

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي الأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE BIOLOGIE



MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme Master LMD

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Biologique

Option : Microbiologie Appliquée

THÈME :

Préparation de zéolite ZSM-5 incorporé par Ti^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} et leurs activités antimicrobiennes

Présenté par :

M^{elle}. Malika SEGA

Soutenu le 04/Juillet/ 2022 devant le jury composé de :

Présidente	Mme ALLALFarida,	MCA, Université Laghouat,
Examinatrice	Mme ABDESSELAM Amira	MAA, Université Laghouat,
Encadrante	Mme BENCHIKH Imen	MCB, Université Laghouat,
Co-encadrant	Mr KOUADRI Youcef	MCB, Université Laghouat,

Année Universitaire 2021/2022

Résumé

Depuis la première synthèse de la zéolithe ZSM-5 en 1972, ce matériau microporeux n'a cessé de connaître un intérêt croissant à cause de ses multiples applications dans plusieurs domaines, y compris la microbiologie, ces matériaux étant considérés d'intérêt clinique contre les bactéries résistantes aux antibiotiques. Notre travail consiste à synthétiser les métallo aluminosilicates de type MFI M ZSM-5 (M =Cu, Zn et Ti) par voie hydrothermale directe. Les zéolithes incorporées obtenues sont caractérisées par des différentes techniques d'analyse (DRX, UV-Vis et FTIR) et appliquées comme agents antimicrobiens contre *E. coli* et *Staphylococcus aureus*. Les résultats des tests indiquent que le cuivre e le zinc ont une excellente capacité à inhiber la croissance bactérienne en comparaison avec le titane.

Mot clé : matériaux microporeux, MFI (ZSM-5), antimicrobien, *E. coli* et *Staphylococcus aureus*

Abstract

Since the first synthesis of ZSM-5 zeolite in 1972, this microporous material has known growing interest because of its multiple applications in several fields, including microbiology because of clinical interest against antibiotic resistant bacteria. Our work consists in synthesizing metallo aluminosilicates of MFI M ZSM-5 type (M = Cu, Zn and Ti) by direct hydrothermal way. The incorporated zeolites obtained are characterized by different analysis techniques (XRD, UV-Vis and FTIR) and applied as antimicrobial agents against *E. coli* and *Staphylococcus aureus*. Test results indicate that copper and zinc have excellent ability to inhibit bacterial growth compared to titanium.

Key words: Microporous materials, MFI (ZSM-5), antimicrobien, *E. coli* and *Staphylococcus aureus*

ملخص

في عام 1972 ، شهدت هذه المادة الصغيرة التي يسهل اختراقها اهتمامًا متزايدًا ZSM-5 منذ التوليف الأول للزيوليت بسبب تطبيقاتها المتعددة في العديد من المجالات ، بما في ذلك علم الأحياء الدقيقة ، وتعتبر هذه المواد ذات أهمية إكلينيكية MFI M ZSM-5 ضد البكتيريا المقاومة للمضادات الحيوية. يتكون عملنا من توليف سيليكات الألمنيوم المعدني من نوع بالطريق الحراري المائي المباشر. تتميز مركبات الزيوليت المدمجة التي تم الحصول عليها (M = Cu ، Zn و Ti) 5 (E. ويتم تطبيقها كعوامل مضادة للميكروبات ضد (FTIR و UV-Vis و XRD) بتقنيات تحليل مختلفة تشير نتائج الاختبار إلى أن النحاس والزنك لهما قدرة ممتازة على تثبيط نمو (*E. coli ;Staphylococcus aureus*). البكتيريا مقارنة بالتيتانيوم

الكلمات المفتاحية : المواد ، مضادات الميكروبات ، MFI (ZSM-5) ، *E. coli ;Staphylococcus aureus*

Remerciements

*Je remercie tout d'abord **Dieu** tout puissant de m'avoir donné la force et la connaissance pour accomplir cette action*

*Dans le cadre de ce mémoire, je tiens à remercier, profondément mon promotrice « **Dr.BENCHIKH Imen** » pour la qualité d'encadrement, la rigueur scientifique sa gentillesse et pour le soutien dont j'ai bénéficié tout au long de la période d'élaboration de ce mémoire ainsi que «**Dr KOUADRI Youcef**» de l'avoir honoré en Co-encadrement .*

*Je remercie « **Dr ALLAL Farida**» d'avoir accepté de présider le jury*

*Toute ma gratitude à « **Dr ABDESSLAM Amira** » avoir examiner ce travail.*

*Je suis infiniment reconnaissante à **Pr GOUZI Hicham** et **Dr MADOURI Redouan** pour les informations et les échantillons de données qu'il m'a procuré sans lesquels ce travail n'aurait pas été possible et pour ses disponibilités à répondre à mes questions et sa serviabilité qui n'a d'égale que ses modesties.*

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des ingénieurs de laboratoire de département de biologie université Amar Telidji –Laghouat et mes collègues doctorantes chimistes en laboratoire de recherche de l'université de Laghouat pour leurs services et leur aide.

A tous ceux et à toutes celles dont les acronymes n'apparaissent pas sur cette page, ils sont nombreux, qu'ils demeurent convaincus, que je ne les ai point oubliés et qu'ils soient assurés de ma profonde gratitude. Merci.

Liste des figures

<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Figure 1- Éléments constructifs de la structure d'une zéolithe ZSM-5.....</i>	4
<i>Figure 2- Canaux de la ZSM-5.....</i>	4
<i>Figure 3- Diffractogramme de la ZSM-5 calciné (à droite) et non-calciné (à gauche).....</i>	5
<i>Figure 4- Morphologie des cristaux ZSM-5.....</i>	6
<i>Figure 5- Photo d'un autoclave de 40 ml et de sa chemise en Téflon</i>	6
<i>Figure 6 -Programme de température utilisée pour la calcination.....</i>	9
<i>Figure 7- Images microscopiques des différents micro-organismes.....</i>	10
<i>Figure 8 -Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale, utilisant TPABr ou TPAOH comme agent structurant en milieu alcalin et traitement thermique pour l'obtention de ZSM-5.....</i>	17
<i>Figure 9-Diffractogrammes de la [Zn] ZSM-5.....</i>	18
<i>Figure 10- Spectres IR de la [Zn] ZSM-5.....</i>	19
<i>Figure 11- Spectres UV vis de la [Zn] ZSM-5.....</i>	19
<i>Figure 12: Diffractogrammes de la [Cu] ZSM-5.....</i>	20
<i>Figure 13 - Spectres IR de la [Cu] ZSM-5.....</i>	21
<i>Figure 14- Spectres UV vis de la [Cu] ZSM-5.....</i>	21
<i>Figure 15- Diffractogrammes de la [Ti] ZSM-5.....</i>	22
<i>Figure 16- Spectres IR de la [Ti] ZSM-5.....</i>	22
<i>Figure 17- Spectres UV vis de la [Ti] ZSM-5.....</i>	23
<i>Figure 18- Image de l'appareil diffractomètre Brüker AXS D8.....</i>	24
<i>Figure 19- Image de l'appareil spectrophotomètre Bruker Vector 22.....</i>	26
<i>Figure 20- Image de l'appareil Spectroscopie UV-visible.....</i>	27
<i>Figure 21- Image de presse hydraulique manuelle.</i>	27
<i>Figure 22- Four Pasteur.....</i>	28
<i>Figure 23 -Test halo d'inhibition E. Coli, [Cu]- ZSM-5, [Ti]- ZSM-5, [Zn]-ZSM-5.....</i>	33
<i>Figure 24- Halo d'inhibition a) Cu ZSM-5-E.coli, b) Cu ZSM-5- Staphylococcus aureus..</i>	34
<i>Figure 25- Courbes de croissance bactérienne E. coli. b'exposé à la zéolithe ZSM-5 Cu et Zn.....</i>	35

Liste des tableaux

Titre	Page
<i>Tableau 1- instruments utilisés pour les essais biologiques.....</i>	15
<i>Tableau 2 : liste des produits utilisés.....</i>	16
<i>Tableau 3 Caractéristiques des différentes sources utilisées.....</i>	17
<i>Tableau 4 : Attribution et position des bandes de vibration des zéolithes MFI dans le domaine 4000-400 cm-1 en se référant à la classification de Flanigen.....</i>	25

SOMMAIRE

	Page
RESUME (en Français)	
RESUME (en Arabe)	
RESUME (en Anglais)	
Liste des abbreviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
INTRODUCTION	1

Chapitre I : Etude Bibliographique

1. Généralité sur les Zéolithes.....	3
1.1. Zéolithes.....	3
1.2. Zéolithe ZSM-5 "Zeolite Socony Mobil-5".....	3
1.3. Morphologie des zéolithes de type MFI.....	5
2. Protocoles de synthèses hydrothermales de zéolithes	6
2.1. Synthèses classiques.....	6
2.2. Synthèses en basique.....	7
2.3. Synthèses en milieu Fluorure	7
2.4. Calcination des échantillons.....	8
3. Conditions de synthèse des zéolithes MFI en milieu fluoré alcalin	8
4. Introduction des métaux de transitions ou synthèse de <i>M-ZSM-5</i>	8
5. Méthode de synthèse de quelques métalloaluminosilicates cristallisés par synthèse directe.....	9
6. Généralités sur les micro-organismes et les antimicrobiens	10
7. Agent antibactérienne.....	11
7.1. Bactéries.....	11
7.2. Définition d'un agent antibactérienne.....	11
7.3. les champignons.....	11
7.4. Nature et l'état des micro-organismes.....	12
7.5. Rôle de l'environnement.....	12
7.6. Nature de l'agent antibactérienne.....	12

7.6.1. Agents physiques.....	12
7.6.2. Traitements thermiques.....	12
7.6.3. Chaleur sèche.....	12
7.6.4. Stérilisation par filtration sur membrane.....	13
8. Agents chimiques.....	13
9. Agent biologique (Chimio-thérapeutiques)	14

Chapitre II [Matériel et méthode]

1. Lieu d'étude.....	15
2. Instruments.....	15
3. Produits utilisés.....	15
4. Microorganismes testés.....	16
5. Protocole de synthèse pour l'obtention de ZSM-5.....	16
5 .1. Sources de silicium.....	17
5 .2. Sources d'aluminium.....	17
5 .3. Agents structurants.....	17
6. Synthèse et caractérisations des métallo-aluminosilicates incorporées	18
6.1. Protocole de la synthèse de la [Zn] ZSM-5.....	18
6.1.1. Diffraction des rayons X de la [Zn] ZSM-5.....	18
6.1.2. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) de la [Zn] ZSM-5.....	18
6.1.3. Spectroscopie UV visible.....	19
6.2. Synthèses de zéolithes [Cu] ZSM-5 et Caractérisations.....	20
6.2.1. Diffraction de rayons X de la [Cu] ZSM-5.....	20
6.2.2. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) de la [Cu] ZSM-5.....	20
6.2.3. Spectroscopie de l'UV visible [Cu] ZSM-5.....	21
6.3. Synthèses de zéolithes [Ti] ZSM-5 et Caractérisations.....	21
6.3.1. Diffraction des rayons X de la [Ti] ZSM-5.....	22
6.3.2. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) de la [Ti] ZSM-5.....	22
6.3.3. Spectroscopie UV visible de la [Ti] ZSM-5.....	23
6.4. Préparation la zéolithe échangée avec le cuivre et le zinc.....	23
7. Méthode de cartérisation des métallo silicate.....	23
7. 1. Diffraction de rayons X.....	23
7.2. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.....	25
7.3. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (DRUV).....	26

8. Pressage des matériaux obtenus.....	27
8.1. Stérilisation des disques.....	27
9. Application biologique de métallo-silicates.....	28
9.1. Tests préliminaires.....	28
9.2. Vérification de la pureté des souches.....	28
9.3. Conservation des souches.....	28
9.4. Observation macroscopique.....	28
9.5. Observation microscopique.....	28
9.6. Coloration de Gram.....	28
10. Méthodes de détermination de l'activité antimicrobienne de métallo-silicalites.....	29
10. 1. Préparation milieu MHA et MHB.....	29
10.2. Préparation des suspensions bactériennes.....	29
10.3. Ensemencement en masse dans la boîte de Pétri.....	29

Chapitre III [résultat et discussion]

1. Etude de l'activité antibactérienne des matériaux incorporés M-ZSM-5 (M= Zn,Cu ,Ti)	32
2. Test de l'inhibition de croissance des bactéries par matériaux incorporés.....	32
3. Test de l'inhibition de croissance des bactéries par matériaux échangés.....	33
4. Etude cinétique <i>E.coli</i> après traitement des matériaux échangés par Cuivre et Zinc.....	34
Conclusion	38

Références

Liste des abréviations

DRX : diffraction de rayon x

E. Coli : *Escherichia coli*

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

ICDD: International centre for diffraction Data

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

IZA : International Zeolite Association (Association Internationale des Zéolithes)

MFI : Mobil five

MHB : Mueller Hinton Bouillon

MHA : Mueller Hinton Agar (milieu de culture bactérienne)

SBU: Secondary building unit

TEOS : tétraéthoxysilane

TPABr : Bromure de tétrapropylammonium

TPAOH : Hydroxyde de tétrapropylammonium

UFC : Unité Formant Colonies

UV : ultra-violet

XRF : Fluorescence des rayons X

ZSM-5 : zeolite socony mobile-5

ZnO : Oxyde de zinc

Introduction

La chimie et la biologie font aujourd'hui partie de notre environnement quotidien, ces deux disciplines étant à la croisée de nombreuses industries et de nombreux secteurs. En raison de leurs propriétés particulières dans l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs. Cet intérêt se justifie par leurs propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore ainsi qu'une surface spécifique élevée. [1]

Ces solides poreux se caractérisent à l'échelle atomique par l'existence des pores, Les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux permettent d'entrevoir leur utilisation dans des domaines divers et variés comme la catalyse, l'adsorption, la séparation, la chromatographie, la biochimie comme support pour l'immobilisation d'enzyme ou la libération de médicament, les efforts des chercheurs se sont donc orientés vers la synthèse de matériaux ayant des tailles de pores plus importantes. L'attention des chercheurs s'est focalisée sur l'utilisation des propriétés de surface de la ZSM-5 [2-4].

