque paramètre sur la réponse obtenue (rendement d'adsorption du colorant).

Le principe de l'analyse consiste à comparer la variance des expériences réalisées entre elles de manière à évaluer si elles diffèrent ou non de la moyenne. Il faut alors comparer la variance de diverses répétitions d'un échantillon à la variance des moyennes entre tous les échantillons [98]. Le rapport entre ces deux variances est appelé "ratio-*F*". Ainsi, la pertinence statistique de chaque facteur est déterminée et peut être représentée dans le **tableau 5**. La valeur "ratio-*F*" dépend du nombre de degrés de liberté (Dl) impliqués dans le modèle et représentée dans la colonne valeur-*P* à un niveau de confiance de 95% par référence à une table statistique. De ce fait, les effets inférieurs à 0,05 dans cette colonne sont considérés comme significatifs.

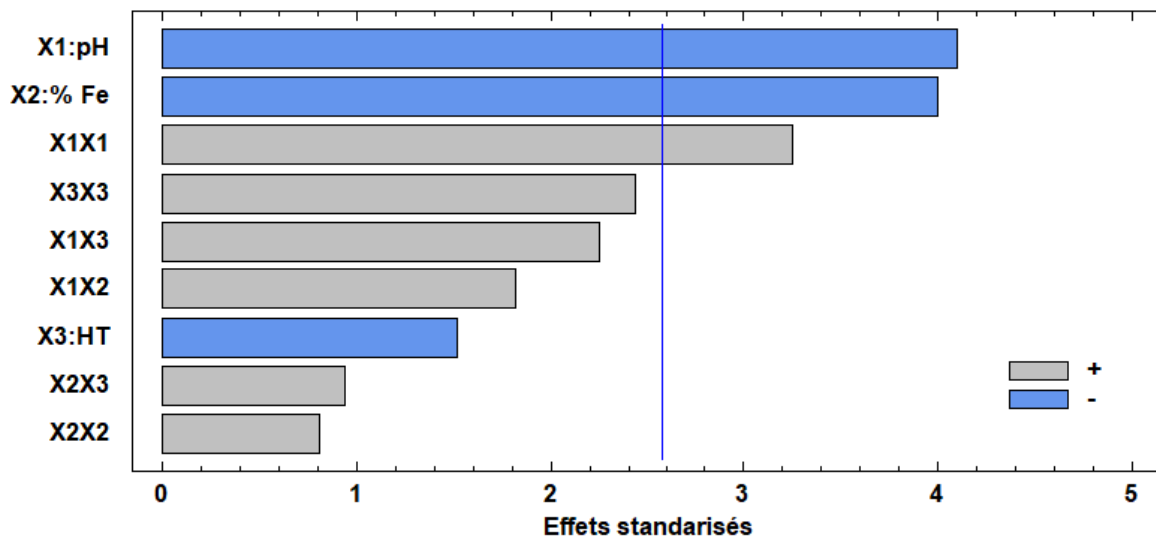
**Tableau 6** : Les paramètres statistiques de la matrice de BBD des résultats de l'adsorption du orange G

| Effet                         | Coefficient | Somme des carrés | Dl | Carré moyenne | Ratio-F | Valeur-P      |
|-------------------------------|-------------|------------------|----|---------------|---------|---------------|
| Constant                      | 8,4         | -                | -  | -             | -       | -             |
| X <sub>1</sub> : pH           | -8,08       | 522,291          | 1  | 522,291       | 16,80   | <b>0,0094</b> |
| X <sub>2</sub> : % Fe         | -7,88       | 497,228          | 1  | 497,228       | 15,99   | <b>0,0103</b> |
| X <sub>3</sub> : HT           | -2,99       | 71,8201          | 1  | 71,8201       | 2,31    | 0,1890        |
| X <sub>1</sub> <sup>2</sup>   | 9,43        | 328,773          | 1  | 328,773       | 10,57   | <b>0,0227</b> |
| X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> | 5,06        | 102,617          | 1  | 102,617       | 3,30    | 0,1290        |
| X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> | 6,27        | 157,503          | 1  | 157,503       | 5,07    | 0,0742        |
| X <sub>2</sub> <sup>2</sup>   | 2,35        | 20,4559          | 1  | 20,4559       | 0,66    | 0,4542        |
| X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> | 2,63        | 27,7202          | 1  | 27,7202       | 0,89    | 0,3884        |
| X <sub>3</sub> <sup>2</sup>   | 7,05        | 183,712          | 1  | 183,712       | 5,91    | 0,0593        |

Selon le tableau ci-dessus on observe que le pH, la fraction du fer (% Fe<sup>3+</sup>) et l'effet quadratique de pH sont jugés comme étant significatif (Valeur-p < 0,05).

Suite à cette étude statistique, un diagramme de Pareto (**Figure 24**) représentant les différents effets de manière standardisée a pu être élaboré afin de mettre en évidence les effets les plus significatifs par ordre d'importance pour chaque variable (linéaire, d'interaction et quadratique).

La barre transversale représente l'amplitude minimale à laquelle les effets seront considérés comme statistiquement significatifs pour la réponse étudiée, en considérant un niveau de confiance de 95 %.



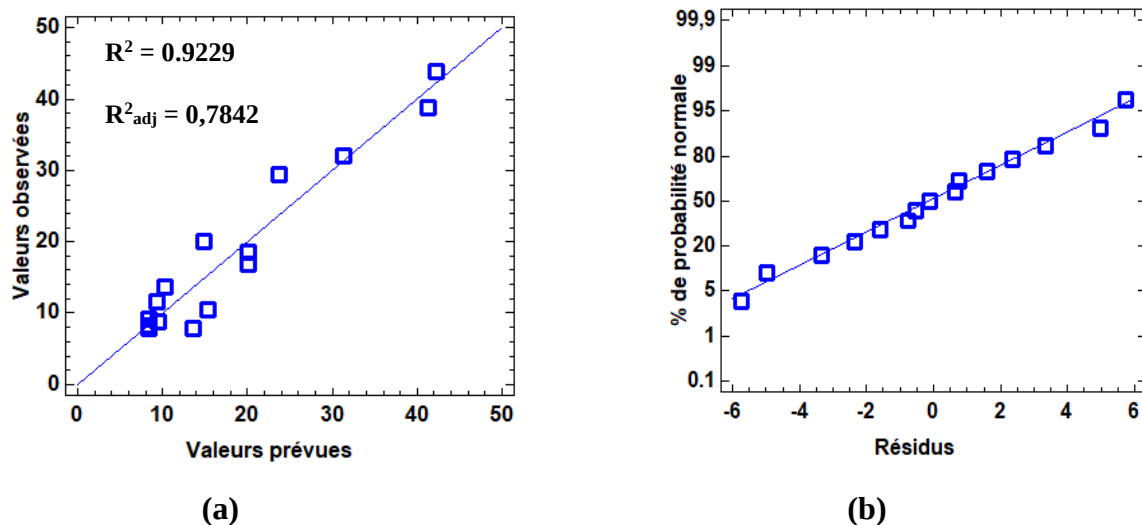
**Figure 24.** Diagramme de Pareto

L'interprétation de ce graphique démontre que les facteurs pH et la fraction du fer (% Fe<sup>3+</sup>) sont hautement significatifs. Ils ont des effets négatifs sur le rendement d'élimination du colorant. Une diminution de ces deux paramètres diminue l'efficacité d'adsorption, cependant, l'effet quadratique de pH à un effet positif net sur le pourcentage d'élimination.

Un modèle quadratique a été choisi pour déterminer les relations mathématiques entre le rendement d'adsorption et les facteurs efficaces. L'équation modèle obtenue (au niveau de confiance de 95%) par programme est proposée pour l'élimination du colorant en fonction des valeurs codées comme indiqué dans l'Eq. (7) :

$$R (\%) = 8,4 - 8,08 X_1 - 7,88 X_2 - 2,99 X_3 + 9,43 X_1^2 + 5,06 X_1X_2 + 6,27 X_1X_3 + 2,35 X_2^2 + 2,63 X_2X_3 + 7,05 X_3^2 \quad (7)$$

- Diagnostic et précision du modèle

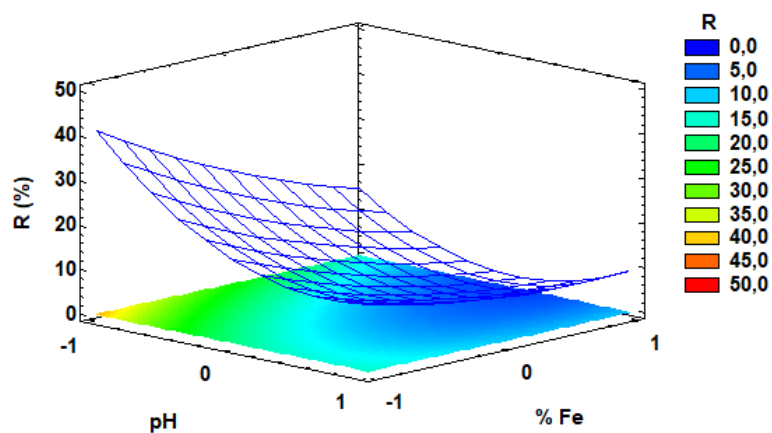


**Figure 25 :** Diagrammes de diagnostic pour l'adéquation du modèle BBD : (a) Comparaison du pourcentage d'élimination de colorant prévu et observé, (b) Graphique de probabilité en fonction de résidus d'adsorption.

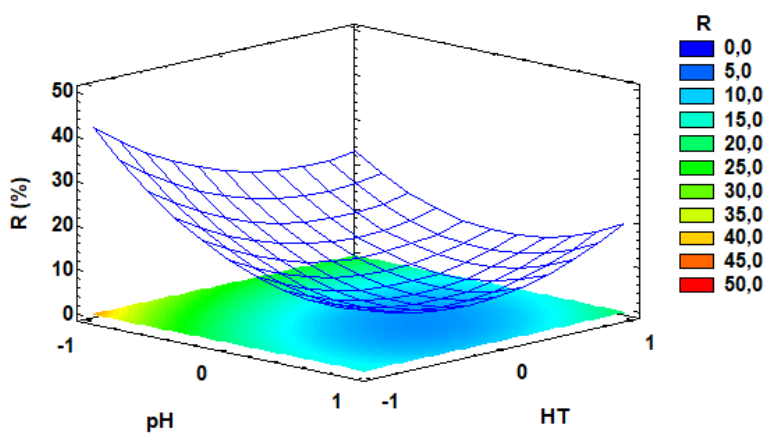
La figure 25 montre les tracés de diagnostic de cette étude d'optimisation. Pour évaluer le degré d'explication du modèle par rapport aux réponses mesurées, le coefficient de corrélation  $R^2$  est établi. La valeur  $R^2$  obtenue est de 0,9229, soit plus de 92,2 % de la variation de la variable réponse qui s'explique par un modèle, dont on assure un ajustement satisfaisant du modèle quadratique avec les données expérimentales (voir Figure 25 a). Cette corrélation est confirmée par la valeur de  $R^2$  ajusté ( $R^2_{adj} = 0,7842$ ).

Le graphique de probabilité normale tracé en utilisant les résidus est représenté sur la figure 25b pour le pourcentage d'élimination du colorant. Les résidus montrent dans quelle mesure le modèle satisfait les hypothèses de l'analyse de la variance (ANOVA) [99]. Selon cette figure, les points de données situés sur la ligne droite confirment qu'il n'y avait pas de problème évident de normalité.

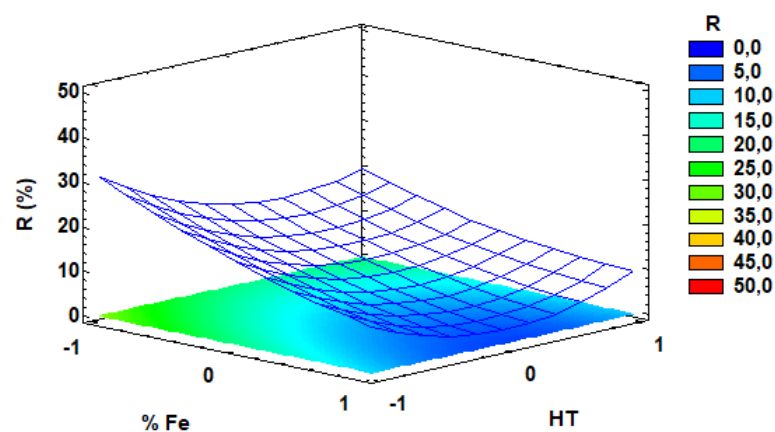
- Analyse de la surface de réponse



(a)



(b)



(c)

Figure 26: Surfaces des réponses de rendement, (a)  $X_3 = 0$ , (b)  $X_2 = 0$ , (c)  $X_1 = 0$

Des courbes de réponse **Figure 26** sont tracées en fixant successivement les trois facteurs à des valeurs centrales selon les équations suivantes, données dans le **Tableau 7**

**Tableau 7:** Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs

| Variable fixée | Equation polynomiale                                                     |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------|
| $X_1 = 0$      | $R = 8,4 - 7,88 X_2 - 2,99 X_3 + 2,35 X_2^2 + 2,63 X_2 X_3 + 7,05 X_3^2$ |
| $X_2 = 0$      | $R = 8,4 - 8,08 X_1 - 2,99 X_3 + 9,43 X_1^2 + 6,27 X_1 X_3 + 7,05 X_3^2$ |
| $X_3 = 0$      | $R = 8,4 - 8,08 X_1 - 7,88 X_2 + 9,43 X_1^2 + 5,06 X_1 X_2 + 2,35 X_2^2$ |

Les résultats ont confirmé que les effets de pH et le % Fe étaient significatifs pour l'élimination du orange G par le matériau HDL. La figure 26a montre l'effet de pH ( $X_1$ ) et le % Fe ( $X_2$ ) sur l'efficacité d'élimination du colorant à un temps d'hydrothermal fixe de 12 h ( $X_3 = 0$ ). La surface de réponse montre une diminution du rendement lorsque le pH passe de son niveau -1 à +1. La figure 26 b représente la surface de réponse de l'effet combiné du pH et de l'hydrothermal traitement sur le rendement d'adsorption du colorant, où le % Fe est réglée à son niveau central ( $X_2 = 0$ ). L'efficacité d'élimination du Orange G a diminué de 42 % à 15% le pH passe de son niveau -1 à +1, tandis que l'efficacité d'élimination du colorant a augmenté de 14% à 20% avec l'augmentation de l'hydrothermal traitement de son niveau - 1 à +1. Les effets de % Fe et de HT sur l'efficacité d'adsorption à pH fixe de 9,5 ( $X_1 = 0$ ) sont illustrés dans la figure 26 c. Dans ce cas, l'efficacité d'élimination du colorant a diminué de 32 % à 10 % avec l'augmentation de % Fe de son niveau -1 à +1, tandis que l'hydrothermal traitement n'a pas d'effet significatif sur l'adsorption du colorant.

Les conditions d'adsorption optimales pour l'élimination du orange G par le matériau HDL ont été obtenues en analysant les données ci-dessus à l'aide du logiciel Statgraphics Centurion XVI. Ces valeurs optimales et le rendement d'élimination correspondant sont résumés dans le tableau 8.

**Tableau 8 :** Les conditions optimales de synthèse (codée et réel) pour l'élimination du colorant

| Variable      | Valeur codée | Valeur réel | R (%) Théorique | R(%) Experimental |
|---------------|--------------|-------------|-----------------|-------------------|
| pH, $X_1$     | -0.98        | 8,0         |                 |                   |
| % Fe, $X_2$   | -0.99        | 0           | 59,39           | 62,44             |
| HT (h), $X_3$ | -1           | 0           |                 |                   |

Les conditions optimales de la synthèse de matériau Zn Fe AL-HDL qui donne un rendement maximal d'adsorption du orange G en unités codées sont les suivantes :  $X_1 = -0,98 = X_2 = -0,99$  et  $X_3 = -1$ . Ils sont convertis en unités non codées pour les valeurs réelles et les valeurs optimales des variables d'essai étaient : le pH (8,0), % Fe (0) et l'hydrothermal traitement (0 h). Le rendement d'élimination expérimentale de colorant obtenu est égal à 62,44%. La différence entre le pourcentage d'élimination prévu (Théorique) et expérimental peut être considérée comme négligeable. Une telle valeur pour l'adsorption du colorant n'a jamais été obtenue lors des 15 expériences réalisées. Ce résultat est a priori très intéressant.

### III.1.2 Optimisation pour l'activation antibactérienne

Une procédure expérimentale de Box-Behnken comprenant trois paramètres et trois niveaux différents d'expérience, a été mise en place pour étudier la performance des échantillons synthétisés sur l'inhibition antibactérienne sur les zones d'inhibitions contre deux types de bactéries (*S aureus* et *E. coli* ,) et pour identifier les interactions entre les différentes variables.

#### III.1.2.1 Cas de la bactérie *S aureus*

Les conditions expérimentales des 15 expériences du BBD qui concernent l'application des matériaux HDL dans l'inhibition de la bactérie *S aureus* sont incluses dans le **tableau 8**, avec les réponses mesurées pour chacun des eux.

**Tableau 9 : Matrice de Box-Behnken de la zone d'inhibition de la bactérie (*S aureus*)**

| N°  | Facteurs codés |                |                | Facteurs reel |     |    | Zone d'inhibition (mm) |                 |
|-----|----------------|----------------|----------------|---------------|-----|----|------------------------|-----------------|
|     | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | pH            | %Fe | HT | Valeurs actuelles      | Valeurs prévues |
| 1   | -1             | 0              | -1             | 8             | 50  | 0  | 13.5                   | 13,06           |
| 2   | -1             | -1             | 0              | 8             | 0   | 12 | 6                      | 6,37            |
| 3   | -1             | 1              | 0              | 8             | 100 | 12 | 11.5                   | 13,5            |
| 4   | -1             | 0              | 1              | 8             | 50  | 24 | 13.5                   | 11,56           |
| 5   | 0              | 1              | -1             | 9.5           | 100 | 0  | 16                     | 14,43           |
| 6   | 0              | 1              | 1              | 9.5           | 100 | 24 | 13                     | 12,93           |
| 7   | 0              | -1             | 1              | 9.5           | 0   | 24 | 6                      | 07,56           |
| 8   | 0              | -1             | -1             | 9.5           | 0   | 0  | 6                      | 06,06           |
| 9   | 1              | 0              | -1             | 11            | 50  | 0  | 7                      | 08,93           |
| 10  | 1              | -1             | 0              | 11            | 0   | 12 | 6                      | 04,00           |
| 11  | 1              | 0              | 1              | 11            | 50  | 24 | 10                     | 10,43           |
| 12  | 1              | 1              | 0              | 11            | 100 | 12 | 11                     | 10,62           |
| 13* | 0              | 0              | 0              | 9.5           | 50  | 12 | 10                     | 10,5            |
| 14* | 0              | 0              | 0              | 9.5           | 50  | 12 | 10.5                   | 10,5            |
| 15* | 0              | 0              | 0              | 9.5           | 50  | 12 | 11                     | 10,5            |

\* trois tests supplémentaires au point central (0, 0, 0)

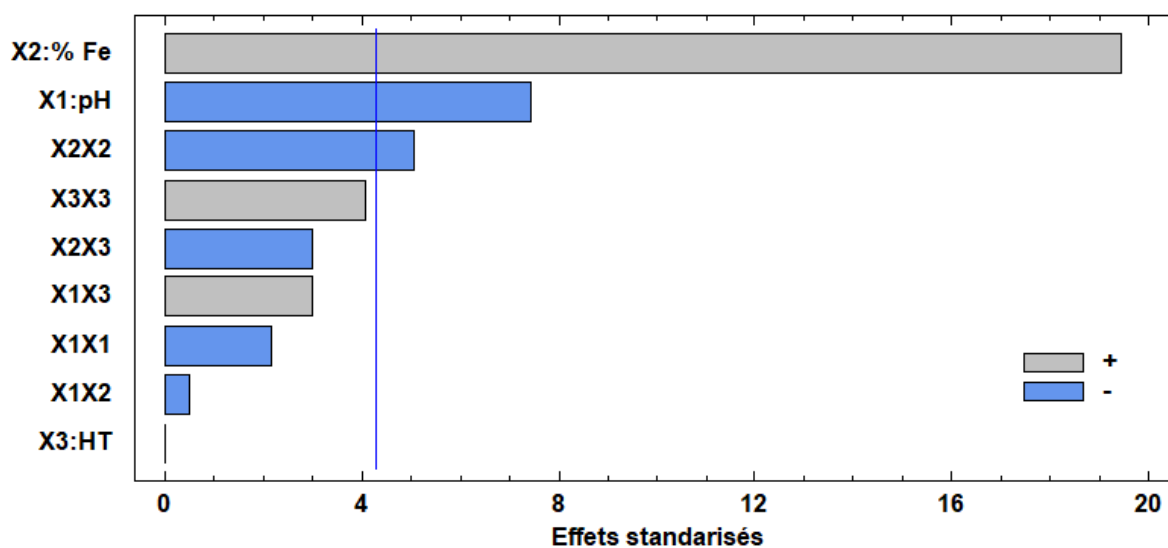
#### • Analyse statistique

L'analyse de la variance a été réalisée sur les résultats obtenus (**Tableau 9**). Cette analyse permet de tester la pertinence des variables impliquées dans le plan expérimental et de représenter graphiquement l'importance de chaque paramètre sur la réponse obtenue (Zone d'inhibition de la bactérie *S aureus*).

Les effets inférieurs à 0,05 dans cette colonne sont considérés comme significatifs. Donc selon le tableau ANOVA, on observe que les effets individuels de pH et % Fe<sup>3+</sup> sont considéré comme significatifs (valeur-p < 0,05) ainsi que l'effet quadrique de %Fe<sup>3+</sup>. Le diagramme de Pareto (Figure 27) représente les différents effets de manière standardisée qui peut être élaboré afin de mettre en évidence les effets les plus significatifs par ordre d'importance pour chaque variable (linéaire, d'interaction et quadratique).

**Tableau 10** : les paramètres statistiques de la matrice de BBD des résultats de l'inhibition bactérienne (*S aureus*)

| Effet                         | Coefficient | Somme des carrés | DI | Carré moyenne | Ratio-F | Valeur-P      |
|-------------------------------|-------------|------------------|----|---------------|---------|---------------|
| Constant                      | 10,5        | -                | -  | -             | -       | -             |
| X <sub>1</sub> : Ph           | -1,3125     | 13,7813          | 1  | 13,7813       | 55,13   | <b>0,0177</b> |
| X <sub>2</sub> : % Fe         | 3,4375      | 94,5313          | 1  | 94,5313       | 378,13  | <b>0,0026</b> |
| X <sub>3</sub> : HT           | 0,0         | 0,0              | 1  | 0,0           | 0,00    | 1,0000        |
| X <sub>1</sub> <sup>2</sup>   | -0,5625     | 1,16827          | 1  | 1,16827       | 4,67    | 0,1632        |
| X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> | -0,125      | 0,0625           | 1  | 0,0625        | 0,25    | 0,6667        |
| X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> | 0,75        | 2,25             | 1  | 2,25          | 9,00    | 0,0955        |
| X <sub>2</sub> <sup>2</sup>   | -1,3125     | 6,36058          | 1  | 6,36058       | 25,44   | <b>0,0371</b> |
| X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> | -0,75       | 2,25             | 1  | 2,25          | 9,00    | 0,0955        |
| X <sub>3</sub> <sup>2</sup>   | 1,0625      | 4,16827          | 1  | 4,16827       | 16,67   | 0,0551        |

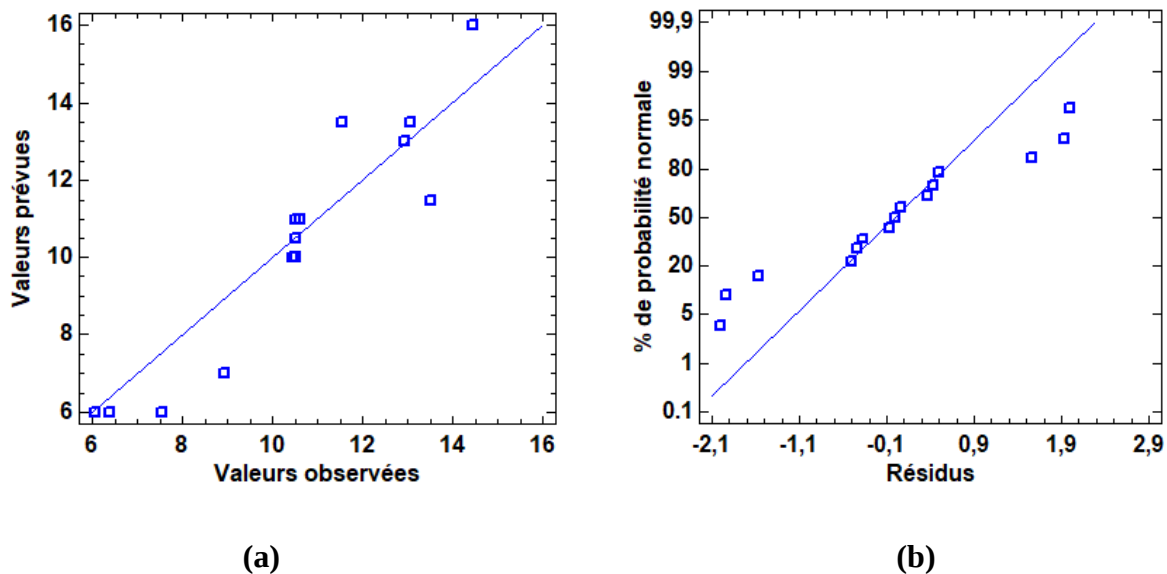
**Figure 27.** Diagramme de Pareto (*S aureus*)

Ce graphique démontre que le facteur % Fe<sup>3+</sup> est hautement significatif avec un effet positif sur la zone d'inhibition. Par contre les deux effets restants ont des faibles significatifs avec un effet négatif.