L'objectif de ce travail est mis en œuvre un système de synthèse des nanocristaux M-ZSM-5 en milieu fluoré alcalin avec des applications dans le domaine biologique.

Pour atteindre cet objectif, l'influence des paramètres expérimentaux intervenant dans les principales étapes de l'élaboration de ces matériaux : la synthèse a été étudiée dans un travail a été effectuée au laboratoire des chimie des matériaux à l'université d'Oran 1

Les paramètres de synthèse étudiés sont la température et la durée des étapes de synthèse, les conditions d'agitation (statique ou agité).

Ce travail est structuré en trois chapitres.

Le premier chapitre présente les matériaux microporeux zéolithes : un rappel historique sur les matériaux microporeux et plus particulièrement sur ZSM-5 type MFI, Le mécanisme de formation de ce de matériau type MFI sera par la suite présenté. Enfin, utilisation de ces matériaux (zéolithes) comme agent antimicrobienne

Le deuxième chapitre décrit les appareils utilisés pour analyse des matériaux et les instrument biologie employés, ainsi que les principes et conditions expérimentales des différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail.

Le troisième chapitre est articulé autour de deux parties. La première présente la des matériaux selon les protocole proposés ainsi les caractérisations. La seconde résume les résultats obtenus Après une revue bibliographique des principales méthodes utilisées comme agent antibactérien certaines ont été testées sera discuté.

Enfin, dans une conclusion générale, les principaux résultats ainsi que les perspectives de ce travail de thèse seront présentés.

Chapitre I [Etude Bibliographique]

1. Généralité sur les Zéolithes

Ce premier chapitre, donne brièvement quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté dans cette étude.

La première partie de ce chapitre consistera à faire un rappel historique sur les matériaux microporeux, Cette partie sera porté sur l'exploitation des conditions de synthèse en milieu fluoré et alcalin, les différents modes de synthèse des nanostructures ZSM-5 et leur activation cationique par l'incorporation des métaux de transition. La seconde partie est consacrée à l'étude sur les agents antibactériens.

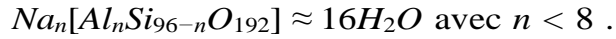
1.1. Zéolithes

Les zéolithes sont des minéraux poreux cristallins. Ce sont généralement des aluminosilicates que l'on trouve dans les bassins sédimentaires et dans des régions volcaniques. Elles furent découvertes pour la première fois par le minéralogiste suédois *Cronstedt* [5] Observant que, chauffée, la stilbite (uneroche ou pierre) semblait bouillir, il proposa alors l'appellation « zéolithe » qui provient du grec «*zéo* : bouillir » et «*lithos* : pierre ». Depuis, des dizaines de zéolithes naturelles ont été découvertes. Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates. Leur structure cristalline tridimension- nelle résulte de l'agencement de tétraèdres TO_4 («*T*» étant un atome à coordinence tétraédrique représentant généralement les éléments *Si* et *Al*) deux tétraèdres adjacents partageant un même atome d'oxygène.

1.2.Zéolithe ZSM-5 "Zeolite Socony Mobil-5" :

Parmi les zéolithes, un type a retenu l'attention, en l'occurrence la ZSM-5, en raison de leurs propriétés particulières dans de nombreux procédés industriels, tels le déparaffinage des huiles lourdes [6] .

Ces propriétés dues à la sélectivité de forme au niveau des réactifs, des complexes intermédiaires ou des produits de réaction [7].dépendent de la dimension, de la géométrie des canaux et de la morphologie des cristaux (taille et forme). Ces paramètres ainsi que le degré de cristallinité et la pureté de la zéolithe obtenue dépendent d'un certain nombre de facteurs cités auparavant l'alcalinité[8], la température [9], le temps de cristallisation et nature des réactifs[10] , le type et la teneur en cations alcalins[11], la composition chimique du mélange réactionnel [12] et la méthode de préparation [13].La zéolithe ZSM-5 (*MFI*) " Zéolite Socony Mobil 5 " a pour formule générale :



Elle a été synthétisée pour la première fois en 1972 par *Argauer* et *Landolt*. La zéolithe brute de synthèse (zéolithe qui contient le structurant organique) cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace *Pnma*) avec les coordonnées suivantes :

$$a = 20,022 \text{ \AA} , b = 19,899 \text{ \AA} , c = 13,383 \text{ \AA} , \text{ avec } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ .$$

Après calcination et lorsque le rapport *Si / T* est supérieur à 80, la symétrie devient monoclinique (groupe d'espace *P21/n*) :

$$a = 19,879 \text{ \AA} , b = 20,107 \text{ \AA} , c = 13,369 \text{ \AA} , \text{ avec } \alpha = \gamma = 90^\circ , \beta = 90,67^\circ .$$

La structure de type *MFI* est composée de deux types de canaux interconnectés dont les ouvertures sont constituées de cycles à 10 tétraèdres (**Figure 1**).

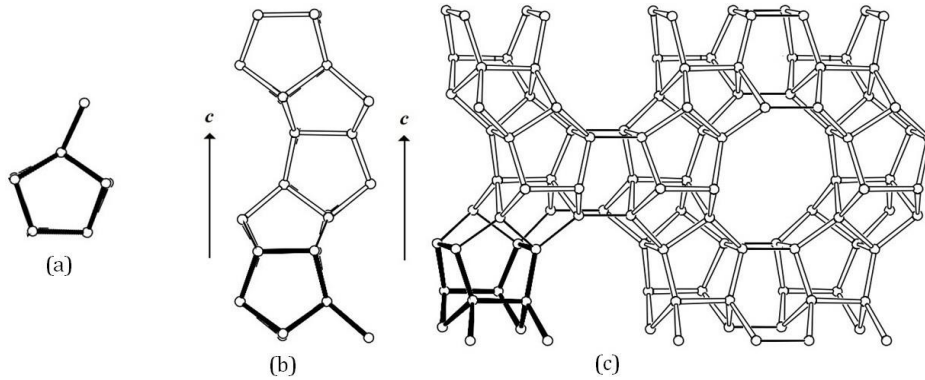


Figure 1 – Éléments constructifs de la structure d'une zéolithe ZSM-5.

Des canaux rectilignes orientés parallèlement à l'axe *b*, avec des ouvertures pratiquement circulaires, de diamètre compris entre 5,4 et 5,6 Å sont perpendiculaires à des canaux sinusoïdaux (ou en zigzag) disposés dans le plan (*a,c*).

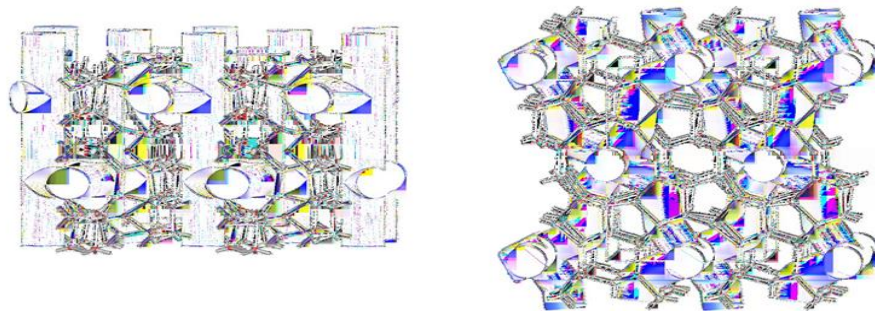


Figure 2 – Les Canaux de la ZSM-5.

Ce matériau possède un diagramme de diffraction des rayons X bien spécifique, avec un agent structurant le "bromure de tétrapropylammonium" est représenté sur la (Figure 3).

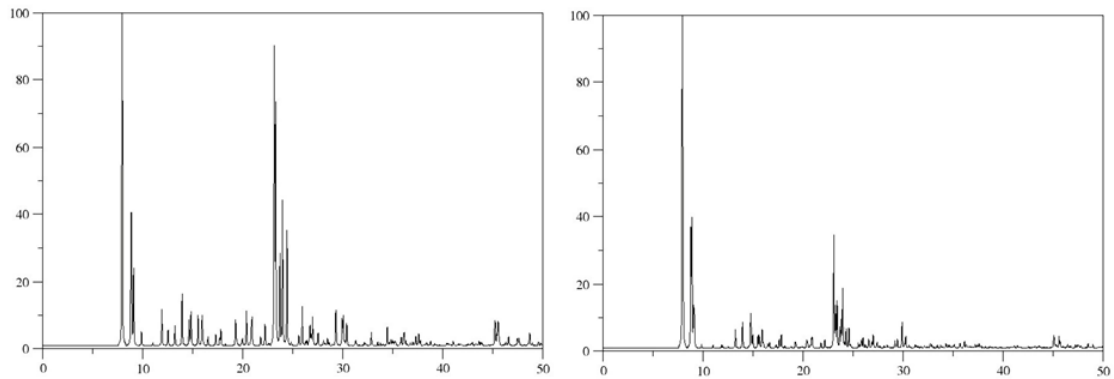


Figure 3 – Diffractogramme de la ZSM-5 calciné (à droite) et non-calciné (à gauche)

[14].

L'analyse par diffraction des rayons X (*DRX*), montre que les pics caractéristiques de la zéolithe *MFI* de type *ZSM-5* optimisée se situent dans les régions 2θ (6-10°) et 2θ (22-24°). Pour les produits synthétisés la région 2θ (22-24°) présente des intensités plus élevées par rapport à la région 2θ (6-10°). Après calcination (départ du structurant organique à 550 °C pour une durée de quelques heures, les pics de *DRX* de faible 2θ (6-10°) se trouvent plus exaltés, ceci est dû peut être au fait que le structurant organique est occlus dans cette région à des distances inter réticulaires plus élevées, son départ de la structure de la zéolithe permet une meilleure diffraction des rayons X dans cette région. Le doublet et le triplet, situés respectivement entre 7-9° et 22-25°, sont caractéristiques de la zéolithe *ZSM-5*, Aucune autre phase cristalline n'est apparente. Cette caractérisation nous a permis d'identifier tous les plans de diffraction de la *ZSM-5*, à partir desquels nous allons déterminer les paramètres de maille.

1.3. Morphologie des zéolithes de type *MFI* :

Les zéolithes *MFI* se composent de cristallites de forme et de dimension très variables, selon les conditions de synthèse. Les cristallites peuvent être distinctes, agglomérées, sous forme d'agrégats plus ou moins arrondis... Il n'existe pas de morphologie type, même si l'une d'entre elles, présentée sur la Figure 4 est souvent mentionnée dans la littérature [15].

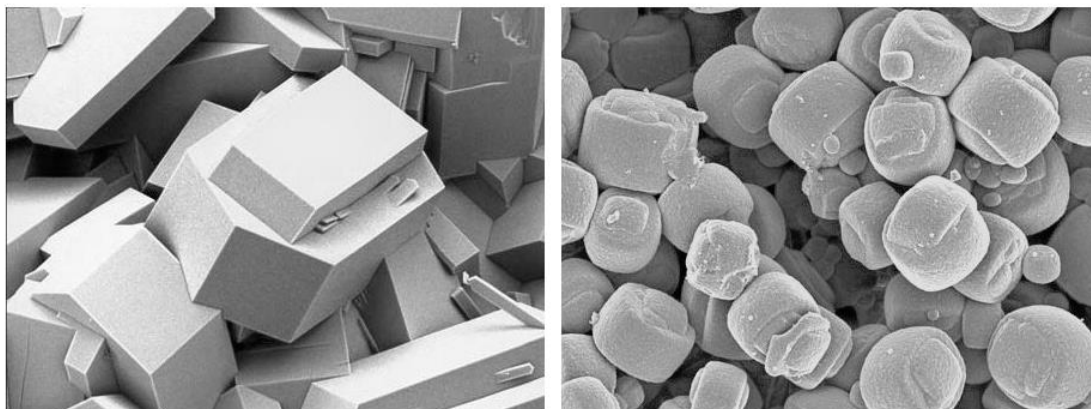


Figure 4 – Morphologie des cristaux ZSM-5 [16].

2. Protocoles de synthèses hydrothermales de zéolithes

2.1. Synthèses classiques

Les synthèses que nous avons entreprises sont de type hydrothermal à moyennes températures (inférieur à 200°C), en phase aqueuse, le traitement hydrothermal permettant la cristallisation des zéolithes en milieu fermé elles sont effectuées dans des autoclaves en acier inoxydable équipés d'une chemise en Téflon. **Figure 5**



Figure 5- Photo d'un autoclave de 40 ml et de sa chemise en Téflon [17].

Le volume des autoclaves étant de 20 et 40 ml, les compositions molaires des différents gels utilisés pour la synthèse des zéolithes et les silicates ainsi que leurs conditions de synthèse (température en °C, et les durées de cristallisations en jours sont reportées dans chaque synthèse.

2.2. Synthèses en milieu basique

Dans tous les cas, les synthèses sont effectuées selon un même protocole. Dans un bêcher contenant une solution d'agent structurant dans forme d'hydroxyde et sous agitation, on ajoute la quantité nécessaire d'hydroxyde de potassium ou de sodium (si nécessaire), puis la source d'aluminium (si nécessaire) et la source de silice. Le gel ainsi obtenu est agité pendant une heure temps afin d'assurer une bonne homogénéisation puis introduit dans la chemise en Téflon d'un autoclave. Ce dernier est placé dans une étuve chauffée à une température fixe pendant une durée allant de 3 jours à 13 jours suivant le mode opératoire. Après cristallisation, l'autoclave est refroidi à l'eau courante et le produit est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée et séché à 60°C dans une étuve. Après chaque utilisation, les chemises en Téflon sont placées dans l'acide sulfurique pendant 24 h, puis rincées à l'eau distillée.

2.3. Synthèses en milieu Fluorure

Pour tous les échantillons, nous avons adopté le même procédé de préparation du mélange réactionnel : Dans un bêcher contenant la solution d'agent structurant dans sa forme d'hydroxyde, est ajoutée la source de silice (TEOS tétraéthoxysilane), sous forte agitation. La source des ions F^- est ensuite ajoutée. Après homogénéisation du mélange réactionnel, le gel ainsi obtenu est introduit dans une chemise en Téflon de l'autoclave. Ce dernier est placé dans une étuve chauffée à une température fixe pendant une durée allant de 3 jours à 20 jours. Après cristallisation, l'autoclave est refroidi à l'eau courante et le produit est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée et séché à 60°C dans une étuve.

Un avantage supplémentaire des synthèses réalisées en milieu fluorure par rapport à celles réalisées en milieu classique OH^- est de conduire à des solides de propriétés acides et d'échange ionique.

Les catalyseurs acides préparés à partir de solides obtenus en milieu fluorure présentent des propriétés catalytiques meilleures. La structure cristallographique d'un solide ne suffit pas pour définir entièrement ses propriétés, et plus particulièrement ses propriétés acides qui jouent un rôle primordial en catalyse.

2.4. Calcination des échantillons

Une calcination est généralement réalisée pour extraire le composé organique, agent structurant ou composé adsorbé (l'eau résiduelle), permettant ainsi de libérer la porosité du matériau. Le produit à calciner est mis dans un creuset en porcelaine, placé dans un four à moufle équipé d'un régulateur de température. Les calcinations sont effectuées sous air, suivant le profil de température indiquée.

3. Conditions de synthèse des zéolithes MFI en milieu fluoré alcalin :

Le mécanisme de formation des zéolithes permet de définir quelques règles semi-empiriques pouvant servir de base pour le choix du milieu de synthèse ainsi que des éléments à insérer dans la charpente.

1. Le degré d'oxydation moyen des éléments doit être voisin de quatre (4) pour rendre possible la polycondensation entre les tétraèdres.
2. La charpente résultante de l'insertion des éléments T doit posséder une charge globalement négative ou neutre.
3. L'élément T doit accepter la coordinance tétraédrique avec l'oxygène ($0.32 < R^{n+}/R^{2-} < 0.41 \text{ \AA}$ TO d'après Pauling) [18].
4. La liaison T-O doivent avoir caractère ion-covalent équilibré (différence d'électronégativité compris entre 1.3 et 2.3) pour conférer à la charpente une certaine souplesse.
5. La cristallisation de la zéolithe s'effectue en solution, l'élément T doit exister sous forme d'espèces solubles dans le milieu de synthèse.
6. Ces espèces doivent comporter des liaisons polycondensables de type T-X (X soit F^- ou OH^-).

4. Introduction des métaux de transitions ou synthèse de M-ZSM-5 :

La ZSM-5 a prouvé son intérêt à l'échelle industrielle en catalyse acide, et pour élargir son domaine d'application en catalyse redox il faut lui donner ce caractère, en insérant dans sa structure des métaux de transitions, Les dimensions des pores de la zéolithe et sa composition chimique sont importantes dans la conversion catalytique d'hydrocarbures en produits utiles. Le remplacement isomorphique de l'aluminium dans la zéolithe par des

hétéroatomes est nécessaire pour préparer des métallo-silicates ayant de nouvelles propriétés physicochimiques. Ceci ouvre un horizon très large aux applications des zéolithes obtenues. Les investigations dans l'amélioration des performances de ces solides ne cessent d'attirer la curiosité des chercheurs du domaine de la zéolithe, car ceci est témoigné par le nombre de brevets et de publications déposés chaque année. C'est un monde fascinant et un domaine de recherche très ouvert, la chimie des zéolithes. L'incorporation des ions de métaux de transition dans le réseau tétraédrique de la zéolithe crée une activité (redox) dans la structure de cette dernière.

Pour qu'un hétéroatome atteigne la coordination tétraédrique du réseau de la zéolithe, il doit répondre à certaines exigences en outre, la règle de *Pauling* nécessitant une plage spécifique pour le rapport ionique entre (M^{n+}) et (O^{2-}). Ainsi le rayon ionique et la solubilité du cation dans le milieu réactionnel du gel de la zéolithe, sont là, les deux paramètres à redouter dans la synthèse des métallo-zéolithes.

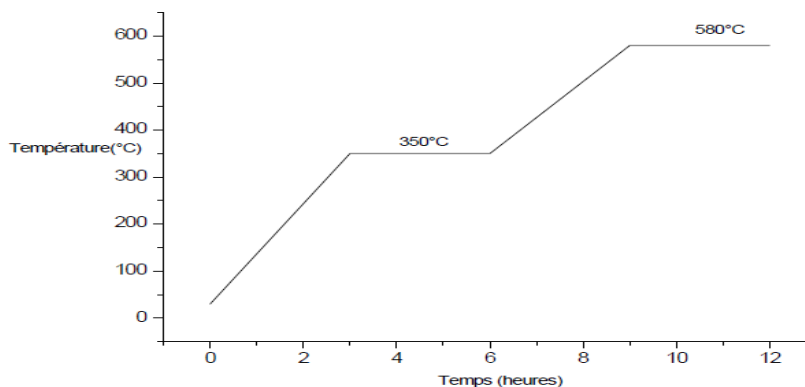


Figure 6 -Programme de température utilisée pour la calcination [18].

5. Méthode de synthèse de quelques métalloaluminosilicates cristallisés par synthèse directe

Dans cette partie, nous étudions la synthèse de quelques matériaux zéolithiques incorporés de métaux de transition (Cu, Zn, Ti...). Les matériaux synthétisés calcinés, présentent des sites métalliques trouvant principalement dans leurs canaux internes et dans la surface externe de ces zéolithes. Par conséquent, l'analyse et l'identification de ce type de sites peut s'avérer très complexes selon les procédés de préparation.

Les sites métalliques peuvent être constitués par des cations isolés et / ou des espèces métalliques comme $(\text{Me-O-Me})^{+(2n-2)}$ oxocations ou $(\text{Me O})^{+(n-2)}$ cations, n'étant la valence métallique [19]. Nous pouvons rencontrer, des oxydes métalliques cristallins ou amorphes, déposés sur la surface interne externe de ces solides.

Les zéolithes du type ZSM-5 présentant des propriétés antimicrobiennes ont reçu une attention accrue en tant que l'agent antimicrobienne dans la microbiologie. Les zéolithes fonctionnalisées avec des ions (Ti^+ , Cu^{++} , Zn^+) ont été évaluées à l'aide de milieux de culture en plaçant dans mettre en contact la zéolite résultante avec la bactérie tel que (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*). Ces matériaux sont utilisés comme agents antimicrobiens.

6. Généralités sur les micro-organismes et les antimicrobiens

On classe les micro-organismes en fonction de leur morphologie. Ils sont regroupés dans les familles suivantes :

- les bactéries.
- les protozoaires.
- les algues microscopiques.
- les champignons microscopiques.
- les virus.


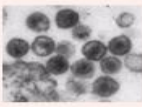

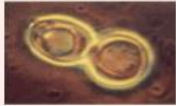
microorganisme	bactérie	virus	protozoaire	champignon
Photo				
Taille	1µm	0,01 µm	10 à 100 µm	10 µm
Organisation	1 cellule sans noyau	Une capsule Matériel génétique	1 cellule à noyau	1 cellule à noyau et paroi épaisse

Figure7- Images microscopiques des différents micro-organismes [20]

7. Agent antibacterienne

7.1. Bactéries

En 1673, Antoni Van Leeuwenhoek fut le premier à observer les bactéries qu'il appela animalcules et que leur étude a commencé. Ce sont des microorganismes ubiquiste, unicellulaire appartenant à la famille des protistes procaryotes dont le génome est constitué d'ADN.

On peut classer les bactéries selon différents critères. Si on leur applique la coloration de Gram, il existe des bactéries Gram positif (G+) et d'autres qui sont Gram négatif (G-) [20]. Selon leur forme, on distingue les catégories suivantes : coques (de forme sphérique, comme le staphylocoque), bâtonnets (les bacilles, comme le colibacille), en spirale (vibrions, spirilles et spirochètes). On a parfois tendance à employer, à tort, le mot bacille dans le sens générique de bactérie, notamment dans l'expression bacille Gram positif ou négatif [21].

7.2. Définition d'un agent antibactérienne

Le terme agent antibactérienne désigne toute substance utilisée pour détruire les bactéries ou empêcher leur croissance, Certains agents physiques ou chimiques sont les premiers capables d'assurer leur destruction et d'empêcher en même temps la transmission des maladies infectieuses. Les bactéries ne sont pas seulement nuisibles pour l'homme et l'animal ; de nombreuses substances et de nombreux matériaux peuvent être détruits ou altérés sous l'effet de leur multiplication [22].

7.3. les champignons

Les champignons sont des eucaryotes pluricellulaires ou unicellulaires. Le terme champignon est devenu ambigu car il désigne un taxon obsolète .Ce terme englobe à la fois les Fungi (ou mycètes), les oomycètes, les chytridiomycètes et les mycétozoaires. Ils se composent d'une structure végétative de soutien (mycélium) et d'une structure reproductrice (spores). Très répandus dans la nature, ils interviennent dans les processus de dégradation de la matière organique, dans divers processus fermentatifs présentant un grand intérêt pour l'alimentation (pain, vin, bière, fromage) et dans l'obtention des antibiotiques (pénicillines, céphalosporines). Certains sont responsables d'infections chez l'homme et les animaux, d'autres provoquent des intoxications, et d'autres sont comestibles [21].

7.4. Nature et l'état des micro-organismes

Les bactéries n'ont pas la même sensibilité aux agents de destructions, l'état physiologique de la bactérie joue aussi un grand rôle, les bactéries en phase exponentielle sont plus sensibles qu'en phase stationnaire, la forme sporulée est beaucoup plus résistante que la forme végétative, la charge initiale de bactérie (nombre de cellule) d'autant plus important, le temps nécessaire pour les éliminer sera long

7.5. Rôle de l'environnement

Les conditions de l'environnement peuvent influencer considérablement sur l'efficacité de la destruction microbienne (pH du milieu, teneur en eau, turbidité, etc.) [23].

7.6. Nature de l'agent antibactérienne

Les différents agents que ce soit physique ou chimique n'agit pas ni de la même façon ni avec les mêmes doses sur l'activité microbienne [24].

7.6.1. Agents physiques

Il existe plusieurs catégories de moyens physique :

7.6.2. Les traitements thermiques

- Le froid ralentit la croissance des bactéries
- La chaleur permet de tuer les bactéries, il existe deux types de procédés thermiques : chaleur sèche et humide

7.6.3. La chaleur sèche

- **Four pasteur** : est utilisé pour la stérilisation à sec de la verrerie vide, les pièces de métal...
- **Bec bunsen** : ce procédé consiste à maintenir l'objet à stériliser dans la flamme chauffant du bec bunsen, cette méthode est utilisée pour la stérilisation extemporané du matériel de manipulation, il se produit à sa surface une destruction totale des matières organique.
- **L'incinérateur** : est utilisé pour la destruction du matériel contaminé non récupérable par carbonisation totale
- **La chaleur humide** Traitement à l'eau chaude ou à la vapeur ayant des application.il existe de nombreuses méthodes utilisant la chaleur humide
- **L'autoclavage** : la mise sous pression permet d'augmenter la température d'ébullition vers 120°C permettant de renforcer l'impact de la chaleur.la

température utilisée est inférieure à celle utilisée en chaleur sèche car les microorganismes sont plus sensibles à la température en atmosphère humide.

- **La tyndallisation** cette technique permet de détruire les spores bactériennes, nécessite une température relativement basse de 60 ou 70 °C, la durée de chauffage doit être de 30 minutes ou 1 heure répétée trois fois constitutives en ménageant un intervalle de 12 à 24 heures à température ambiante entre chaque chauffage.
- **La pasteurisation** : utilisée pour les milieux de culture, il est important de choisir des conditions qui assurent une bonne destruction microbienne, La pasteurisation entraîne la destruction de celle des microorganismes pathogènes ou responsable d'altérations organoleptiques à l'exclusion de la plupart des formes sporulées bactériennes. Elle est obtenue par différents couples temps-température : 30 minutes à 60-65 °C, 10 minutes à 80 °C, quelques secondes à 90 °C, quelques fractions de seconde à une température supérieure à 100 °C.