L'équation modèle obtenue (au niveau de confiance de 95%) par programme est proposée pour l'inhibition bactérienne (bactérie type *S aureus*) en fonction des valeurs codées comme indiqué dans l'Eq. (8) :

$$D = 10,5 - 1,31 X_1 + 3,43 X_2 + 0,0 X_3 - 0,56 X_1^2 - 0,12 X_1 X_2 + 0,75 X_1 X_3 - 1,31 X_2^2 - 0,75 X_2 X_3 + 1,06 X_3^2 \quad (8)$$

- **Diagnostic et précision du modèle**

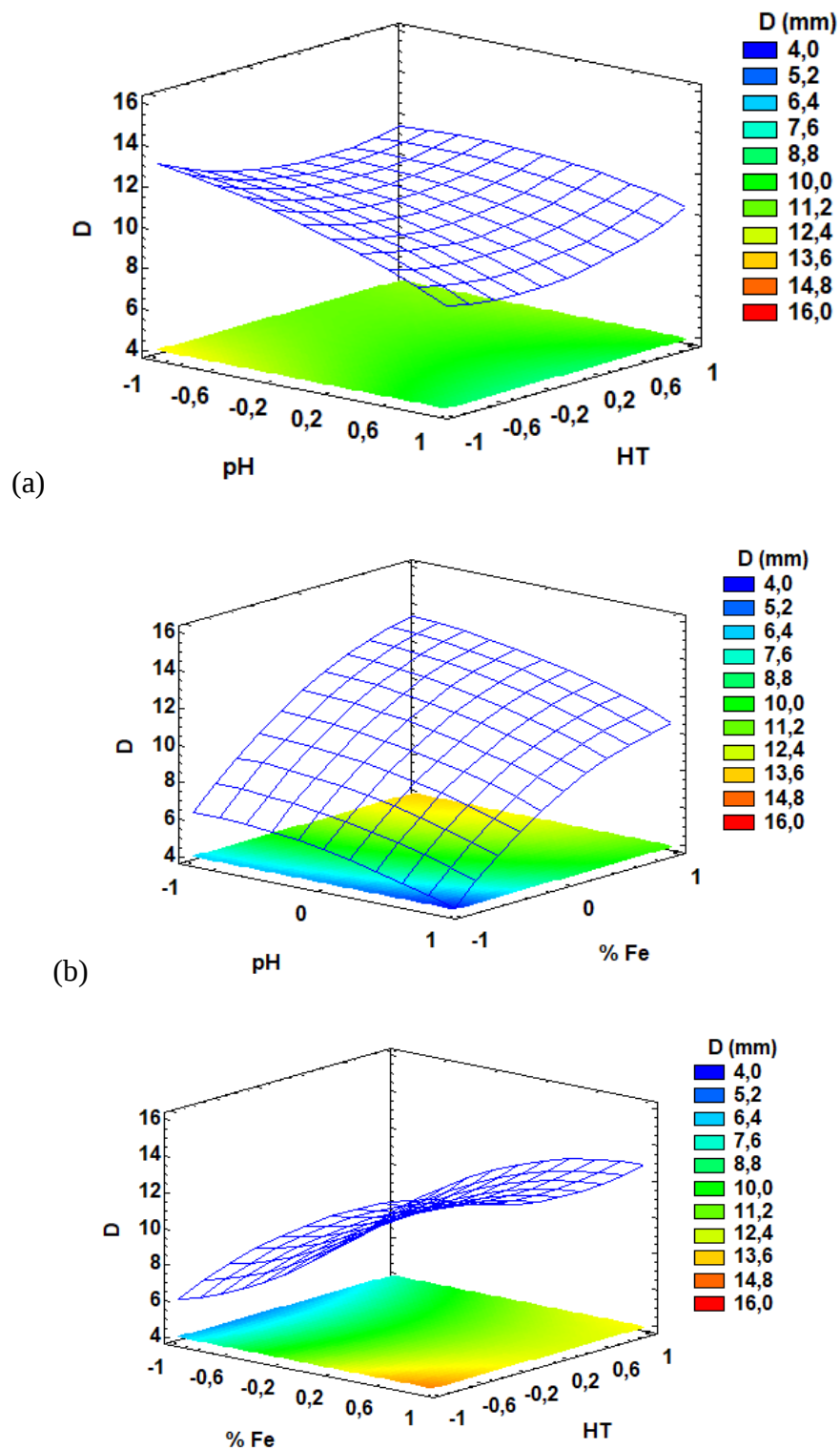


**Figure.28** Diagrammes de diagnostic pour l'adéquation du modèle BBD : (a) Comparaison du zone d'inhibition prévu et observé, (b) Graphique de probabilité en fonction de résidus d'inhibition (cas de la bactérie *S aureus*).

Pour évaluer le degré d'explication du modèle par rapport aux réponses mesurées, le coefficient de corrélation  $R^2$  est établi. La valeur  $R^2$  obtenue est de 0,8532, soit plus de 85,3 % de la variation de la variable réponse qui s'explique par un modèle, dont on assure un bon ajustement du modèle quadratique avec les données expérimentales (voir Figure 28a).

La figure 28b qui représente le pourcentage de probabilité normale en fonction des résidus confirment qu'il n'y avait pas de problème évident de normalité.

- Analyse de la surface de réponse



**Figure 29:** Surfaces des réponses de la zone d'inhibition (*S aureus*), (a)  $X_3 = 0$ , (b)  $X_2 = 0$ , (c)  $X_1 = 0$

La fixation des trois facteurs à des valeurs centrales nous des courbes de réponse selon les équations suivantes données dans le **Tableau 11**.

**Tableau 11:** Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs

| Variable fixée | Equation polynomiale                                                      |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------|
| $X_1 = 0$      | $D = 10,5 + 3,43 X_2 + 0,0 - 1,31 X_2^2 - 0,75 X_2 X_3 + 1,06 X_3^2$      |
| $X_2 = 0$      | $D = 10,5 - 1,31 X_1 + 0,0 X_3 - 0,56 X_1^2 + 0,75 X_1 X_3 + 1,06 X_3^2$  |
| $X_3 = 0$      | $D = 10,5 - 1,31 X_1 + 3,43 X_2 - 0,56 X_1^2 - 0,12 X_1 X_2 - 1,31 X_2^2$ |

Les résultats ont confirmé que l'effet de % Fe était significatif pour l'inhibition du *S. aureus* par le matériau HDL. La figure 29a montre l'effet de pH ( $X_1$ ) et % Fe ( $X_2$ ) sur l'efficacité d'inhibition de la bactérie à un temps d'hydrothermal fixe de 12 h ( $X_3 = 0$ ). La surface de réponse montre une faible diminution de la zone d'inhibition lorsque le pH passe de son niveau -1 à +1. En revanche le % du Fe a un rôle très important sur l'inhibition, on remarque que le passage du % Fe de son niveau -1 à +1 à faible pH favorise d'une manière importante la zone d'inhibition. La figure 29b représente la surface de réponse de l'effet combiné du pH et de l'hydrothermal traitement sur la zone d'inhibition de la bactérie *S. aureus*, où le % Fe est réglée à son niveau central 50% ( $X_2 = 0$ ). L'efficacité d'inhibition du *S. aureus* a diminué de 13 à 7,5 mm lorsque le pH passe de son niveau -1 à +1, tandis que la zone d'inhibition reste sensiblement constante avec l'augmentation de l'hydrothermal traitement. Les effets de % Fe et de HT sur l'efficacité d'inhibition de la bactérie à pH fixe de 9,5 ( $X_1 = 0$ ) sont illustrés dans la figure 29c. Dans ce cas, l'efficacité du HDL vis-à-vis l'inhibition bactérienne a augmenté de 6 à 14 mm avec l'augmentation de % Fe de son niveau -1 à +1, tandis que l'hydrothermal traitement n'a pas d'effet significatif sur d'inhibition de *S. aureus*. Les conditions de synthèse de HDL optimales pour l'inhibition de la bactérie *S. aureus* ont été obtenues en analysant les données ci-dessus à l'aide du logiciel Statgraphics Centurion XVI. Les valeurs optimales des variables d'exploitation en unités codées sont  $X_1 = -0,99$ ,  $X_2 = 1$  et  $X_3 = -0,94$ . Ils sont convertis en valeurs réels optimisées. Les valeurs optimales des variables d'essai étaient : le pH (8), le % Fe (100%) et le HT (0,7h). Dans les conditions optimales, la zone d'inhibition de la bactérie *S. aureus* est de 15,87mm. Ces valeurs optimales et le diamètre d'inhibition correspondant sont résumés dans le tableau 12.

**Tableau 12** : les conditions optimales théoriques de la zone d'inhibition  
(cas de la bactérie *S aureus*)

| Variable      | Valeur code | Valeur reel | D (mm) Théorique |
|---------------|-------------|-------------|------------------|
| pH, $X_1$     | -0,99       | 8,0         |                  |
| % Fe, $X_2$   | 1           | 100         | 15,87            |
| HT (h), $X_3$ | -0,94       | 0,72        |                  |

### III.1.2.2 Cas de la bactérie *E coli*

Les conditions expérimentales des 15 expériences du BBD qui concernent l'application des matériaux HDL de type Zn Fe Al- $\text{CO}_3$  dans l'inhibition de la bactérie *E coli* sont présentées dans le tableau 13, avec les réponses mesurées pour chacun des eux.

**Tableau13:** Matrice de Box-Behnken de la zone d'inhibition de la bactérie (*E coli*)

| N°  | Facteurs codés |       |       | Facteurs reel |     |    | Zone d'inhibition (mm) |                 |
|-----|----------------|-------|-------|---------------|-----|----|------------------------|-----------------|
|     | $X_1$          | $X_2$ | $X_3$ | pH            | %Fe | HT | Valeurs actuelles      | Valeurs prévues |
| 1   | -1             | 0     | -1    | 8             | 50  | 0  | 14                     | 13,44           |
| 2   | -1             | -1    | 0     | 8             | 0   | 12 | 6                      | 7,25            |
| 3   | -1             | 1     | 0     | 8             | 100 | 12 | 13,5                   | 14,38           |
| 4   | -1             | 0     | 1     | 8             | 50  | 24 | 13                     | 11,44           |
| 5   | 0              | 1     | -1    | 9.5           | 100 | 0  | 13                     | 12,69           |
| 6   | 0              | 1     | 1     | 9.5           | 100 | 24 | 12                     | 12,69           |
| 7   | 0              | -1    | 1     | 9.5           | 0   | 24 | 6                      | 6,31            |
| 8   | 0              | -1    | -1    | 9.5           | 0   | 0  | 6                      | 5,31            |
| 9   | 1              | 0     | -1    | 11            | 50  | 0  | 7                      | 8,56            |
| 10  | 1              | -1    | 0     | 11            | 0   | 12 | 6                      | 5,13            |
| 11  | 1              | 0     | 1     | 11            | 50  | 24 | 11                     | 11,56           |
| 12  | 1              | 1     | 0     | 11            | 100 | 12 | 13                     | 11,75           |
| 13* | 0              | 0     | 0     | 9.5           | 50  | 12 | 8,5                    | 8,33            |
| 14* | 0              | 0     | 0     | 9.5           | 50  | 12 | 8                      | 8,33            |
| 15* | 0              | 0     | 0     | 9.5           | 50  | 12 | 8,5                    | 8,33            |

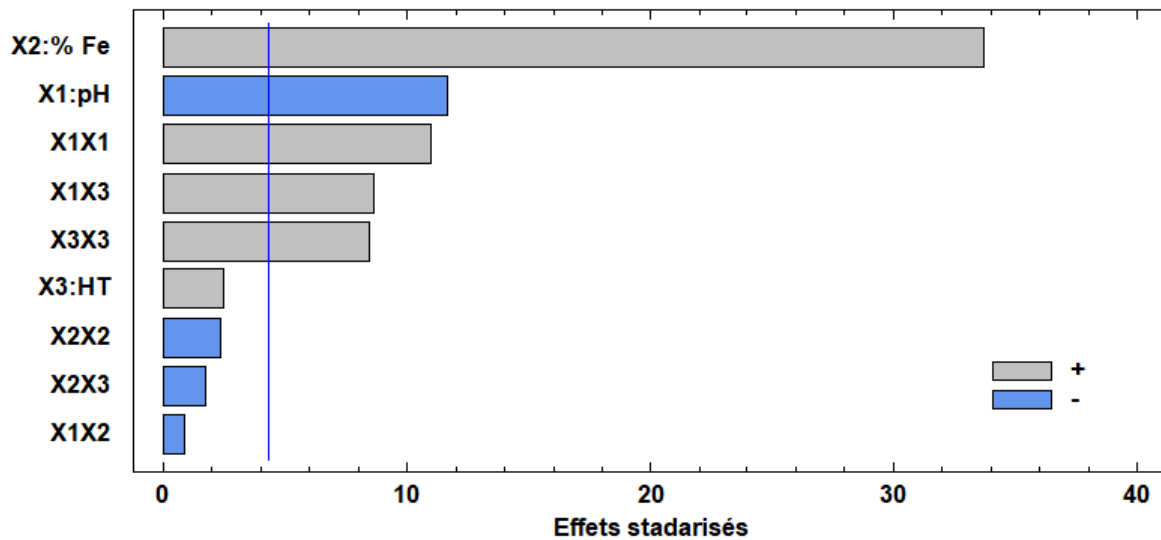
\* trois tests supplémentaires au point central (0, 0, 0)

- **Analyse statistique**

En se basant sur le tableau d'analyse statistique (Tableau13), on observe que les effets individuels de pH et % Fe<sup>3+</sup> sont considérés comme significatifs (valeur-p < 0.05) ainsi que l'effet quadrique de %Fe<sup>3+</sup>. Le diagramme de Pareto (Figure 30) représente les différents effets de manière standardisée qui peut être élaboré afin de mettre en évidence les effets les plus significatifs par ordre d'importance pour chaque variable (linéaire, d'interaction et quadratique).

**Tableau 14** : les paramètres statistiques de la matrice de BBD des résultats de l'inhibition bactérienne (E coli)

| Effet                         | Coefficient | Somme des carrés | DI | Carré moyenne | Ratio-F | Valeur-P      |
|-------------------------------|-------------|------------------|----|---------------|---------|---------------|
| Constant                      | 8,33        | -                | -  | -             | -       | -             |
| X <sub>1</sub> : pH           | -1,1875     | 11,2813          | 1  | 11,2813       | 135,38  | <b>0,0073</b> |
| X <sub>2</sub> : % Fe         | 3,4375      | 94,5313          | 1  | 94,5313       | 1134,38 | <b>0,0009</b> |
| X <sub>3</sub> : HT           | 0,25        | 0,5              | 1  | 0,5           | 6,00    | 0,1340        |
| X <sub>1</sub> <sup>2</sup>   | 1,64583     | 10,0016          | 1  | 10,0016       | 120,02  | <b>0,0082</b> |
| X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> | -0,125      | 0,0625           | 1  | 0,0625        | 0,75    | 0,4778        |
| X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> | 1,25        | 6,25             | 1  | 6,25          | 75,00   | <b>0,0131</b> |
| X <sub>2</sub> <sup>2</sup>   | -0,354167   | 0,463141         | 1  | 0,463141      | 5,56    | 0,1425        |
| X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> | -0,25       | 0,25             | 1  | 0,25          | 3,00    | 0,2254        |
| X <sub>3</sub> <sup>2</sup>   | 1,27083     | 5,96314          | 1  | 5,96314       | 71,56   | <b>0,0137</b> |



**Figure 30 :** Diagramme de Pareto (cas de la bactérie E couli)

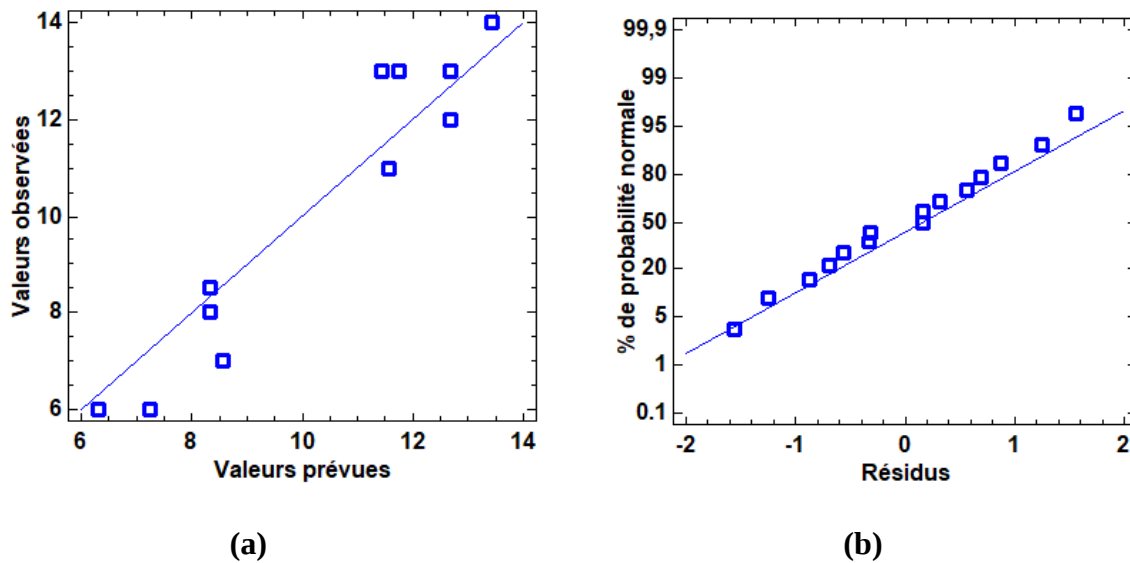
Le diagramme de Pareto démontre qu'il existe cinq effets significatifs. Le paramètre %  $\text{Fe}^{3+}$  représente l'effet le plus remarquable qui favorise positivement l'inhibition bactérienne, par contre le paramètre pH un effet antagoniste est moins important. Les trois effets restants qui sont les effets quadratiques des facteurs : pH et HT ainsi que l'effet d'interaction entre le pH et HT ont des influences positifs moins significants.

L'équation modèle obtenue (au niveau de confiance de 95%) par programme est proposée pour l'inhibition bactérienne (bactérie type E couli) en fonction des valeurs codées comme indiqué dans l'Eq. (9) :

$$D = 8,33 - 1,18 X_1 + 3,43 X_2 + 0,25 X_3 + 1,64 X_1^2 - 0,12 X_1 X_2 + 1,25 X_1 X_3 - 0,35 X_2^2 - 0,25 X_2 X_3 + 1,27 X_3^2 \quad (9)$$

#### • Diagnostic et précision du modèle

Pour évaluer le degré d'explication du modèle par rapport aux réponses mesurées, le coefficient de corrélation  $R^2$  est établi. La valeur  $R^2$  obtenue est de 0,9182, soit plus de 91,8 % de la variation de la variable réponse qui s'explique par un modèle, dont on assure un bon ajustement du modèle quadratique avec les données expérimentales (voir Figure 31a). La figure 31b qui représente le pourcentage de probabilité normale en fonction des résidus confirment qu'il n'y avait pas de problème évident de normalité.



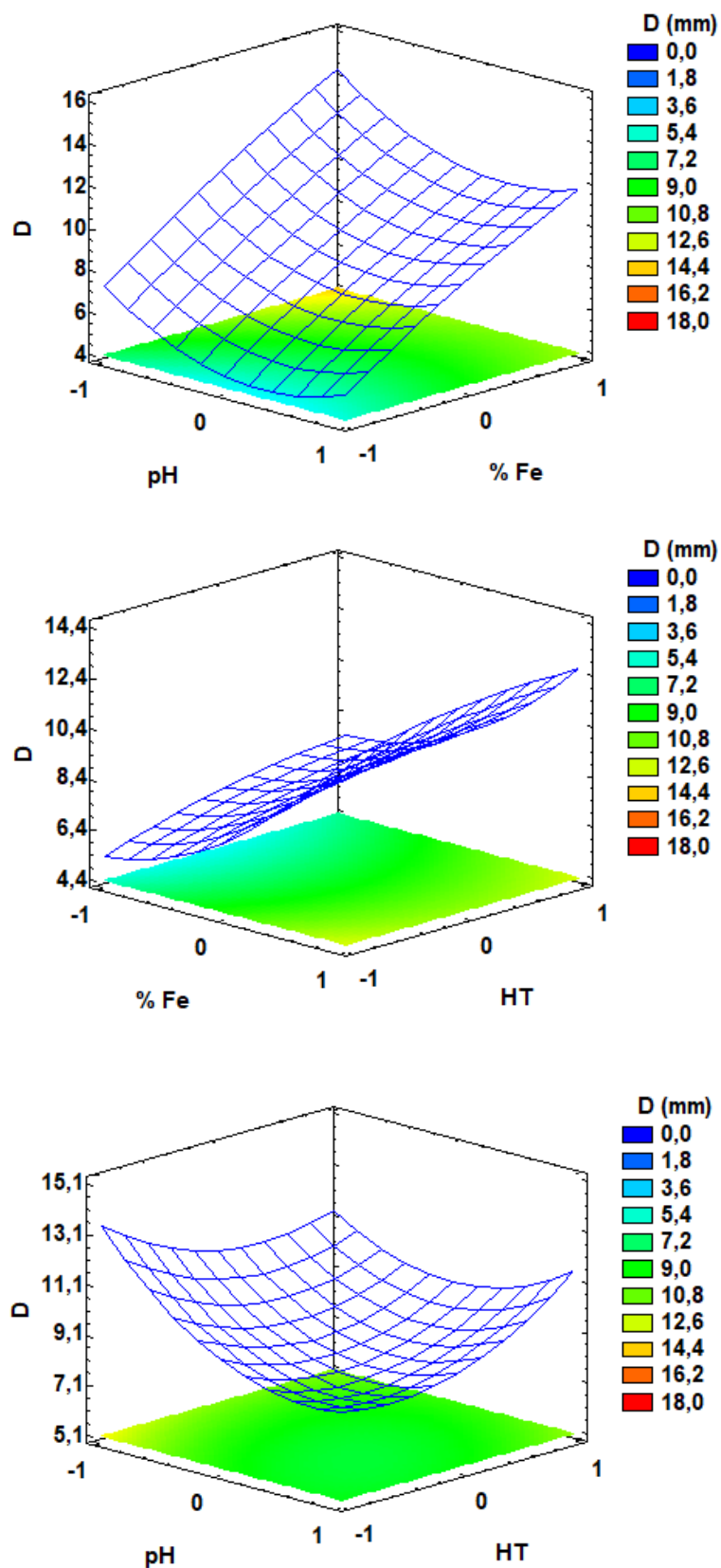
**Figure 31 :** Diagrammes de diagnostic pour l'adéquation du modèle BBD : (a) Comparaison du zone d'inhibition prévues et observées, (b) Graphique de probabilité en fonction de résidus d'inhibition (cas de la bactérie *E coli*).