La pasteurisation est toujours suivie d'un refroidissement rapide. Elle peut se faire en bouteilles ou en vrac.

7.6.4. Stérilisation par filtration sur membrane

La filtration stérilisante n'est utilisable que pour les fluides gazeux, des liquides altérables par la chaleur à viscosité faible comme les sérums, les solutions hydrolysables, les solutions glucidiques, les vitamines etc. L'avantage majeur de ce procédé est de conserver les qualités organoleptiques du produit traité.

Elle nécessite l'emploi de filtres organiques ou minéraux (filtres en céramique, verre fritté, membrane en acétate de cellulose) dont le diamètre des pores est inférieur aux dimensions des microorganismes.

En bactériologie, on utilise surtout les filtres de 47 mm de diamètre dont les pores 0,45 µm de diamètre retiennent à peu près tous les microorganismes en dehors des virus et des mycoplasmes.

8. Agents chimiques :

- **Les oxydants** : ces produits désinfectants altèrent les groupements S-H libres de certains acides aminés et s'avèrent de ces faits létaux pour les microorganismes. Les principaux oxydants utilisés sont l'eau oxygénée, le chlore et ses dérivés (hypochlorite de sodium ou eau de Javel, Dakin,), les halogénés (fluor, iode).

- **Les alcools** : Les alcools les plus efficaces sont ceux de poids moléculaire élevé (butanol, propanol, pentanol), mais ces alcools sont très peu solubles dans l'eau. Les antiseptiques alcooliques les plus souvent employés sont l'éthanol et l'isopropanol. L'éthanol est un bon conservateur alimentaire (fruits à l'eau-de-vie).
- **Les métaux lourds et leurs sels** : les sels de mercure ou les composés organiques du (mercure argent, cuivre, zinc) sont d'excellents antiseptiques, mais les problèmes qu'ils posent en termes de pollution des écosystèmes les font abandonner peu à peu. Les sels d'argent sont surtout utilisés en ophtalmologie.
- **Les savons et le détergent** : Les savons et les détergents ont avant tout une action mécanique qui décolle les germes bactériens de la peau, les emprisonne dans la mousse. Les germes sont éliminés par le rinçage. Mais sitôt après le lavage de la peau, les bactéries survivantes recolonisent rapidement les espaces laissés libres. C'est cette multiplication importante qui fait que l'on ne prend ou donne plus de douche avant une entrée en salle d'opération. Les savons antiseptiques les plus efficaces sont à base de sels d'ammonium quaternaires. Ces savons sont pourtant abandonnés pour cause de non-biodégradabilité.
- **Les colorants et les conservateurs alimentaires** : le sel, le sucre, l'acide lactique, l'acide acétique sont d'excellents conservateurs alimentaires de même que l'anhydride sulfureux (vins), le bisulfite de sodium (jus de fruits), l'acide salicylique, l'acide citrique, certaines épices (poivre, clou de girofle), des essences végétales (thymol, menthol, camphre, eucalyptol, etc.).
- **Les gaz** : un certain nombre de gaz sont utilisés pour la stérilisation. Ce sont essentiellement le formol et l'oxyde d'éthylène (chambres d'hôpitaux), la bêta-propiolactone (stérilisation d'objets chirurgicaux) et l'ozone (potabilisation des eaux).

9. Agent biologique (Chimio-thérapeutiques)

Les agents biologiques sont généralement représentés par des produits biologiques naturels ou synthétisés par les micro-organismes. Les chimio-thérapeutiques détruisent les microorganismes pathogènes en inhibant leur développement à des concentrations suffisamment faibles pour éviter d'occasionner des dommages chez l'hôte. L'agent chimio thérapeutique doit avoir une toxicité sélective. [25].

***Chapitre II [Techniques expérimentales de
caractérisation et méthodologie]***

1. Lieu d'étude

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de Biologie ; du département de Biologie, faculté des sciences université de Laghouat ; et la partie de synthèse des matériaux a été effectuée au laboratoire de chimie des matériaux université d'Oran 1 Ahmed Benbella.

2. Instruments

Les moyens utilisés pour les essais biologiques sont mentionnés dans le **tableau 1** ci- dessous :

Tableau 1- instruments utilisés pour les essais biologiques

<i>Consommables</i>	<i>Equipements et appareils</i>
<ul style="list-style-type: none"> ✗ Tubes à essai + portoir tube ✗ Papier filtre ✗ Para film ✗ Flacons stériles ✗ Anse de platine ✗ Pipette Pasteur ✗ Boîtes de pétri ✗ Ecouvillon ✗ Eprouvettes ✗ Entonnoirs 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Pipettes graduées ✗ Fioles ✗ Erlenmeyers ✗ Béchers
	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Bec benzène ✗ Autoclave ✗ Micropipette ✗ Balance électronique ✗ Pompe à vide ✗ Vortex ✗ Bain-marie ✗ Etuve ✗ Incubateur ✗ four Pasteur
	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Broyeur ✗ Réfrigérateur ✗ Incubateur Agitateur ✗ Spectrophotomètre Infrarouge ✗ Diffractomètre Rayon X ✗ Spectrophotomètre UV-Visible

3. Produits utilisés

L'ensemble des réactifs inorganiques utilisés dans la synthèse hydrothermale de matériaux et les milieux cultures sont regroupés dans le **tableau 2**

Tableau 2 : liste des produits utilisés

Synthèse des matériaux	Application biologiques
<ul style="list-style-type: none"> ☒ Ludox AS40(40 % SiO₂, 60 % H₂O) ☒ Al₂O₃ 76,8% ☒ (TPABr)Tétrapropylammonium de bromure ☒ ZnO ☒ Cu(NO₃)₂·4H₂O ☒ TiO₂ ☒ Zn(SO₄) ☒ Cu(SO₄) 	<ul style="list-style-type: none"> ☒ Gélose Muller Hinton (MHA) ☒ Muller Hinton Liquide (MHL)

4. Microorganismes testés

Trois souches bactériennes référentielles utilisées sont des souches de l'American type culture collection (ATCC), et constituent d'excellents modèles pour la recherche des effets antibactériens des différentes substances, il s'agit de ;

- *Escherichia coli* ATCC 25922 G (-) ;
- *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 G (+).

Elles ont été aimablement fournies par le laboratoire de microbiologie université Laghouat par Pr GOUZI Hicham

Ces microorganismes sont pathogènes, responsables de certaines maladies infectieuses graves, elles proviennent du laboratoire de microbiologie du CHU des hôpitaux.

5. Protocole de synthèse pour l'obtention de ZSM-5

Dans le cadre de ce mémoire, nous allons synthétiser des silicates type ZSM-5 (**Figure 8**) , notre choix a été porté sur incorporation le Titane, le Zinc et le cuivre comme cations de substitution, en même temps que l'aluminium et le silicium, ainsi que l'échange cationique du Zinc et du Cuivre .

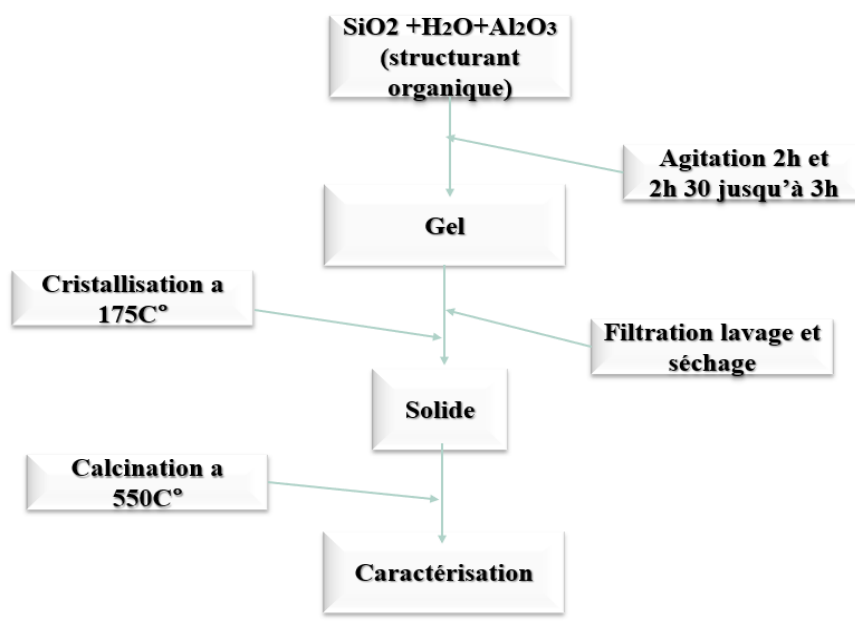


Figure 8 -Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale, utilisant TPABr ou TPAOH comme agent structurant en milieu alcalin et traitement thermique pour l'obtention de ZSM-5

Pour la synthèse de zéolithes ZSM-5, nous avons utilisé suivantes :(Tableau 3)

5.1. Sources de silicium

Une solution colloïdale, commercialisée par Aldrich sous le nom de Ludox AS40, un alcoxy silane liquide, a été utilisé comme source de silicium au cours de ce travail .

5.2. Sources d'aluminium

La source d'aluminium, à savoir oxyde d'aluminium Al_2O_3 a été utilisée

5.3. Agents structurants

L'intérêt d'utiliser d'agent structurant pour la synthèse de zéolithes a été souligné dans le chapitre I.

Tableau 3 Caractéristiques des différentes sources utilisées

Source	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
Silicium	Ludox AS40	40 % SiO_2 , 60 % H_2O	Aldrich
Aluminium	Al_2O_3	76,8%	Riedel de Haën
Structurants Organiques	Tétrapropylammonium de bromure (TPABr)		Merck

6. Synthèse et caractérisations des métallo-aluminosilicates incorporés

6.1. Protocole de la synthèse de la [Zn] ZSM-5

La [Zn] ZSM-5 est synthétisée à partir de gel contenant des réactifs Ludox, TPABr, et l'eau. Nous introduisons dans un bécher successivement 7.5g Ludox, 1.69g d'eau, 0.532 g de TPABr, 0,035Al₂O₃ 0.012 g de ZnO .Ce mélange a été mis sous agitation pendant 2 heures à température ambiante (25°C) jusqu'à l'obtention d'un gel. Ce gel résultant de composition molaire: 0.04 TPABr-0,035Al₂O₃ -SiO₂-0.1ZnO-13H₂O est transféré dans un autoclave qui sera placé dans une étuve chauffée à 175°C .Après une durée de cristallisation de 24 heures, l'autoclave est refroidi. Le produit obtenu est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, séché à 80° C et calciné à 550°C pendant 6 heures. Ce protocole est appliqué pour l'échantillon [Zn] ZSM-5. [17].

6.1.1. Diffraction des rayons X de la [Zn] ZSM-5

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons sont donnés par **la figure 9**. Sur la diffractogramme de l'échantillon , nous observons les pics à $2\theta = 23.09, 23.29, 23.68, 23.92$ et 24.3° . Ces valeurs concordent avec ceux publiés par IZA, (International Zeolite Association) [26].

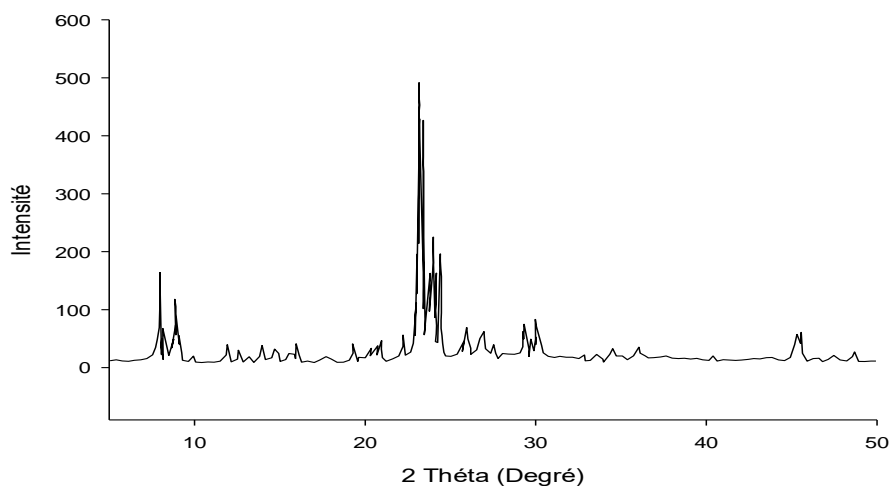


Figure 9-Diffractogrammes de la [Zn] ZSM-5

6.1.2. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) de la [Zn] ZSM-5

Le spectre FT-IR de l'échantillon (**figure 10**) synthétisé par voie hydrothermale présentent des bandes de vibration à 1230, 1100, 800, 550 et 450 cm⁻¹. L'élongation asymétrique de Si-O-Si est attribuée à la bande d'adsorption 1100 et 1230 cm⁻¹.

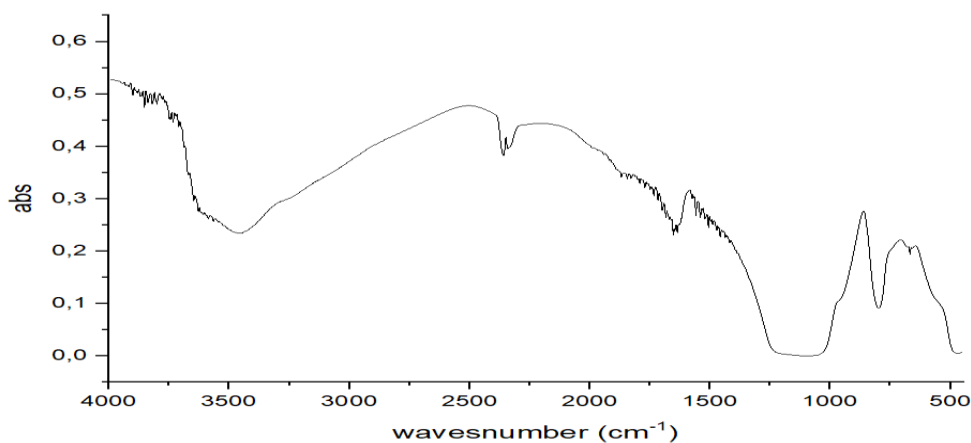


Figure 10- Spectres IR de la [Zn] ZSM-5

La bande d'absorption autour de 552 et 457 cm^{-1} est attribué à la vibration basculante de Si-O-Si [27]. Les bandes d'absorption qui apparaissent à 1230 et 547 cm^{-1} sont assignées à la vibration caractéristique de la structure tétraédrique de la zéolithe de type MFI [28].

6.1.3. Spectroscopie UVvisible

Le spectre de l'UV vis de la [Zn] ZSM-5 présenté dans **la figure 11** montre une forme similaire publiés dans la littérature pour ce type de zéolithe [29-30].

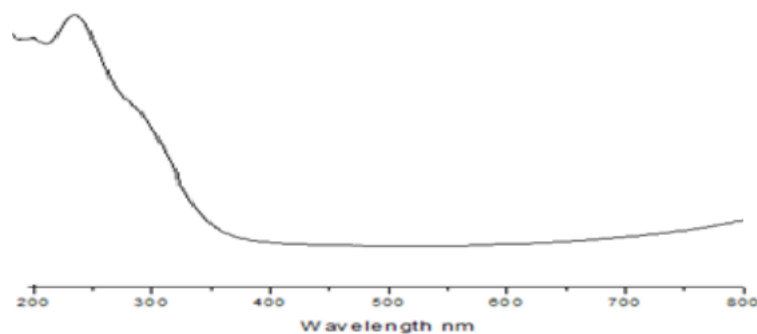


Figure 11- Spectres UV vis de la [Zn] ZSM-5

Le spectre du [Zn] ZSM-5 Selon la littérature, la bande à environ 230-240 nm a été attribuée à la structure tétraédrique de $(\text{SiO})_4$. Par conséquent, on peut conclure que la plupart des espèces de zinc auraient dû entrer dans la charpente de la zéolithe et une bande d'absorption de 195,230 nm peut être attribuée au transfert de charge transitions des espèces de zinc de charpente avec le réseau O^{2-} , tandis que les états détaillés de coordination du zinc ne sont pas confirmés.

6.2. Synthèses de zéolithes [Cu] ZSM-5 et Caractérisations

La [Cu] ZSM-5 est synthétisée à partir de gel résultant de composition en molaire: $0.04\text{TPABr-SiO}_2-0,035\text{Al}_2\text{O}_3-0.1\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}-13\text{H}_2\text{O}$ est transféré dans un autoclave qui sera placé dans une étuve chauffée à 175°C . Après une durée de cristallisation de 24 heures, l'autoclave est refroidi. Le produit obtenu est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, séché à 80°C et calciné à 550°C pendant 6 heures. Ce protocole est appliqué pour l'échantillon [Cu] ZSM-5. [17].

6.2.1. Diffraction de rayons X de la [Cu] ZSM-5

La diffraction de rayon X de l'échantillon synthétisés est donnée par la figure 12.

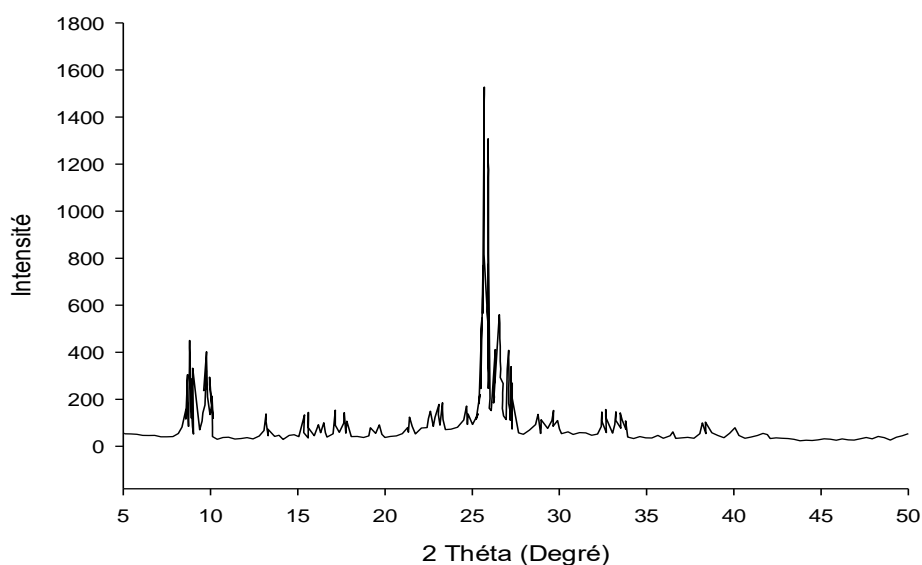


Figure 12: Diffractogrammes de la [Cu] ZSM-5

Le diffractogramme montre que l'échantillon est bien cristallisé avec une topologie MFI. L'analyse de diffraction de ce matériau présente des valeurs dans le domaine 2θ est de 28.31 à 28.61° . La présence du pic à $2\theta = 23.3^\circ$ indique généralement une symétrie orthorhombique [31].

6.2.2. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) de la [Cu] ZSM-5

Le spectre FT-IR de l'échantillon est présenté dans la figure 18, montre des bandes d'adsorption qui se trouvent à 550 et 960 cm^{-1} .

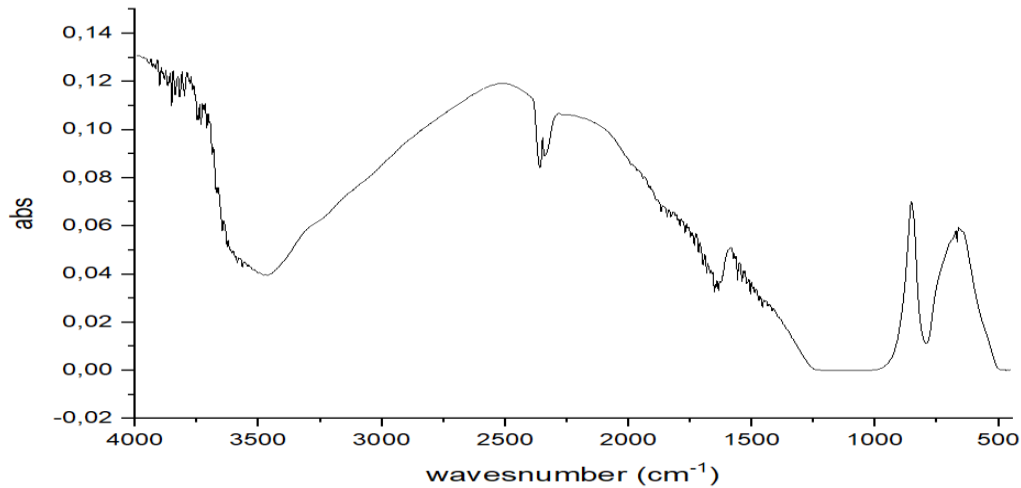


Figure13 - Spectres IR de la [Cu] ZSM-5

Ces bandes indiquent l'existence du cycle de cinq membres de la structure zéolithique de type MFI et l'incorporation des atomes de cuivre dans la structure zéolithique, respectivement [32-33].

6.2.3. Spectroscopie de l'UV visible [Cu] ZSM-5

La spectroscopie de l'UVvis présentée dans la **figure 14** montre deux bandes d'absorption, à 250 nm et 520 nm, qui sont indiquées pour les zéolites contenant Cu[34].

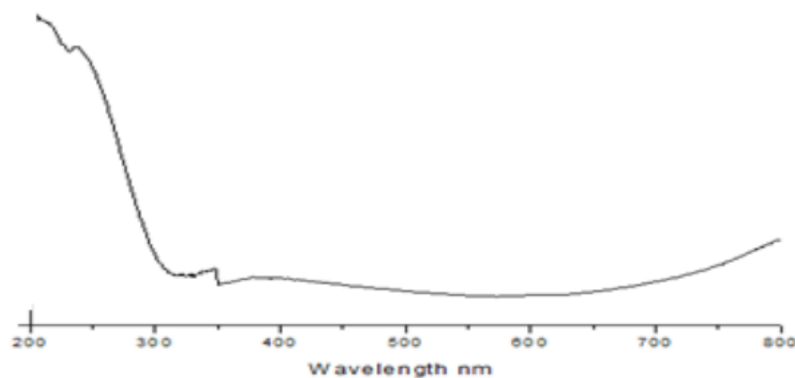


Figure14- Spectres UV vis de la [Cu] ZSM-5

6.3. Synthèses de zéolithes [Ti] ZSM-5 et Caractérisations

La [Ti] ZSM-5 est synthétisée à partir de gel résultant de composition en molaire: $0.04\text{TPABr} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{TiO}_2 \cdot 0,035\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ est transféré dans un autoclave qui sera placé dans une étuve chauffée à 175°C . Après une durée de cristallisation de 24 heures, l'autoclave est refroidi. Le produit obtenu est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, séché à 80°C et calciné à 550°C pendant 6 heures. Ce protocole est appliqué pour l'échantillon [Ti] ZSM-5 [17].

6.3.1. Diffraction des rayons X de la [Ti] ZSM-5

Le diagramme de diffraction de rayons X [Ti] ZSM-5 est présenté dans la Figure 15.

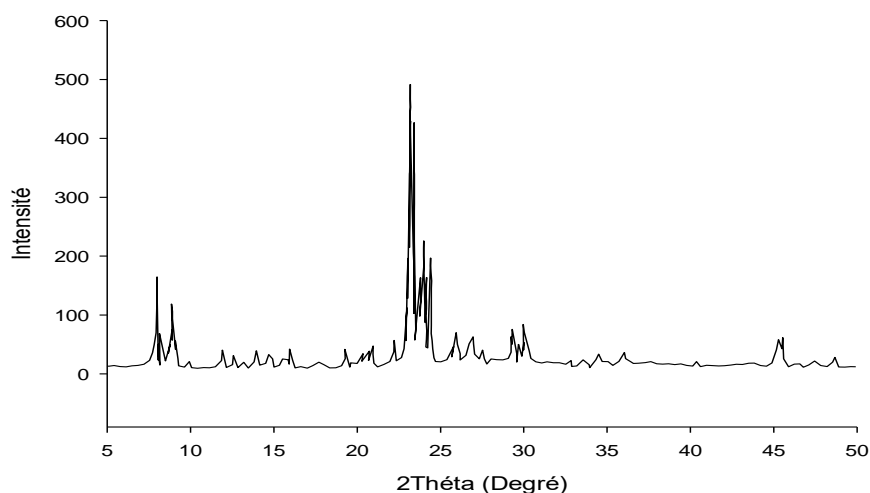


Figure 15- Diffractogrammes de la [Ti] ZSM-5

Les pics observés à $2\theta = 24.4$ et 29.3° [35] correspondent aux positions de réseau du fer dans les ferrisilicates. La symétrie des zéolithes [Ti] ZSM-5 est orthorhombique .

6.3.2. Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) de la [Ti] ZSM-5

Les spectres FT-IR de l'échantillons [Ti] ZSM-5, ,(figure 16) synthétisé présente des bandes de vibration à 1230, 1100, 800, 550 et 450 cm^{-1} [36].