- **Analyse de la surface de réponse**

La fixation des trois facteurs à des valeurs centrales nous des courbes de réponse selon les équations suivantes données dans le **Tableau 15**.

**Tableau 15:** Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs

| Variable fixée | Equation polynomiale                                                   |
|----------------|------------------------------------------------------------------------|
| $X_1 = 0$      | $D = 8,33 + 3,43 X_2 + 0,25X_3 - 0,35X_2^2 - 0,25 X_2X_3 + 1,27 X_3^2$ |
| $X_2 = 0$      | $D = 8,33 - 1,18 X_1 + 0,25X_3 + 1,64X_1^2 + 1,25X_1X_3 + 1,27 X_3^2$  |
| $X_3 = 0$      | $D = 8,33 - 1,18 X_1 + 3,43 X_2 + 1,64X_1^2 - 0,12 X_1X_2 - 0,35X_2^2$ |



**Figure 32:** Surfaces des réponses Surfaces des réponses de la zone d'inhibition  
(*E. coli*) (a)  $X_3 = 0$ , (b)  $X_2 = 0$ , (c)  $X_1 = 0$

Les résultats ont confirmé que l'effet de % Fe était significatif pour l'inhibition de la bactérie *E. coli* par le matériau HDL. La figure 32a montre l'effet de pH (X<sub>1</sub>) et % Fe (X<sub>2</sub>) sur la zone d'inhibition de la bactérie à un temps d'hydrothermal fixe pris égale 12 h (X<sub>3</sub> = 0). La surface de réponse montre un effet remarquable du % Fe de 7 à 14,4 à faible pH (-1). En revanche l'effet négatif de pH a été bien observé sur la zone d'inhibition. La figure 32b représente la surface de réponse de l'effet combiné du %Fe et de l'hydrothermal traitement sur la zone d'inhibition de la bactérie *E. coli*, où le pH est réglée à son niveau central 9,5 (X<sub>2</sub> = 0). L'effet observable du % Fe sur la zone d'inhibition du *E. coli* a augmenté de 5,4 à 13 mm, par contre le paramètre HT dans la synthèse de HDL n'influe pas sur l'inhibition. Les effets de pH et de HT sur l'efficacité d'inhibition de la bactérie à un % Fe fixe de 50% (X<sub>2</sub> = 0) sont illustrés dans la figure 32c. Cette figure nous montre que l'efficacité du HDL vis-à-vis l'inhibition bactérienne a diminué de 13,5 à 9 mm avec un effet significatif positif de l'interaction entre pH et HT sur d'inhibition de *E. coli*.

Les conditions optimales de la synthèse de HDL pour l'inhibition de la bactérie *E. coli* ont été obtenues en analysant les données ci-dessus à l'aide du logiciel Statgraphics Centurion XVI. Ces valeurs optimales et le diamètre d'inhibition correspondant sont résumés dans le tableau 16.

**Tableau16** : les conditions optimales théoriques de la zone d'inhibition  
(cas de la bactérie *E. coli*)

| Variable               | Valeur code | Valeur reel | D (mm) Théorique |
|------------------------|-------------|-------------|------------------|
| pH, X <sub>1</sub>     | -1          | 8           |                  |
| % Fe, X <sub>2</sub>   | 0,97        | 98          | 16,81            |
| HT (h), X <sub>3</sub> | -1          | 0           |                  |

Les valeurs optimales des variables d'essai étaient : le pH (8), le % Fe (98 %) et le HT (0 h). Dans les conditions optimales, la zone d'inhibition de la bactérie *E. coli* est 16,81 mm.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est d'utiliser des outils théoriques et pratiques pour l'optimisation et la modélisation de la synthèse d'hydroxyde double lamellaire (HDL) de type  $\text{ZnFeAl-CO}_3$ . Cette synthèse des HDL qui se fait par la méthode de co-précipitation dépend de plusieurs paramètres. Pour cela les effets des facteurs opératoires et leurs interactions sur deux réponses étudiées qui sont l'efficacité d'adsorption du colorant orange G et la zone d'inhibition bactérienne (*S aureus* et *E coli*) sont étudiés à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences. C'est une méthode rigoureuse en vue d'un objectif précis et ceci avec un minimum d'essais. La matrice de Box et Behnken basé sur un modèle du second degré a été employé pour étudier cette optimisation.

La synthèse des HDLs est menée avec la variation de trois facteurs telle que le pH (8, 9,5 ou 11), le pourcentage du Fe (0, 50 ou 100%) et le traitement hydrothermale (0,12 ou 24 h).

Dans le cas de l'application environnemental vis-à-vis l'élimination du colorant et d'après l'étude statistique utilisant le logiciel *Statgraphics Centurion* nous pouvons conclure que :

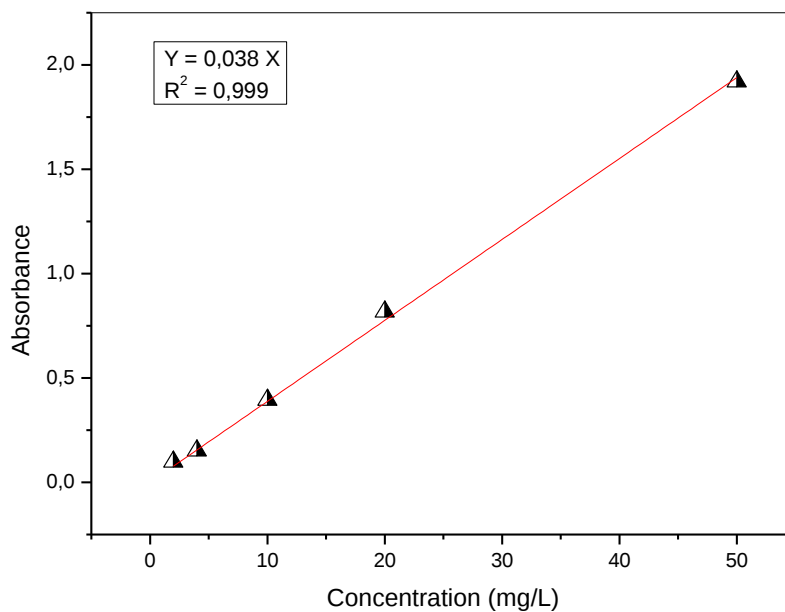
- Les facteurs pH et la fraction du fer ( $\% \text{Fe}^{3+}$ ) sont hautement significatifs (valeur-P < 0,05) avec un effet négatif sur l'élimination du colorant.
- La corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées sont satisfaisante ( $R^2 = 92,2 \%$ ).
- La recherche des conditions optimales, effectuée par l'analyse des diagrammes des surfaces de réponses, a permis de localiser la valeur optimale de l'adsorption du colorant,  $R = 59,39\%$ . Celle-ci correspond aux valeurs suivantes des facteurs : pH = 8,  $\% \text{Fe} = 0\%$ , et traitement hydrothermale = 0h.

Dans le cas de l'application antibactérienne, l'analyse statistique à montrer que :

- Les facteurs individuels de pH et  $\% \text{Fe}^{3+}$  sont considéré comme significatifs (valeur-p < 0,05) où le  $\% \text{Fe}^{3+}$  dans les matériaux HDLs influe positivement sur l'inhibition des deux bactéries étudiées.
- L'existence d'une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées :  $R^2 = 91,8 \%$  (*E coli*) et  $R^2 = 85,3 \%$  (*S aureus*).

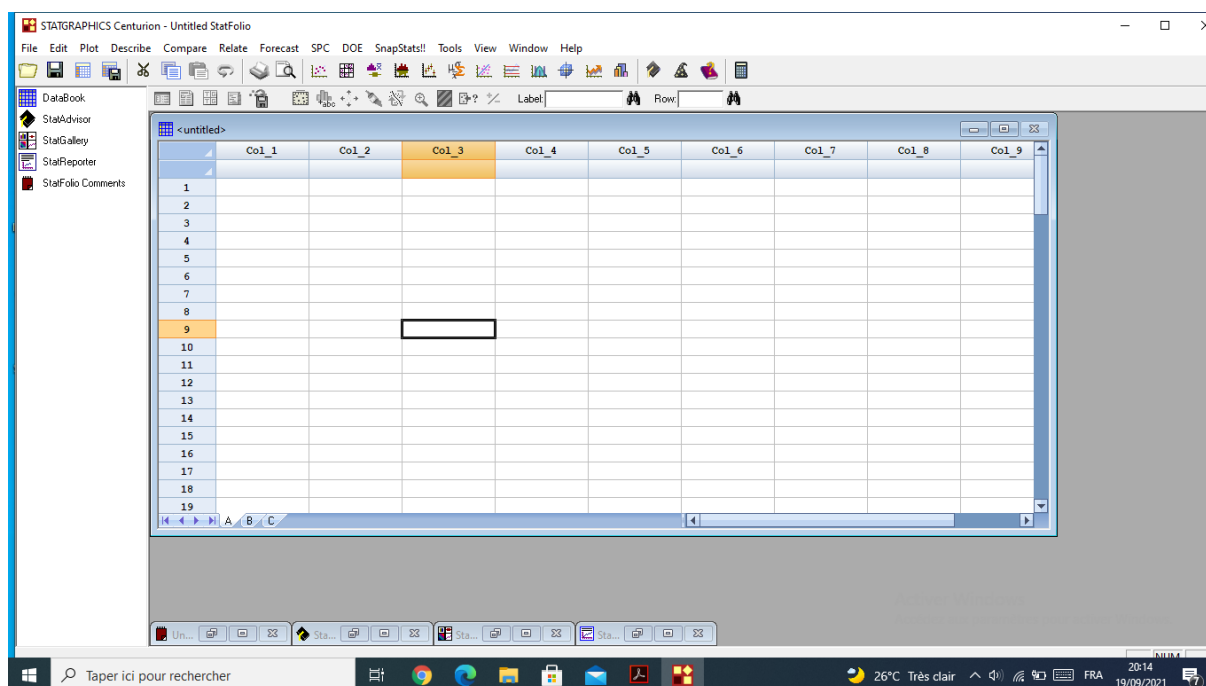
En perspectives, nous envisageons de compléter ce travail en faisant varier d'autres Facteurs telle que le rapport  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ , le temps d'agitation et le débit d'addition des solutions. L'utilisation des d'autres domaines l'application des matériaux HDLs.

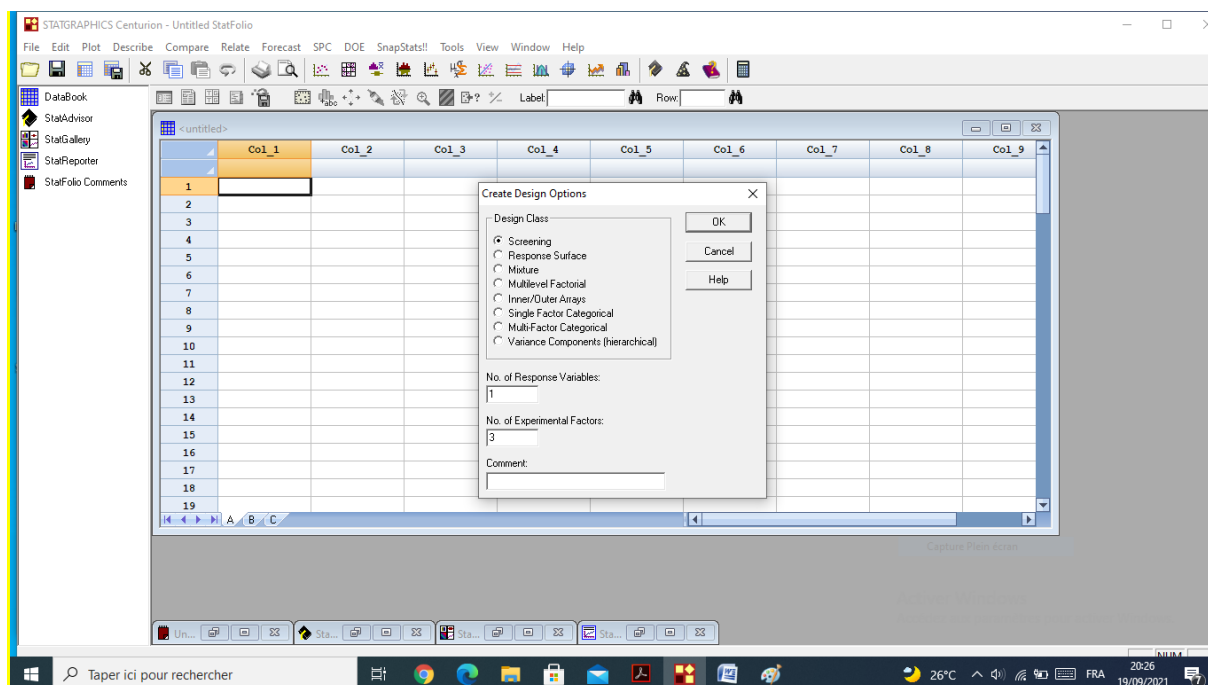
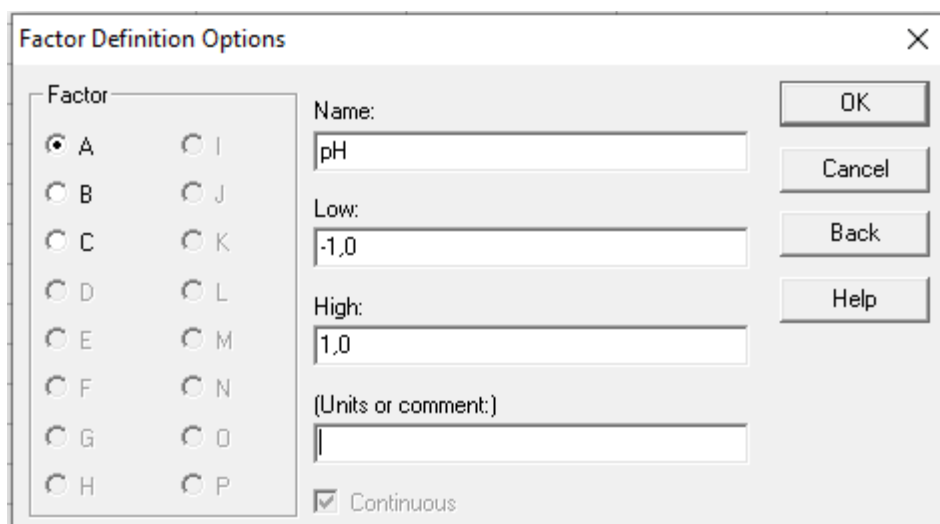
- Etablissement de la courbe d'étalonnage

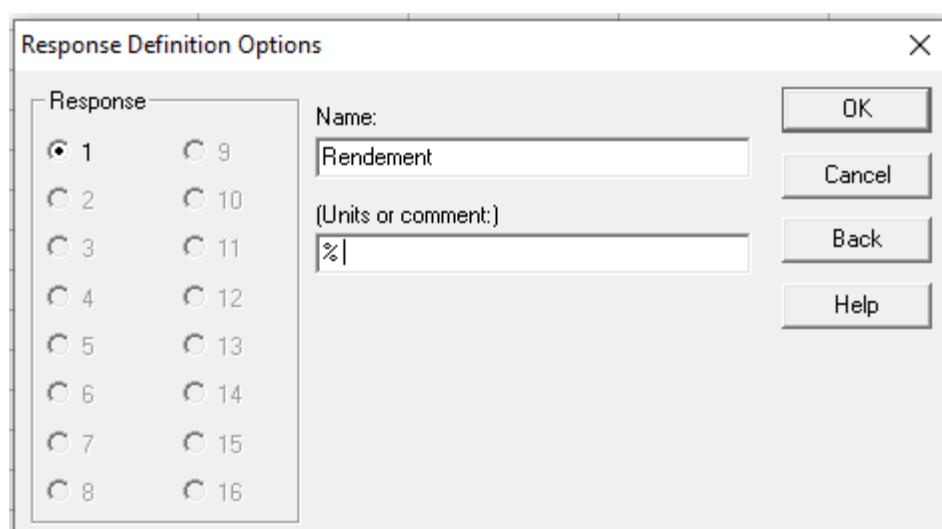


*Figure 33: courbe d'étalonnage du colorant orange G*

- Utilisation de logiciel *Statgraphics Centurion*

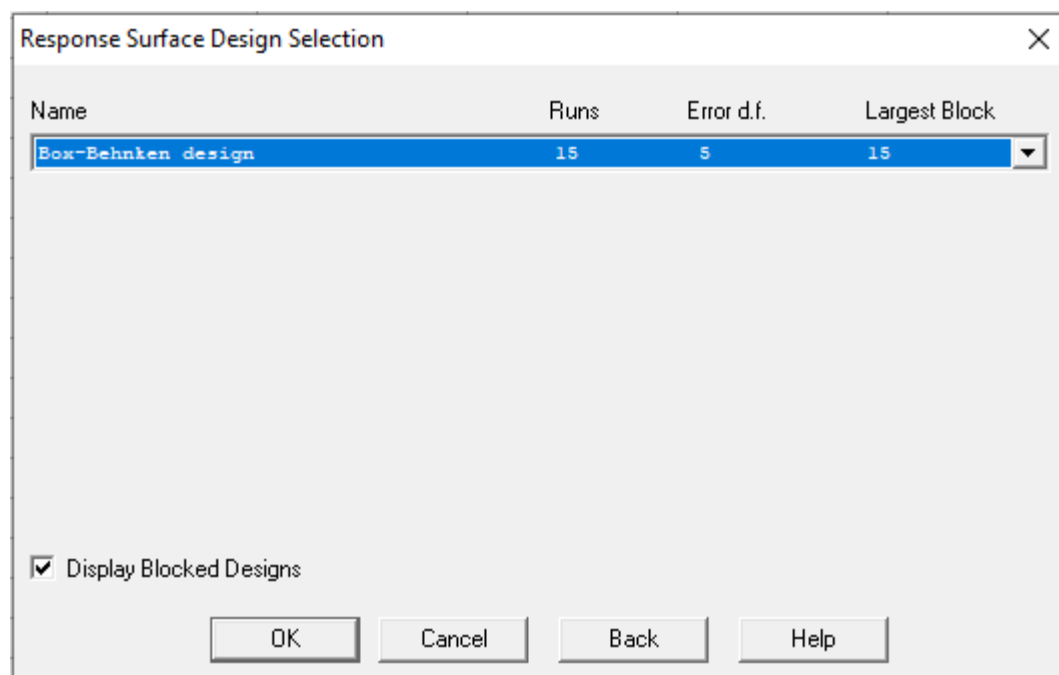


**Figure 34:** - Fenêtre d'accueil de Statgraphics Centurion**Figure 35 :** Fenêtre permettant d'indiquer les options du plan.**Figure36 :**Fenêtre permettant d'entrer les facteurs.



The dialog box titled "Response Definition Options" contains a "Response" section with 16 radio buttons arranged in two columns, numbered 1 to 16. Radio button 1 is selected. To the right, there is a "Name:" label followed by a text box containing "Rendement". Below this is a label "(Units or comment:)" followed by a text box containing "%". On the far right, there are four buttons: "OK", "Cancel", "Back", and "Help".

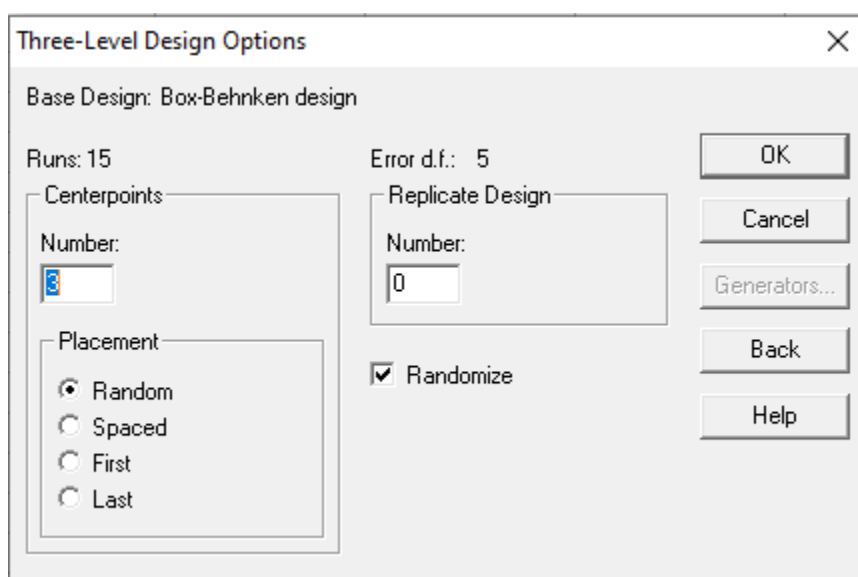
**Figure37:** Fenêtre permettant d'entrer la ou les réponses.



The dialog box titled "Response Surface Design Selection" features a table with four columns: "Name", "Runs", "Error d.f.", and "Largest Block". The table contains one row with the text "Box-Behnken design", the value "15", the value "5", and the value "15". Below the table, there is a checkbox labeled "Display Blocked Designs" which is checked. At the bottom, there are four buttons: "OK", "Cancel", "Back", and "Help".

| Name               | Runs | Error d.f. | Largest Block |
|--------------------|------|------------|---------------|
| Box-Behnken design | 15   | 5          | 15            |

**Figure 38:** Fenêtre permettant de choisir le plan.



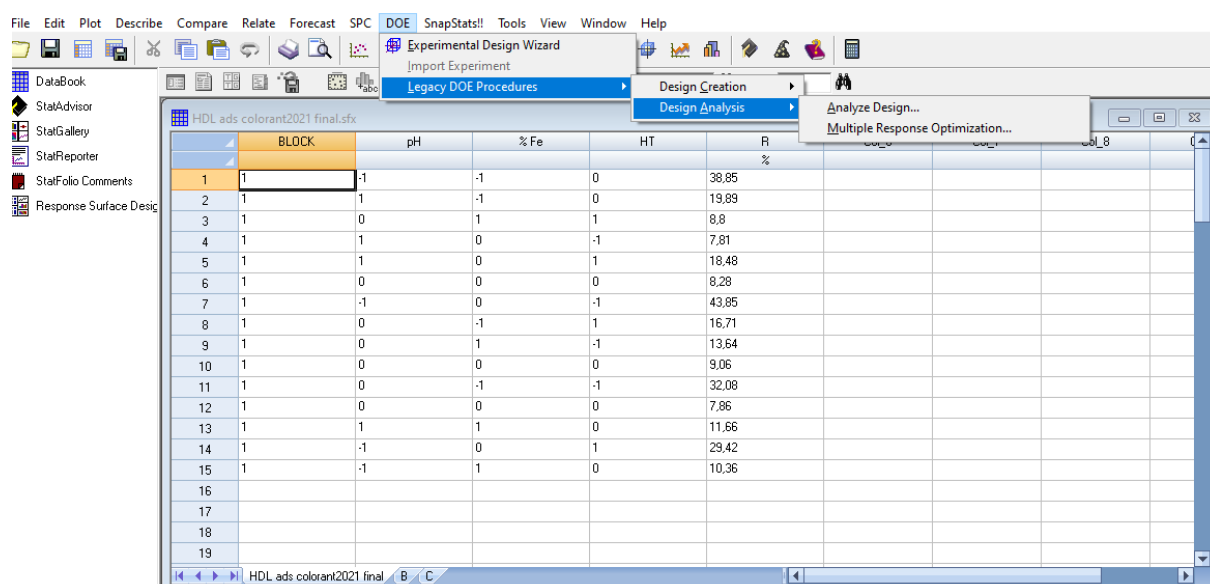
**Figure 39:** Fenêtre permettant de préciser les options du plan.

| <untitled> |       |      |      |      |           |       |
|------------|-------|------|------|------|-----------|-------|
|            | BLOCK | pH   | % Fe | HT   | Rendement | Col_6 |
|            |       |      |      |      | %         |       |
| 1          | 1     | 1,0  | 0,0  | 1,0  |           |       |
| 2          | 1     | 0,0  | 1,0  | -1,0 |           |       |
| 3          | 1     | 1,0  | -1,0 | 0,0  |           |       |
| 4          | 1     | 0,0  | 0,0  | 0,0  |           |       |
| 5          | 1     | 1,0  | 1,0  | 0,0  |           |       |
| 6          | 1     | -1,0 | -1,0 | 0,0  |           |       |
| 7          | 1     | 0,0  | 0,0  | 0,0  |           |       |
| 8          | 1     | 0,0  | 0,0  | 0,0  |           |       |
| 9          | 1     | 0,0  | -1,0 | -1,0 |           |       |
| 10         | 1     | -1,0 | 1,0  | 0,0  |           |       |
| 11         | 1     | -1,0 | 0,0  | 1,0  |           |       |
| 12         | 1     | 0,0  | 1,0  | 1,0  |           |       |
| 13         | 1     | 0,0  | -1,0 | 1,0  |           |       |
| 14         | 1     | 1,0  | 0,0  | -1,0 |           |       |
| 15         | 1     | -1,0 | 0,0  | -1,0 |           |       |
| 16         |       |      |      |      |           |       |
| 17         |       |      |      |      |           |       |
| 18         |       |      |      |      |           |       |
| 19         |       |      |      |      |           |       |