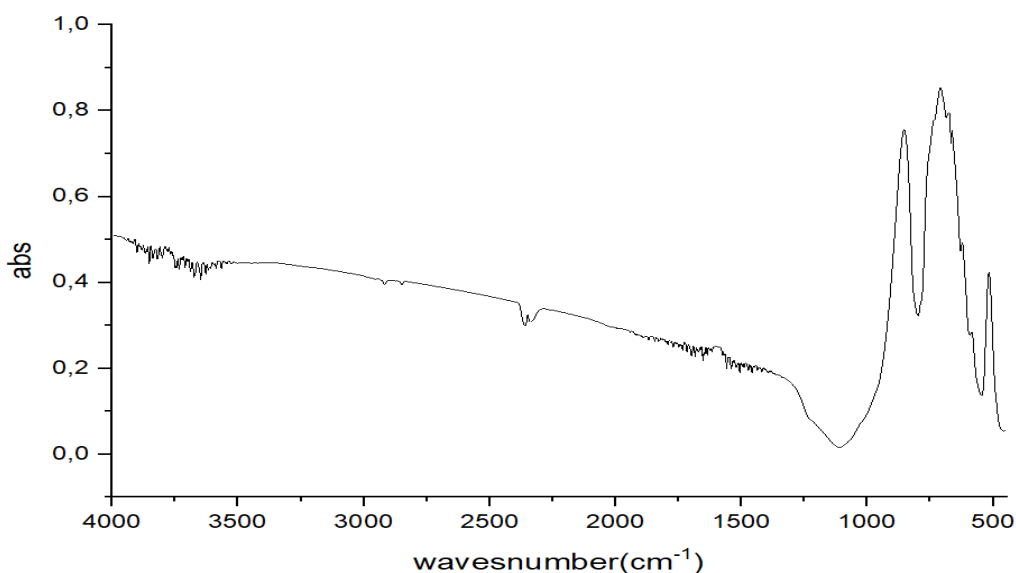


Figure 16- Spectres IR de la [Ti] ZSM-5

L'élongation asymétrique de Si-O-Si est attribuée à la bande d'adsorption 1100 et 1230 cm^{-1} . La bande d'absorption autour de 552 et 457 cm^{-1} est attribué à la vibration basculante de Si-O-Si [36]. Les bandes d'absorption qui apparaissent à 1230 et 547 cm^{-1} sont assignées à la vibration caractéristique de la structure tétraédrique de la zéolithe de type MFI [37].

6.3.3. Spectroscopie UV visible de la [Ti] ZSM-5

Les spectres de l'UV vis de la TiZSM-5 présentés dans la figure montre une forme similaire publiés dans la littérature pour ce type de zéolithe [38, 39].

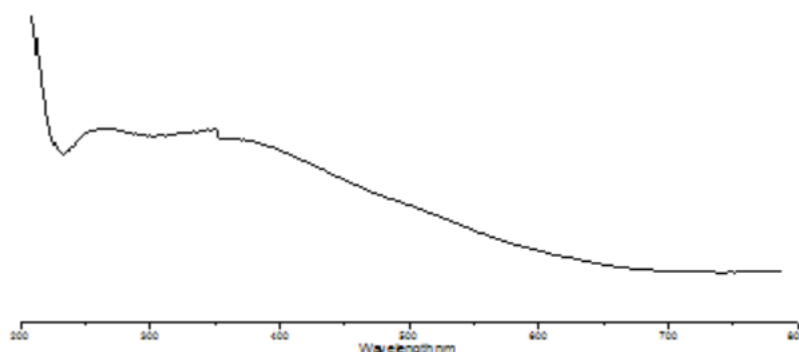


Figure 17- Spectres UV vis de la [Ti] ZSM-5

La bande intense à 212 nm correspond à une transition de transfert de charges impliquant des séquences tétra-coordonnées isolées des ions Ti^{4+} et des atomes d'oxygène des espèces Ti-O-Si de la zéolithe [40,41, 42]. L'absence de pics à 260-270 nm indique un grand arrangement ordonné de liaison Ti-O-Si [43].

6.4. Préparation la zéolithe échangée avec le cuivre et le zinc

Les zéolithes de type ZSM-5 obtenue ont été échangée en immergeant 2 g de zéolithe sous sa forme sodique dans 400 ml de solution aqueuse 0,1 N $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ et 0,1 N $\text{Zn}(\text{SO}_4)$ pendant 2 h sous agitation magnétique. Les produits solides obtenu par filtration ont été lavé 3 fois avec 500 ml d'eau déminéralisée et séché à 100 °C pendant 24 h.

7. Méthode de cartérisation des métallo silicate

7. 1. Diffraction de rayons X [44-45]

Les matériaux synthétisés sont systématiquement analysés par diffraction de rayons X sur poudre, à température ambiante 25°C. Cette technique d'analyse permet l'identification des phases cristallines, l'estimation du taux de cristallisation des échantillons, la semi-quantification de certaines phases cristallines ainsi que l'évaluation du rapport molaire Si/Al des charpentes

zéolithiques. L'identification est réalisée à l'aide du logiciel EVA Solide, permettant la comparaison des diffractogrammes obtenus avec les diffractogrammes de matériaux de référence possédés au laboratoire ou contenus dans des bases de données (fiches de l'International Center for Diffraction Data, ICDD).

Les analyses de routine sont effectuées en diffraction par réflexion, sur un diffractomètre Brüker AXS D8 Endeavor à fentes variables (*Figure 18*).



Figure18- Image de l'appareil diffractomètre Brüker AXS D8

L'échantillon à analyser est broyé puis pressé sur un porte-échantillon en acier, dont une raie de diffraction caractéristique apparaît à 50 degrés. La surface de l'échantillon doit être plane. La source de rayons X est une anticathode au cuivre alimentée sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA, fournissant une radiation K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les données sont collectées à l'aide d'un détecteur à dispersion d'énergie "Sol-XE" sur un domaine angulaire en 2θ allant de 10 à 50 degrés par pas de 0,02 degrés.

La cristallinité des produits a été déterminée par la méthode de la somme d'intensité.

A cet effet, trois pics caractéristiques de MFI aux angles de Bragg de 23°, 24° et 24,5° (I_{01} , I_{02} , I_{03}) ont été sélectionnés. Un produit ayant l'intensité la plus élevée la somme de ces trois pics caractéristiques a été considérée comme étant de 100% cristallin et pris comme référence. La cristallinité des autres produits était calculée par l'équation :

$$\% \text{ Cristallinité} = (I_{01} + I_{02} + I_{03}) \text{ échantillon} / (I_{01} + I_{02} + I_{03}) \text{ référence} * 100$$

Ce phénomène de diffraction des rayons X est soumis aux conditions relatives à l'existence d'interférences constructives, exprimées par la loi de Bragg qui relie l'angle de diffraction θ à la distance interréticulaire d :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Avec n l'ordre de la diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

La ZSM-5 cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial de symétrie,

$$Pnma ; a = 20.022 \text{ \AA} \quad b = 19.899 \text{ \AA} \quad c = 13.383 \text{ \AA} . \alpha = 90^\circ \beta = 90^\circ \gamma = 90^\circ [46].$$

7.2. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme Infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000 cm^{-1} . On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration. On a ainsi :

- Les vibrations d'élongation (n), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques des élongations antisymétriques.
- Les vibrations de déformation (d).

Dans le cas des matériaux qui nous intéressent, le suivi de certaines bandes est particulièrement pertinent pour qualifier l'évolution de la surface. Les nombres d'onde concernés sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 4 : Attribution et position des bandes de vibration des zéolithes MFI dans le domaine 4000-400 cm^{-1} en se référant à la classification de Flanigen.[47]

Vibrations internes aux tétraèdres			
950-1250 cm^{-1}	as-str. (O-T-O)	Elongation asymétrique	$\text{O} \leftarrow \text{OT} \rightarrow \text{O}$
650-950 cm^{-1}	s-str. (O-T-O)	Elongation symétrique	$\leftarrow \text{OTO} \rightarrow$
420-500 cm^{-1}	δ (O-T-O)	Déformation de l'angle (TOT)	
Vibrations externes aux tétraèdres			
1050-1150 cm^{-1}	as-str. (T-O-T)	Elongation asymétrique	$\leftarrow \text{TO} \leftarrow \text{T}$
750-820 cm^{-1}	s-str. (T-O-T)	Elongation symétrique	$\leftarrow \text{TOT} \rightarrow$
500-650 cm^{-1}		Vibration des doubles anneaux	
300-420 cm^{-1}		Ouverture des pores	

La caractérisation des bandes de vibration Si-O du réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés entre $4000-400\text{cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker Vector 22 (**Figure 19**).



Figure 19- Image de l'appareil spectrophotomètre Bruker Vector 22

Les échantillons sont broyés et pressés sous forme de pastille de 100mg contenant en général 1 mg de produit, l'éluant utiliser KBr

7.3. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (DRUV) [48]

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans les gammes ultraviolet et visible du spectre électromagnétique (de 200 à 800 nm). Cette méthode permet d'identifier les transitions électroniques de molécules organiques et inorganiques. Le rayonnement incident, d'énergie $E = h \sigma$ est absorbé par le système par passage d'un électron de valence dans un niveau excité.

- La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature des matériaux étudiés peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant les réflexions, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré (**Figure 20**) montre l'appareil UV-Visible utilisé.



Figure 20- Image de l'appareil Spectroscopie UV-visible

- Lorsque l'échantillon est en phase liquide, cette transition s'illustre généralement par de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Le spectre d'absorption correspond au tracé de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde.

8. Pressage des matériaux obtenus

Les échantillons obtenus des zéolithes incorporées et échangées ont été transformées en disques de 1cm (0,2 g chacun) par pressage uniaxial pendant 30 s à 60 N à l'aide d'une presse hydraulique manuelle (**Figure 21**).

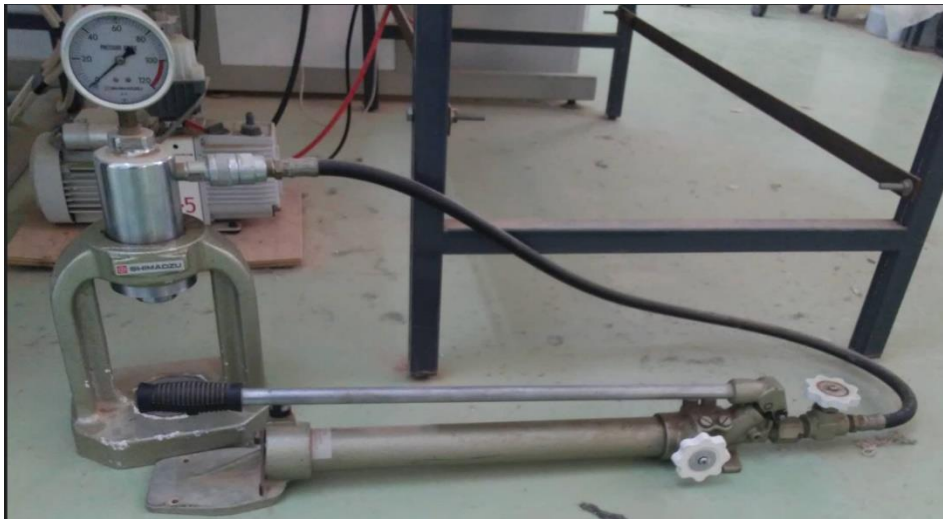


Figure 21- Image de presse hydraulique manuelle.

8.1. Stérilisation des disques

Avant d'effectuer les tests bactériologiques, les disques ont été stérilisé dans un four Pasteur à 120 °C pendant 15 minutes avant la culture. (**Figure 22**)



Figure 22- Four Pasteur

9. Application biologique de métallo-silicates

9.1. Tests préliminaires

Avant de tester l'activité antibactérienne, il est nécessaire de procéder aux tests suivants sur les deux souches de bactéries

9.2. Vérification de la pureté des souches

La pureté des souches microbiennes utilisées a été vérifiée par repiquages successifs des souches bactériennes sur le milieu Müller-Hinton et incubation à 37°C pendant 24 heures.

9.3. Conservation des souches

Les souches ont été conservées à 4°C dans des tubes de gélose inclinée ou dans des tubes de gélose profonde préservée au réfrigérateur.

9.4. Observation macroscopique

Après le repiquage de chaque souche, une observation basée sur les critères morphologiques tels que l'aspect des colonies et leur coloration a été effectuée pour vérifier la souche.

9.5. Observation microscopique

L'observation microscopique à l'état frais nous a permis d'observer la morphologie, le regroupement et la mobilité des cellules vivantes :

- Déposer sur une lame une goutte d'eau physiologique stérile ;
- Prélever une fraction de culture et l'incorporer à la goutte d'eau ;
- Recouvrir d'une lamelle sans enfermer de bulles d'air et sans faire déborder la suspension ;
- Observer à l'objectif x40.

9.6. Coloration de Gram

- Préparation des frottis:
- Déposer sur une lame une goutte d'eau physiologique stérile ;

- Prélever stérilement une fraction de culture et l'incorporer à la goutte d'eau pour obtenir une suspension homogène ;
- Sécher et fixer le frottis à la chaleur au-dessus de la flamme du bec bunsen ;
- Recouvrir la lame de violet de Gentiane. Laisser agir 01
- Recouvrir la lame d'une solution de lugol. Laisser agir 1 minute et rincer à la pissette d'eau déminéralisée ;
- Décolorer la lame à l'aide d'éthanol à 95° pendant 5 à 10 secondes et rincer aussitôt à la pissette d'eau déminéralisée ;
- Recouvrir la lame de la fuschine diluée à 1/10. Laisser agir 30 secondes et rincer à la pissette d'eau déminéralisée ;
- Sécher la lame et observer à l'immersion, objectif x100.

La coloration permet de séparer les bactéries en 02 groupes :

- Une coloration en « rose » indique des bactéries « Gram négatives ».
- Une coloration en « violet » indique des bactéries « Gram positives ».

10. Méthodes de détermination de l'activité antimicrobienne de métallo-silicalites :

10. 1. Préparation milieu MHA et MHB

On mit 38 grammes de milieu déshydraté dans 1 litre d'eau fraîchement distillé et pour le MHB on mit 11.5g déshydraté dans 500 ml d'eau fraîchement distillé aussi et Porter à ébullition jusqu'à dissolution complète. Porter dans des flacons stériles puis Stériliser à l'autoclave à 120°C pendant 30 minutes.