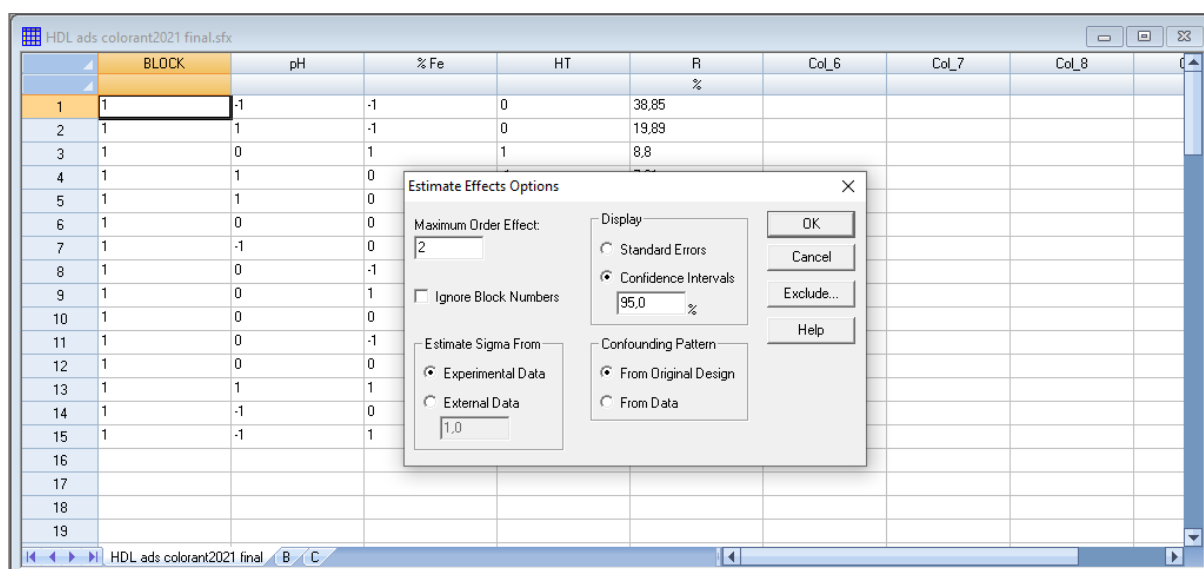
**Figure 40:** Plan d'expériences présenté sur le tableur de Statgraphics.

|    | BLOCK | pH | %Fe | HT | R<br>% | Col_6 |
|----|-------|----|-----|----|--------|-------|
| 1  | 1     | -1 | -1  | 0  | 38,85  |       |
| 2  | 1     | 1  | -1  | 0  | 19,89  |       |
| 3  | 1     | 0  | 1   | 1  | 8,8    |       |
| 4  | 1     | 1  | 0   | -1 | 7,81   |       |
| 5  | 1     | 1  | 0   | 1  | 18,48  |       |
| 6  | 1     | 0  | 0   | 0  | 8,28   |       |
| 7  | 1     | -1 | 0   | -1 | 43,85  |       |
| 8  | 1     | 0  | -1  | 1  | 16,71  |       |
| 9  | 1     | 0  | 1   | -1 | 13,64  |       |
| 10 | 1     | 0  | 0   | 0  | 9,06   |       |
| 11 | 1     | 0  | -1  | -1 | 32,08  |       |
| 12 | 1     | 0  | 0   | 0  | 7,86   |       |
| 13 | 1     | 1  | 1   | 0  | 11,66  |       |
| 14 | 1     | -1 | 0   | 1  | 29,42  |       |
| 15 | 1     | -1 | 1   | 0  | 10,36  |       |
| 16 |       |    |     |    |        |       |
| 17 |       |    |     |    |        |       |
| 18 |       |    |     |    |        |       |
| 19 |       |    |     |    |        |       |

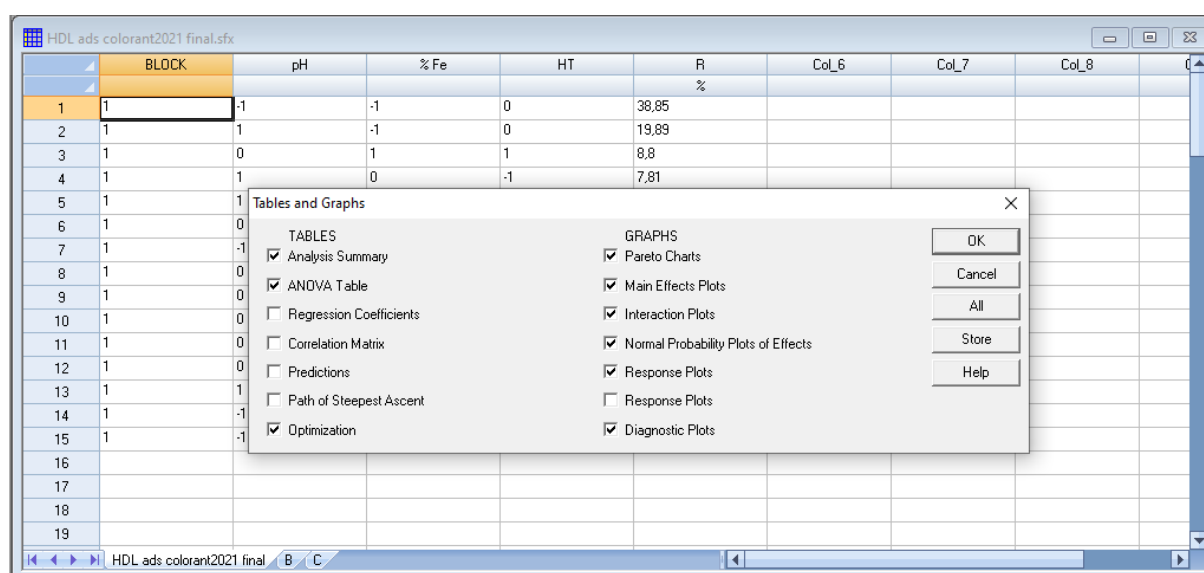
**Figure 41 :** Feuille de travail avec les résultats des essais.



**Figure 42:** Menus donnant accès à l'analyse du plan.



**Figure 43 :** Fenêtre permettant de préciser les options pour l'estimation des effets.



**Figure 44:** Tableau permettant de préciser les sorties souhaitées.



**Figure 42 :** Photo représente la zone d'inhibition de la bactérie E.coli



**Figure 43:** Photo représente la zone d'inhibition de la bactérie S aureus

- [1] Duan, X.; Evans, D.G., 2006. Layered Double Hydroxides Structure and Bonding. Springer, Berlin, pp. 119.
- [2] Choy, J.H., Choi, S.J., Oh, J.M., Park, T., 2007. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Appl. Clay Sci.* 36, 122–132.
- [3] Xu, Z.P., Zhang, J., Adebajo, M.O., Zhang, H., Zhou, C., 2011. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Appl. Clay Sci.* 53, 139–150.
- [4] Cuéllar, M., Pfaffen, V., Ortiz, P.I., 2016. Application of multi-factorial experimental design to successfully model and optimize inorganic chromium speciation by square wave voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* 765:37–44.
- [5] Komarneni S ,Kozai N and Roy R , *Mater J . Chem.*, 8 (6) ,1329-1331,1998.
- [6] Lakraimi M, LegrouiriA ,Barroug A , DeRoy A and Besse . *J. MaterCh*, 10 ,1007-1011, 2000.
- [7] E. Manasse, Rocce eritree e di aden della collezione issel, *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.* 24 (1915) 92.
- [8] J. H. Thomassin, J. C. Touray, Mixed-valence hydroxides as bioorganic host minerals, *Bull.Minéral* 105 (1982) 312-319.
- [9] W. Feitknecht, The formation of double hydroxide between bivalent and trivalents metals, *Helv. Chim. Acta*, 25 (1942) 555-569.
- [10] R. Allmann, The crystal structure of pyroaurite, *Acta Cryst.* 24 (1968) 972-977.
- [11] H. F. W. Taylor, Segregation and cation-ordering in sjogrenite and pyroaurite, *Miner Mag.* 37 (1969) 338-342.
- [12] RIVESV ,Layered double hydroxides:Present and Future, Nove Science Publishers, Inc.,139,2003.
- [13] Wang W , Xu Z , Guo Z , Jiang C , Chu W , Layered double hydroxide and related
- [14] R. Allmann, Double layer structures with brucitelike ions  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{+x}$ , *Chimia* 24 (1970) 99–108.
- [15]L. Ingram, H. F. W. Taylor, The crystal structures of sjögrenite and pyroaurite, *Mineral. Mag.* 36 (1969) 465- 479.

- [16] J. Wang, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick, Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces, *Geochimica et Cosmochimica acta*, 68 (2004) 3351-3365.
- [17] Frost R L , Bakon K H , Palmer S J , *Journal of Raman Spectroscopy*, 41 (1), 78-83, 2010.
- [18] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today* 11 (1991) 173-301.
- [19] R. Allmann, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 24 (1968) 972-977.
- [20] M. Titulaer, H. Talsma, J. Jansen, J. Geus, *Clay Minerals* 31 (1996) 263-277.
- [21] H. Taylor, *Mineralogical Magazine* 39 (1973) 377-389.
- [22] A. De Roy, *Synthèse et caractérisation de composés de type hydrotalcite: mesure de la conductivité ionique*, 1990.
- [23] A. Van der Pol, B. Mojet, E. Van de Ven, E. De Boer, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 4050-4054.
- [24] V. Rives, M.a.A. Ulibarri, *Coordination Chemistry Reviews* 181 (1999) 61-120.
- [25] C.J. Serna, J. White, S. Hem, *Clays and Clay Minerals* 25 (1977) 384-391.
- [26] C. Li, G. Wang, D.G. Evans, X. Duan, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 4569-4575.
- [27] TIAR C. *Etudes de l'élimination du 2,4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles*. Thèse magister. Algérie: Université Ferhat Abass (Sétif), 2010.
- [28] YOU Y., ZHAO H., VANCE GEORGE F. Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, Volume 205, Issue 3, 161-172.
- [29] LI F., WANG Y., YANG Q., EVANS D. G., FORANO C., DUAN X. Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl- layered double hydroxides in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials B*, 2005, Volume 125, 89-95..
- [30] REICHLER W. T. A nionic clay minerals. *Chem.Tech*, 1986, Volume 16, 58-63.
- [31] HIBINO T., YAMASHITA Y., KOSUGE K., TSUNASHIMA A. Decarbonation

Behavior of Mg-Al-CO<sub>3</sub> Hydrotalcite-like Compounds during Heat Treatment. *Clays and Clay Minerals*, 1995, Volume 43, Issue 4, 427–432.

[32] Santos R. M. M., Tronto J., Briois V., Santilli C. V. « Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO<sub>3</sub>layered double hydroxide for anionic dye adsorption: Insight ofthe aggregative nucleation and growth mechanism of LDH memory effect» *Journal of Materials Chemistry A*, Volume 5, Issue 20, 2017, Pages9998-10009.

[33] Bocher, F., Géhin, A., Ruby, C., Ghanbaja, J., Abdelmoula, M., and Génin, J.-M.R. (2004). Coprecipitation of Fe(II–III) hydroxycarbonate green rust stabilised by phosphate adsorption. *Solid State Sci.* 6, 117–124.

[34] Olf, H.-W., Torres-Dorante, L.O., Eckelt, R., and Kosslick, H. (2009). Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. *Appl. Clay Sci.* 43, 459–464.

[35] Vaysse, C. (2001). Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo,W) ou acrylate intercalés. phdthesis. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.

[36] Mostari, R. (2006). Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique. phdthesis. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.