Au moment de l'emploi, faire fondre le milieu au bain-marie bouillant et répartir en boites de Petri. L'épaisseur de la couche de gélose doit être de 4 mm. Sécher les boîtes 30 min à 37°C. Le volume de Mueller Hinton permettant d'obtenir exactement une épaisseur de 4 mm.

10.2. Préparation des suspensions bactériennes

A partir d'une culture de 18h, la suspension est calibrée pour avoir un inoculum de 10^5 ou 10^4 UFC/ml, correspondant à une densité optique (DO) de 0,08 à 1 à une longueur d'onde de 600 nm, Une évaluation de DO de la suspension microbienne à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 600 nm a été faite dans le but de standardiser la suspension bactérienne à 10^5 UFC/ml.

10.3. Ensemencement en masse dans la boîte de Pétri (contient le milieu de culture solide) a) on a Incorporer 1 ml de suspension microbienne dans la boîte de Pétri vide et homogénéiser les germes avec toute la masse du milieu et Laisser solidifier puis incuber.

Pour le test du halo d'inhibition, les échantillons ont été mis en contact avec une plaque de gélose uniformément recouverte de bactéries et incubées à 36 °C pendant 24 h.

Chapitre III Synthèse des matériaux type MFI et leur utilisation comme agents antibactériens

Les synthèses des matériaux microporeux nécessitent la présence d'un agent structurant inorganique (cations alcalins ou alcalino-terreux) ou organique (amines, amines quaternaires, alcools, etc.).

On sait depuis longtemps que les métaux lourds tels que l'argent, le zinc, le cuivre, le mercure, l'étain, le plomb, le bismuth, le cadmium, le chrome et le thallium ont des propriétés antibactériennes. Au cours des deux dernières décennies, plusieurs recherches concernant l'utilisation des zéolithes ont montré que les zéolithes échangées avec ces métaux ajoutent une activité antibactérienne aux zéolithes synthétiques et naturelles [49]. L'argent, le zinc, le cuivre et d'autres métaux antibactériens chargés sur les zéolithes sont libérés lentement et agissent comme des bactéricides et des désinfectants inorganiques, qui sont excellents en termes de sécurité et de stabilité thermique par rapport aux métaux organiques [50]. En particulier, les zéolithes échangées avec de l'argent, du zinc et du cuivre ont fait l'objet d'études ces dernières années. Rivera-Garza et al. ont rapporté que la clinoptilolite-heulandite mexicaine chargée d'argent réduisait les micro-organismes pathogènes, *Escherichia coli* et *Streptococcus faecalis* de l'eau [51]. Outre les zéolithes naturelles, les zéolithes synthétiques ont également été ciblées pour une utilisation antibactérienne par un procédé d'échange de cations. L'activité antimicrobienne des zéolithes faujasite (FAU) (NaY et NaX) chargées d'argent a été rapportée par Ferreira et al. [52].

La bioactivité, les propriétés antimicrobiennes des zéolites à rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ élevé ont été peu étudiées. Il a été rapporté que l'hydroxyapatite poussait sur des revêtements constitués de zéolite ZSM-5 conventionnelle à ions d'argent échangés (ZSM 5[Ag]) [53,54] après incubation dans un fluide corporel simulé [55,56]. Des nanoparticules d'argent métallique ont été immobilisées sur du ZSM-5 dopé aux ions d'argent pour obtenir des nanocomposites aux propriétés anti-microfouling [57,58].

Les minéraux argileux utilisés contre la diarrhée agissent en réduisant la quantité du liquide qui arrive dans le côlon à partir de l'intestin grêle et peuvent adsorber ou neutraliser les entéropathogènes en causant la suppression de la diarrhée et le compactage des matières fécales [59-60]. Elle est aussi utilisée comme anti-inflammatoire dermatologique ; dans ce cas les minéraux argileux peuvent être administrés par voie topique en tant que protecteurs dermatologiques anti-inflammatoires ainsi qu'anesthésiques locaux.

1. Etude de l'activité antibactérienne des matériaux incorporés M-ZSM-5 (M= Zn,Cu ,Ti)

Ce travail rapporte la préparation et la caractérisation de zéolites échangés par le cuivre, le zinc et le titane à base de structure de zéolite MFI (ZSM-5) et leur évaluation de l'activité antimicrobienne. La structure de ZSM-5 utilisée dans ce travail est un système Le ZMS-5 est constitué de plusieurs unités pentasil liées entre elles par des ponts d'oxygène pour former des chaînes pentasil. Une unité pentasil se compose de huit cycles à cinq atomes. Les sommets de ces cycles sont occupés par des atomes Al ou Si, avec un O normalement lié entre les sommets. Les chaînes pentasil sont interconnectées par des ponts d'oxygène pour former des feuillets ondulés ayant des pores entourés de dix cycles. Des travaux récents rapportent l'utilisation de la structure MFI comme agent antimicrobien contre *Escherichia coli*, montrant une augmentation de la sensibilité bactérienne dans le cas de la rifampicine. Ce matériau s'est avéré puissant et efficace pour l'éradication complète d'*E. coli*. La zéolithe ZSM-5 présenté une action antimicrobienne sur *E. coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa* en 24 h.

2. Test de l'inhibition de croissance des bactéries par matériaux incorporés

Les propriétés antimicrobiennes des zéolithes Cu et Zn ont été évaluées par la méthode de pressage des matériaux obtenus en gélose en utilisant deux bactéries (*E. coli*, *Staphylococcus aureus*) comme souches indicatrices sensibles. Ces micro-organismes ont été sélectionnés en raison du fait qu'ils sont présents dans plusieurs domaines tels que l'alimentation, l'eau, les matériaux et l'environnement médical, et lorsqu'ils sont présents, ils peuvent compromettre les conditions de sécurité environnementale et humaine.

L'activité antibactérienne de la zéolithe ZSM-5 a été testée contre *E. coli* pour les trois matériaux incorporés ([Zn] ZSM-5, [Cu] ZSM-5, [Ti] ZSM-5) avec la **théchnique d'écouvillonnage**

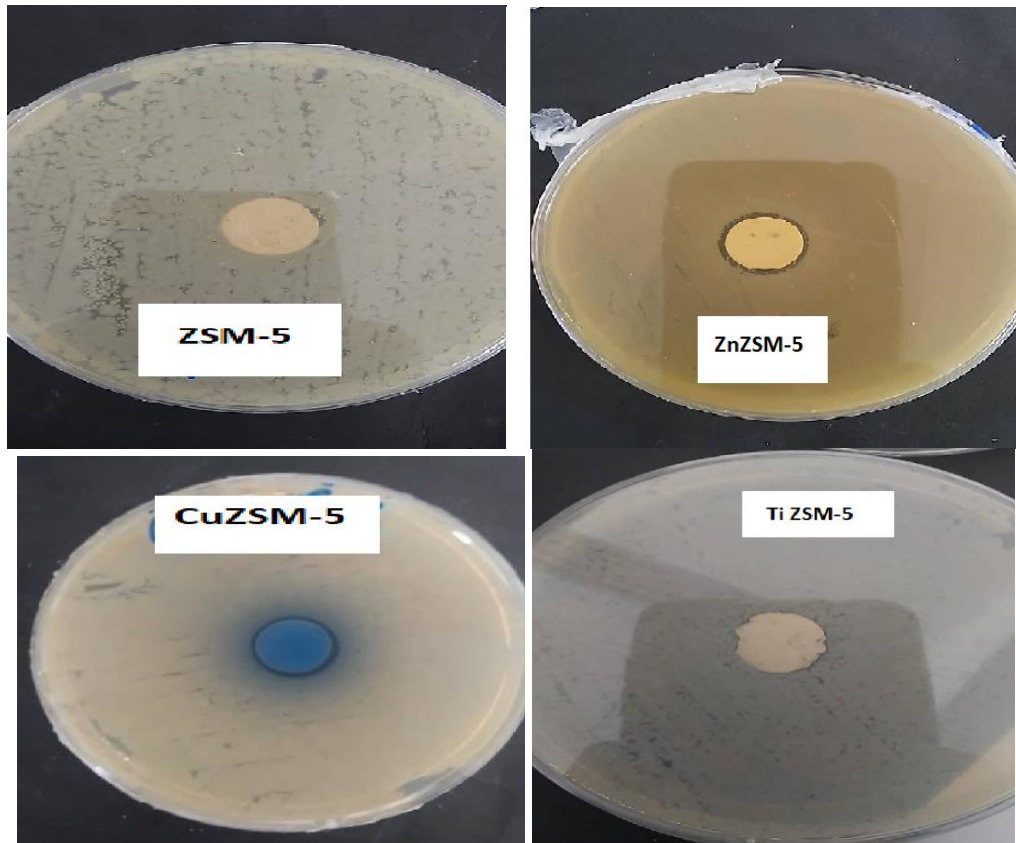


Figure 23 -Test halo d'inhibition *E. Coli*, [Cu]- ZSM-5, [Ti]- ZSM-5, [Zn]-ZSM-5

La **Figure 23** montre l'échantillon témoin la ZSM-5 non incorporé et l'échantillon [Ti]ZSM-5 où *E. coli* ne développe aucune activité, on observe un halo d'inhibition significatif d'environ 1,7 mm et 1,8 mm de diamètre autour de la zéolithe [Zn] ZSM-5, [Cu] ZSM-5 respectivement formée après 24h au contact des bactéries cultivées en gélose. considéré comme bon pour l'activité antibactérienne [61]. Les résultats du test de halo d'inhibition indiquent que la zéolithe ZSM-5 incorporé par le Zinc et Cuivre a une excellente capacité à inhiber la croissance bactérienne.

3. Test de l'inhibition de croissance des bactéries par matériaux échangés

L'activité antibactérienne de la zéolithe ZSM-5 a été testée contre *E. Coli* et *Staphylococcus aureus* pour les matériaux échangés par le cuivre [Cu] ZSM-5 avec la technique d'écouvillonnage

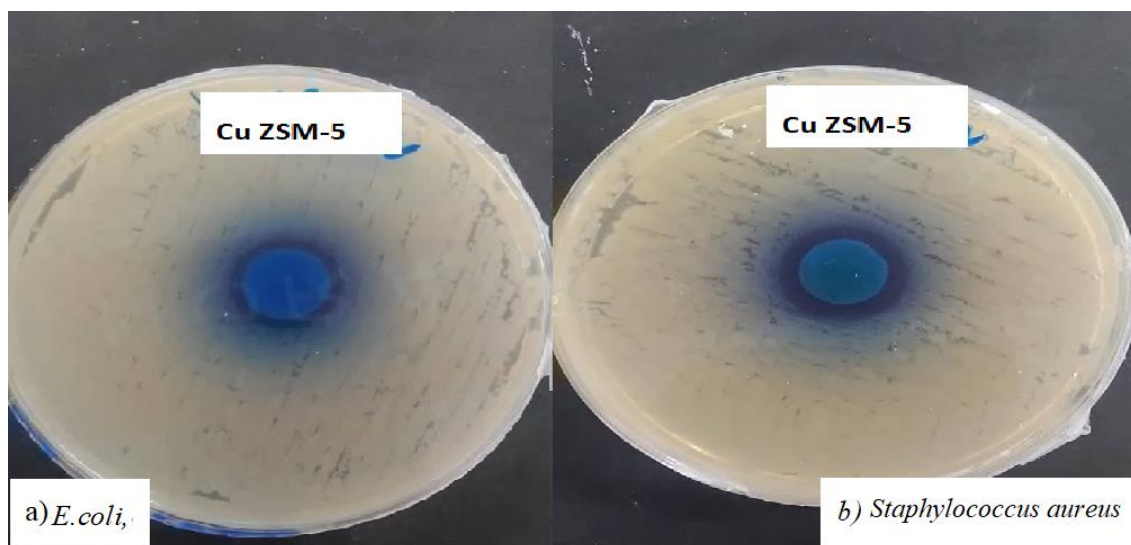


Figure 24- Halo d'inhibition a) Cu ZSM-5-*E.coli*, b)Cu ZSM-5- *Staphylococcus aureus*

La Figure 24 montre un halo d'inhibition de 1,2mm de diamètre autour de la Cu ZSM-5-*E.coli* et dans le même échantillon autour de la Cu ZSM-5- *Staphylococcus aureus* on observe la croissance des bactéries autour du 1,8mm.

4.Étude cinétique *E.coli* apres traitement des matériaux echangés par Cuivre et Zinc

L'effet du temps sur l'activité bactéricide a été examiné avec l'étude cinétique pour analyser la croissance des bactéries après 24 h. **La figure 25** illustre la croissance bactérienne cinétique, le bouillon nutritif *E. coli* (témoin) et la croissance bactérienne *E. coli* en présence de zéolite, [Cu]ZSM-5 échanger avec le cuivre , [Zn]ZSM-5 échanger avec le Zinc et *E. Coli sans matériaux*.

Pour les tests cinétiques, la zéolite Cu-ZSM-5 et Zn-ZSM-5 ont été immergée dans 50 mL de bouillon nutritif contenant 1 μ L d'inoculum. Les flacons ont été couverts et placés dans un agitateur à poignet à 250 tr/min à 36 °C, un échantillon de 5 ml de la solution a été prélevé à différents moments et la prolifération des bactéries et des champignons a été évaluée par des lectures avec une longueur d'onde de 600 nm.

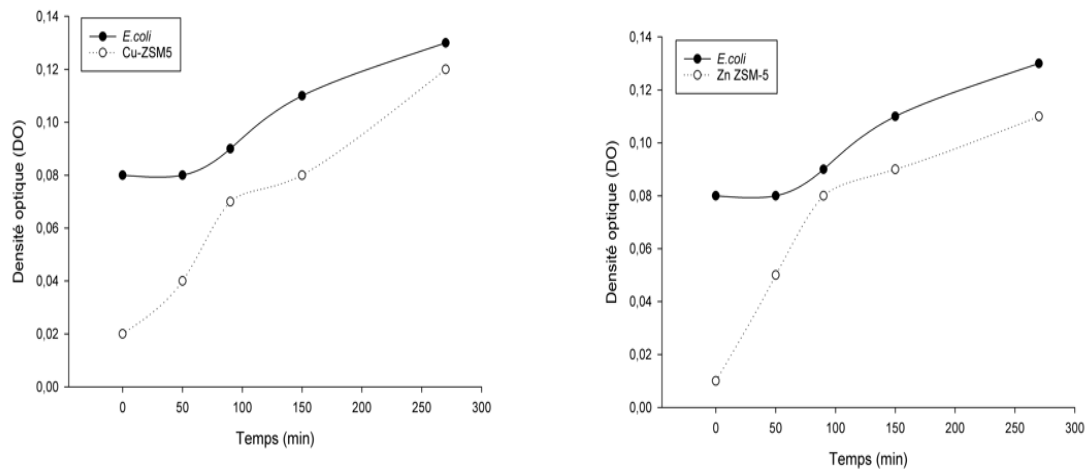


Figure 25- Courbes de croissance bactérienne *E. coli.* bexposé à la zéolithe ZSM-5 Cu et Zn

Comme observé, le début de la phase de croissance a temps zéro est le même pour les deux aux présences des deux matériaux échangés par le cuivre et le zinc.

A un temps de 150 min, la présence de [Cu] ZSM-5 et [Zn] ZSM-5 au contact des bactéries, a un effet inhibiteur sur la cellulaire, contre *E. coli* en bouillon nutritif (témoin).

Les propriétés antimicrobiennes détectées ont été générées par la cuivre et le zinc présent dans la structure de la zéolite. Les zéolites obtenus ont montré de bonnes propriétés antimicrobiennes, en particulier une activité antibactérienne, mais TiZSM-5 a affiché une plus faible.

Conclusion

Conclusion

Les points les plus marquants de l'ensemble de notre travail portant sur l'étude des zéolithes de type (MFI) ont été synthétisées au laboratoire chimie des matériaux de l'université d'Oran1 et caractérisés par les différentes techniques d'analyses.

Les synthèses de ces matériaux ont été réalisées par voie hydrothermale en présence de TPABr comme des structurants organiques pour le type MFI.

Dans le milieu réactionnel, Les métalloaluminosilicates de type MFI ont été synthétisés par voie directe. Ces matériaux incorporés par des éléments : Zn, Ti et Cu Les échantillons de zéolithe CuZSM-5, TiZSM-5 et Zn ZSM-5 en forme de disque (0,2 g chacun) ont été obtenus par pressage uniaxial pendant 30 s à 60 N à l'aide d'une presse hydraulique manuelle pour l'utilisation dans les activités biologiques comme agent antibactérienne.

- Étude des activités antibactériennes de ces matériaux microporeux incorporées ont été soumise en contact la bactéries : *E. coli* et *Staphylococcus aureus* les résultats montrent que la ZSM-5 sans métal et TiZSM-5 n'ont aucune activité antibactérienne .On conclut que les zéolithes MZSM-5 (M=Cu et Zn) ont montré un effet inhibiteur partiel et la ZSM-5 échangée par les cuivre ont forte activité antibactérienne. .

- Les résultats du test cinétique pour analyser la croissance des bactéries après 24 h ont montré le comportement antibactérien de la croissance la croissance bactérienne *E. coli* en présence de zéolite: [Zn]ZSM-5 Cu-ZSM-5 et l'augmentation de la concentration de métalloaluminosilicates de type MFI ont retardé la croissance de bactéries. .

- Les résultats obtenus restent prometteurs pour l'avenir, il serait intéressant de trouver un moyen d'augmenter son potentiel antimicrobien par d'éventuelles associations avec d'autres agents

REFERENCES

- [1]. D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use, vol. 4, Wiley, , New York, 1973
- [2]. M.K. Song, J.S. Kim, K.T. No, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 5696-5700.
- [3]. B. Strzemieska, M. Kasperkowiak, M. Łożyński, D. Pauksza, A. Voelkel, Microporous Mesoporous Mater 161 (2012) 106-114.
- [4]. R. Tekin, N. Bac, J. Warzywoda, A. Sacco Jr., Microporous Mesoporous Mater. 215 (2015) 51-57.
- [5]. A.F. Crönstedt, Svenska Ventenskaps Akademiens Handlingar Stockholm 18, 1756, 120.
- [6]. N.Y. Chen, R.L. Goring, H.R. Ireland, T.R. Stein, Oil Gas J. 75 (1977) 165.
- [7]. J.-L. Guth, P. Caullet, J. Chim. Phys. 83 (1986) 155.
- [8]. E.G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, Appl. Catal. 1 (1981) 201.
- [9]. Z. Gabelica, N. Blom, E.G. Derouane, Appl. Catal. 5 (1983) 227.
- [10]. R. Mostowicz, L.B. Sand, Zeolites 2 (1982) 143.
- [11]. R. Von Ballmoos, W.M. Meier, Nature 289 (1981) 782.
- [12]. E. Naritta, J. Crystal. Growth 78 (1986) 1.
- [13]. J.-P. Verduijn, WO 97/03021, to Exxon Chemical Patents Inc. 1997.
- [14]. BELARBI Hichem. 2014. Élaboration des zéolithes nano-structurées M-ZSM-5 (M=Cu, Cr et Fe), Etude comparée des solides poreux minéraux et organométalliques MOFs dans l'oxydation de méthylènesbenzyliques Université d'Oran, Algérie.
- [15]. G. Muller, T. Narbeshuber, G. Mirth, et J. A. Lercher. J. Phys. Chem. 98, 7436, (1994).
- [16]. International Zeolite Association, Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org>.
- [17]. BENCIKH Imen. Etude de silicates pour l'oxydation de molécules organiques. Thèse doctorat. 2017. Université d'ORAN 1 Ahmed Benbella. Algérie
- [18]. A. Lopez, these de doctorat université de haute alsace 1990.
- [19]. Y. Itho, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai. Journal of Physical Chemistry, 1994, 98, 960-967.
- [20]. G.MC Donnell, and A. Denver Russell (2001). Antiseptics and disinfectant: action, and resistance. Clinical microbiology reviews 12 N01. P 147-179 (1999).

- [21]. A.G.Pacheco;A.F.C.Alcantra,V.G.C.Abreu and G.M.Correa antibacterial agent .2012 (1),79.
- [22]. B.abdelhafid (2014). Cours de microbiologie clinique, polycopier support de cours
- [23]. .A.Toty,N.Guessennd Et C.Bahi . (2013).Évaluation in-vitro de l'activité antibactérienne de l'extrait aqueux de l'écorce de tronc de *Harungana madagascariensis* sur la croissance de souches multi-résistantes. Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège, 82, p12-21
- [24]. L.oulmi (2017).cours de microbiologie clinique, polycopier support de cours.
- [25]. <https://www.kaptitude.com/agents-biologiques-definition/>
- [26]. M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, Elsevier, Amsterdam, (2001)367.
- [27]. S. N. AlHokbany, I. AlJammaz., Open Journal of Inorganic Chemistry, 2011,1, . 23-32
- [28]. M. Hronec, M. Stolcova, T. Liptay.Studies in Surface Science and Catalysis, 1994,82, 667–673.
- [29]. C. Cristiani, P. Forzatti., J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1989. 85, 895.
- [30]. S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin,K.-P. Lillerud, M. Bjorgen, A. Zecchina. Chem. Commum, 2004,2300
- [31]. S.J.jong,S.Cheng, applied catalysis A general, 1995. 126, 51-66.
- [32]. L.Wei, Y. Yu Sara,G D. Meitzner , E Iglesia. J. Phys. Chem. B, 2001,105 , 1176–1184.
- [33]. Y.Itho, S.Nishiyama,S.Tsuruya,M.Masai. Journal of Physical Chemistry, 1994, 98,960-967.
- [34].M.M.J.;Higgins,J.B.;Von Ballmoos, R.Zeolites Collection of Simulated XRDPowder Patterns for; Treacy,. Eds.; 1996, Elsevier;; 525.
- [35].M.C. Capel-Sanchez, V.A. dela Pena-O'Shea, L. Barrio, J.M. Compos Martin, J.L.G. Fierro, Top. Catal. 41 (2006) 1
- [36].R.S. Drago, S.C. Dias, J.M. McGilvray, A.L.M.L. Mateus, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 1508.
- [37]. M.R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, Stud. Surf. Sci. and Catal.48 (1989) 133.
- [38]. G N .Vayssilov, Catal. Rev.-Sci. Eng, 39 (1997) 209-251.
- [39]. J H C .Van Hooff, J W. Roelofsen, H .Van Bekkum, E M .Flanigen, J C Jansen,Elsevier, Amsterdam, Stud. Surf. Sci. Catal, (1991) 58.
- [40]. A. Thangaraj, R. Kumar, S.P. Mirajkar, P. Ratnasamy, Chin. J. Catal. 130 (1991) 1.
- [41]. W .Zhang, M .Froba, J .Wang, P T .Tanev, J .Wong, T J .Pinnavaia, J. Am

Chem Soc ,118 (1996) 9164-9171.

[42]. S .Baweked, Q .He, N F .Dummer, A F .Carly, DW .Knight, D .Bethell, C J .Kiely, G J.Hutchings, *Catal. Sci. Technol*, 1 (2011) 747-759.

[43]. J A .Martens, D. De Vos, C E A .Kirschhock, P P .Pescarmona, B .Sels, I F.Vankelecom *J. Top. Cata.*, 52 (2009) 1119–1130.

[44]. Aronica C., Jeanneau E. 2009. ENS Lyon

[45]. Guinebretière R. 2002. Hermès Science Publications, Paris.

[46]. van Koningsveld H., van Bekkum H. and Jansen J. C. 1987. *Acta Cryst. B*, 43 : 127–132

[47]. E. M. Flanigen. *Zeolite Chemistry and Catalysis. Advances in Chemistry Series*, New York, page 80, (1974).

[48]. Gestion des déchets dangereux GCI-63617, document du Département de génie civil de l'Université Laval.

[49]. R. Niira, M. Uchida, T. Yamamoto, U.S. Patent No. 4,938,958, U.S. Patent and Trademark Office, Washington, DC, 1990

[50]. H. Jia, W. Hou, L. Wei, B.X. Liu, *Dent. Mater.* 24 (2008) 244-249.

[51]. M. Rivera-Garza, M.T. Olgun, I. Garcia-Sosa, D. Alc antara, G. Rodriguez Fuentes, *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 431-444.

[52]. L. Ferreira, A.M. Fonseca, G. Botelho, C.A. Aguiar, I.C. Neves, *Microporous Mesoporous Mater.* 160 (2012) 126-132

[53]. M.J. Sánchez-Robles, P. Gamero-Melo, D.A. Cortés-Hernández, In vitro hydroxiapatite formation on the Ca doped surface of ZSM-5[Ga] type zeolite, *Ceram. Int.* 39 (2013) 7387–7390.

[54]. Y.M. Swee-Li, P. Khiew, T.Y. Fen, C.W. Siong, Low temperature, rapid solution growth of antifouling silver-zeolite nanocomposite clusters, *Microporous Mesoporous Mater.* 218 (2015) 69–78.

[55]. B.S. Atiyeh, M. Costagliola, S.N. Hayek, S.A. Dibo, Effect of silver on burn wound infection control and healing, *Rev. Lit. Burns* 33 (2007) 139–148.

[56]. B. Maja, N. VladanaDolic, S.B. Strbac, L. Rakocevic, N. Veljovic, The antimicrobial efficiency of silver activated sorbents, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 819–831.

[57]. D.R. Monteiro, L.F. Gorup, A.S. Takamiya, A.C. RuvolloFilho, The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver, *Int. J. Antimicrob. Agents* 34 (2009) 103– 1010.

- [58]. H.T. Quang, Q.N. Van, L. Anh-Tuan, Silver nanoparticles: synthesis properties toxicology applications and perspectives, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2013) 033001.
- [59]. Haiyan Xia, Xiaopei Yan, Siquan Xu, Li Yang, Yuejie Ge, Jing Want, Songlin Zuo, Effects of Zn/ZSM-5 and FePO₄ catalysts on cellulose pyrolysis, *J. Chem.* (2015) 1–11
- [60]. I.Puskas, T.H.Fleisch, J.B.Hall,B.L.Meyers R.T.Roginski., *J. Catal*, 1992. 134 ,615.
- [61]. M. Polli, F. Paladini, M. Catalano, A. Taurino, Antibacterial coatings on hemodialysis catheters by photochemical deposition of silver nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 22 (2011) 2005–2012.