[37] Géraud, E. (2006). Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses. phdthesis. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.

[38] Miyata, S., 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner.* 31, 305–311.

[39] Guivarch E. Z., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée,2004

[40] Pagga U., Brown D., The degradation of dyestuffs. Part II. Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere* 15 , pp. 479-491.(1986)

- [41] INRS., Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4<sup>ème</sup> trimestre. (2004).
- [42] J. J. Donze, Chimie de colorants, Source : pour savoir plus, code .k350.pages 1-7.
- [43]: DEPA (Danish Environmental Protection Agency).2000 «survey of azo-colorants in Denmark, toxicity and fate of azo dyes».
- [44]: Bauer C., Jacques P., Kalt A., 2001«photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>» j. photochem. Photobiology. a: chem., 140, p87-92.
- [45]: Alvares A.B.C., Dlaper C., Parsons s.A. 2001«partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters»a review. Env. Techn., 22, p409-427.
- [46]: PaggaU., Brown D.,1986 «the degradation of dyestuffs part ii: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests» Chemosphere, 15, 4,p479-491.
- [47]: Merouani D. R., 2011 «Université Des Sciences Et Technologies de Lille et Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem
- [48]: S.E .MANHAN Environnement chemistry ,6<sup>e</sup> Ed , U.S.A :Lewis publisher ,1994.
- [49] Pagga, U. et D. Brown The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15, 479-491. (1986).
- [50]Rehn L. Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. Arch. Klin Chir., 50, 588. (1895).
- [51] Brown M.A. et S.C. Devito Predicting azo dye toxicity. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 12, 405-414. (1993).
- [52] : Moreno-castilla, C. Adsorption of organique molecules from aqueous solution, 42, 83, 94, 2004.
- [53] : Stoekli F, Lavanchy A., Hugi-Cleary D.; In: Meunier F Editor, <<fundamentals of Adsorption. FOA-6>>, Paris: Elsevier, 75-80, (1998).
- [54] : (El Azzouzi , 1999 ;Mechrafi , 2002 ).
- [55] : C.Tomlin : The pesticide manualm,11<sup>ème</sup> edition , (1997), p28 .

- [56] : C .Beckman : la surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des particules, (1999), p28.
- [57] : M . A.Slasli : Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale . Thèse de doctorat Université de Neuchâtel, (2002), p 28 .
- [58] : Carmen MANOLE C, France, (2007).
- [59] : Alok Mittal, Dipika Kaur, Jyoti Mittal. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials. Journal of Hazardous materials, 163(2009)568-577.
- [60]: A.TALIDI, << Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée>>, thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2006).
- [61] : E . SLEJKO, M.DEKKER.\_Adsorption Thechnology : a step by step approach to process evaluation and application , Ed M.DEKKER,New York 1985,135 p .
- 7]D.Ruthven ;principalofadsorption and adsorption process , (1984) ,135p.
- [62] : Mohit R, Sunkersett , thecnique d'ingénieur . Op2ration unitaire JB 2 ,J2730(2008)
- [63] : M.A Slasli , Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale .these doctorat ,université de NEUCHATEL ,2002 .
- [64] Choy J H, Chai S J, Oh J M, and Park T , Clay minerals and layered double hydroxides novel biological applications. Applied Clay Science.36,122-132 ,2007.
- [65] Malachová K , Prau P, Rybková Z, and Kozák O , Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites, Applied Clay Science.53,642-645.2011.
- [66] Yang Q, Jiao Z ,Ouyang Y , and Chen Y , Preparation and characterization of antibacterial Zn<sup>2+</sup> exchanged montmorillonites. Journal of Wuhan University of Technology Mater.sci. Ed. 25, 725-729 ,2010.
- [67] Yamada Z ,Ohta K , TAKEUCHI S , SUZUKI K , and MORI T, Preparation and properties of antibacterial clay interlayer compound. Kagaku Ronbunshu. 17,29-34 ,1991.
- [68] Hu C, Xu Z, and Xia M, Antibacterial effect of Cu<sup>2+</sup> exchanged montmorillonites on *Aeromonas hydrophila* and discussion on its mechanism, Veterinary microbiology. 109, 83-88 ,2005.

- [69] Prescott, L.M., Harley, J.P., Klein, D.N. Microbiology. 4th Edition, The mcgraw-Hill Companies, Inc., New York, pp685, 1999.
- [70] Meyer, A, Deiana, J, et Bernard, A. Cours de microbiologie générale avec problèmes et exercices corrigés. Wolters Kluwer, France. 2004.
- [71] Gram, H,C, Ueber die isolirteFarbung der Schizomyceten in Schnitt- und Trockenpreparaten. Fortschritte der Medcin; 2, 185-189, 1884.
- [72] Le minor. L et Veron. M, bactériologie médicale. Médecine-science Flammario, p : 10-51, 1982.
- [73] Hancock, R. E. W. Resistance mechanisms in pseudomonas aeruginosa and other nonfermentative gram-negative bacteria. ClinicalInfectiousDiseases, 27, 93-99,1998.
- [74] Boukhatem F. Activité antibactérienne de l’huile essentielle de deux épices : SyzygiumAromaticum et IlliciumVerum.Mémoire de master.Université de Mostaganem.2017.
- [75] Russell, A. D, Plasmids and bacterial resistance to biocides. Journal AppliedMicrobiology, 83, 155, 1997.
- [76] Mokhtar A. Etude de l’échange ionique de la magadiite-Na avec du cuivre et du zinc.Application comme agents antibactériens.Mémoire de magister.2009.
- [77] Fowlkes W.Y. et Creveling C.M. L’ing’énierie robuste. 1998.
- [78] J.J. Rousselle, Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l’imagerie médicale. Université François Robelais, **2003**.
- [79] J. J. Driesbeke, J. Fine, G. Saporta, Plans d'expériences: applications à l'entreprise. Editions *TECHNIP*, **1997**.
- [80 ]Engineering statistics handbook, Process Improvement, (Chapitre 5), **2006**.
- [81] Goupy J., Pratiquer les plans d’expériences. *Editions DUNOD*, **2005**.
- [82] H. Angellier, Thèse doctorat. Nanocristaux d’amidon de maïs cireux pour applications aux composites.Université Grenoble 1, **2005**
- [83] H. Angellier, Thèse doctorat. Nanocristaux d’amidon de maïs cireux pour applications aux composites. Université Grenoble 1, 2005.
- [ 84] S. L. C. Ferreira, W. N. L. dos Santos, M. A. Bezerra, V. A. Lemos, J. M. Bosque - Sendra, Anal Bioanal Chem. 2003, 375, 443–449.

- [85] S. Trabelsi, N. Oturan, N. Bellakhal, M. A. Oturan, J. Mater. Environ. Sci. 2012, 3 (3), 426-433.
- [86] J. Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur, mesures et contrôles. R 275, 1-23.
- [87] A. Kamoun, M. M. Chaabouni, H.F. Ayedi, Techniques de l'ingénieur, Doc. M 1429, 1-24.
- [88] S. Nosrati, N. S. Jayakumar, M. A. Hashim, Desalination. 2011, 266, 286–290.
- [89] E.Y. Yazici, H. Deveci, Hydrometallurgy. 2013, 139, 30–38.
- [90] M. Cobas, M. A. Sanromán, M. Pazos, Bioresource Technol. 2014, 160, 166–174.
- [91] S. L. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brand, E. G. P da Silva, L. A. Portugal, P.S. dos Reis, A. S. Souza, W. N. L, Analytica Chimica Acta. 2007, 597, 179–186.
- [92] C. H. Dong, X. Q. Xie, X. L. Wang, Y. Zhan, Y. J. Yao, Food and bioproducts processing, 2009, 87, 139–144.
- [93] M. Sautour, P. Mary, N. E. Chihib, J. P. Hornez, Journal of Applied Microbiology, 2003, 95, 807–813.
- [94] R. Lahlali, S. Massart, M. N. Serrhini, M. H. Jijakli, International Journal of Food Microbiology. 2008, 122, 100–108.
- [95] (Ferreira et al., 2007).
- [96] Adesokan et al., 2007
- [97] Doughari et al., 2007).
- [98] (García-Ayuso et al., 1999 ; Lazic, 2004).
- [99] Wantala, K., Khongkasem, E., Khlongkarnpanich, N., Sthiannopkao, S., & Kim, K. W. (2012). Optimization of As (V) adsorption on Fe-RH-MCM-41-immobilized GAC using Box–Behnken Design: Effects of pH, loadings, and initial concentrations. *Applied geochemistry*, 27(5), 1027-1034.



## ملخص

يتعلق هذا العمل بتحسين ونمذجة تحضير هيدروكسيدات الصفائح المزدوجة (HDL) من نوع  $\text{Zn Fe Al-CO}_3$ . HDLs هو طين أنيوني ذو خصائص هيكلية كبيرة تسمح باستخدامه في مختلف المجالات (الحفز، البيئة، الطب، الأدوية، إلخ...). تمت دراسة تأثير بعض المتغيرات وهي: الأس الهيدروجيني نسبة الحديد ومدة المعالجة الحرارية المائبة باستخدام التصميم التجريبي باستخدام مصفوفة Box-Behnken. تم استخدام منهجية سطح الاستجابة لتطوير نموذج رياضي للتنبؤ بتأثيرات جميع العوامل المذكورة أعلاه، بالإضافة إلى تفاعلاتها على كفاءة امتزاز الصبغة (البرتقالي G) وعلى التنشيط البكتيري (*S aureus* و *E coli*). أظهر التحليل الإحصائي للنموذج تأثير كفاءة الامتزاز ومنطقة التنشيط بالتغيرات في العوامل السابقة، تم أيضًا نمذجة النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام برنامج Statgraphics centurion XVI.I. تشير كذلك قيم معاملات التحديد ( $R^2$ ) إلى توافق النتائج المتوقعة مع القيم المرصودة.

**الكلمات المفتاحية:** هيدروكسيدات صفائح مزدوجة، تنشيط بكتيري، امتزاز، تصميم تجريبي

## Résumé

Ce travail concerne l'optimisation et la modélisation de la synthèse des hydroxydes double lamellaire (HDL) de type  $\text{Zn Fe Al-CO}_3$ . Les HDLs sont des argiles anioniques possédant une grande particularité structurale qui autorise leur utilisation dans divers domaines (catalyse, environnement, médicales, pharmaceutiques etc...). L'influence de quelques paramètres à savoir: le pH, le pourcentage de fer et la durée du traitement hydrothermal a été étudié par la méthode des plans d'expérience utilisant la matrice de Box-Behnken. La méthodologie de surface de réponse a été utilisée pour développer un modèle mathématique pour prédire les effets de tous les paramètres ci-dessus ainsi que leurs interactions sur l'efficacité d'adsorption du colorant (orange G) et sur inhibition bactérienne (*S aureus* et *E coli*). L'analyse statistique du modèle a révélé que le rendement d'adsorption et la zone d'inhibition ont été affectés par les changements des paramètres précédents. Les résultats obtenus ont également été modélisés à l'aide du logiciel Statgraphics centurion XVI.I. Les valeurs des coefficients de détermination ( $R^2$ ) indiquent un bon ajustement des résultats prévus avec celles des valeurs observées.

**Mots-Clés:** Hydroxydes double lamellaire, Inhibition bactérienne, Adsorption, Plan d'expérience.

## Abstract

This work concerns the optimization and the modeling of layered double hydroxides synthesis (HDL) of  $\text{Zn Fe Al-CO}_3$  type. HDLs are anionic clays possessing a great structural characteristic which allows their use in various fields (catalysis, environment, medicine, pharmaceuticals etc...). The influence of some parameters, namely: the pH, the percentage of iron, and hydrothermal treatment duration was studied by the methodologies of the experimental design using the Box-Behnken matrix. The response surface methodology was used to develop a mathematical model to predict the effects of all of the above parameters as well as their interactions on the dye adsorption efficiency (orange G) and on bacterial inhibition (*S aureus* and *E coli*). Statistical analysis of the model revealed that the adsorption efficiency and the zone of inhibition were affected by changes in the previous parameters. The results obtained were also modeled using Statgraphics centurion XVI.I software. The values of determination coefficients ( $R^2$ ) indicate a good fit of the predicted results with those of the observed values.

**Keywords:** Layered double hydroxides, Bacterial inhibition, Adsorption, Experimental design