

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار ثليجي 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 :**

**Évaluation des activités antibactériennes des matériaux silicates  
échangée avec le Zinc contre *L'Escherichia coli***

**Présenté par :**

**M<sup>elle</sup> GOUHIRI Meriem**

### **jury de soutenance :**

<b>Présidente</b>	<b>Mme ALLAL Farida,</b>	<b>MCA, Université Laghouat,</b>
<b>Examinatrice</b>	<b>Mme ABDESSELAM Amira</b>	<b>MAA, Université Laghouat,</b>
<b>Encadrante</b>	<b>Mme BENCHIKH Imen</b>	<b>MCB, Université Laghouat,</b>
<b>Co-encadrant</b>	<b>Mr KOUADRI Youcef</b>	<b>MCB, Université Laghouat,</b>

**Année Universitaire 2022 / 2023**



# Remerciements

*Je tiens avant toute chose, à remercier **ALLAH** et à lui rendre grâce, pour la force et le courage qu'il m'a donnés et qui m'ont permis de surmonter toutes les embuches rencontrées durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Microbiologie Appliquée de l'Université de Laghouat dirigé par Madame **Benchikh Imene**, Puis par Monsieur **Kouadri Youcef**.*

*J'adresse d'abord mes remerciements à Madame **Benchikh Imene**, Professeur à l'Université de Laghouat, pour avoir accepté d'assurer la direction de ce mémoire. Ses expériences scientifiques, ses conseils et sa disponibilité ont été un soutien indispensable à la réalisation de ce travail.*

*Je remercie Monsieur **Kouadri Youcef** pour son Co encadrement.*

*Je tiens à remercier Madame **Allal Farida**, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury de ce mémoire.*

*Je remercie Madame **Abdesselam Amira** pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'être un membre de jury de ce mémoire.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire*

*A ma très chère Maman, pour tous ses sacrifices, son amour, son encouragement, son soutien et ses prières tout au long de mes études,*

*A mes très chers frères et à ma très chère sœur,*

*A toute ma famille,*

## **Résumé**

La préparation et la caractérisation des zéolithes ont attiré l'attention des chercheurs à cause de ses multiples applications dans plusieurs domaines, y compris la microbiologie et les zéolithes sont des antibactériennes, biocompatibles, non toxiques et hautement absorbantes qui élargissent l'utilisation de ce biomatériau dans divers domaines de la science médicale. La caractérisation a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et analyses chimiques. Les résultats de la caractérisation indiquent que les structures ont été obtenues.

Les propriétés d'activité antimicrobienne ont été obtenues dans les zéolithes silicalite-1 , FAU et LTA par la méthode d'échange d'ions.

Les résultats des tests indiquent que les zéolithes échangées par le zinc ont une excellente capacité à inhiber.

**Mot clé :** matériaux microporeux, MFI, FAU, LTA , antimicrobien, *E. coli*

## ملخص

اجتذب تحضير وتوصيف الزيوليت انتباه الباحثين بسبب تطبيقاته المتعددة في عدة مجالات ، بما في ذلك علم الأحياء الدقيقة والزيوليت مضاد للجراثيم ومتوافق حيويًا وغير سام وعالي الامتصاص مما يوسع استخدام هذه المادة الحيوية في مختلف مجالات العلوم الطبية. تم إجراء التوصيف عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) ، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) والتحليلات الكيميائية. تشير نتائج التوصيف إلى أنه تم الحصول على الهياكل.

تم الحصول على خصائص النشاط المضاد للميكروبات في زيوليت silicalite-1 و FAU و LTA بواسطة طريقة التبادل الأيوني.

تشير نتائج الاختبار إلى أن الزيوليت المتبادل بالزنك لديه قدرة ممتازة على التثبيط.

**الكلمات المفتاحية:** المواد الصغيرة التي يسهل اختراقها ، MFI ، FAU ، LTA ، مضادات الميكروبات ، الإشركية القولونية.

## **ABSTRACT:**

The preparation and characterization of zeolites has attracted the attention of researchers because of its multiple applications in several fields, including microbiology and zeolites are antibacterial, biocompatible, non-toxic and highly absorbent which expand the use of this biomaterial in various fields of medical science.

Characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and chemical analyses. The characterization results indicate that the structures have been obtained.

Antimicrobial activity properties were obtained in silicalite-1, FAU and LTA zeolites by the ion exchange method.

The test results indicate that the zinc-exchanged zeolites have an excellent ability to inhibit.

**Key words:** Microporous materials, MFI, FAU, LTAantimicrobien, *E. coli*

## SOMMAIRE

	<b>Page</b>
<b>RESUME</b> (en Français)	<b>I</b>
<b>RESUME</b> (en Arabe)	<b>II</b>
<b>RESUME</b> (en Anglais)	<b>III</b>
<b>SOMMAIRE</b>	<b>IV</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>VI</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>VII</b>
<b>Liste des abbreviations</b>	<b>VIII</b>
Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I</b>	
<b>Etude Bibliographique</b>	
1. Généralités des matériaux silicates.....	03
1.1. Définition des silicates.....	03
1.2. Classification des silicates .....	03
1.3. Polysilicates Naturels : Les Argiles.....	05
1.4. Structure et classifications.....	05
2. Généralité des matériaux poreux.....	06
2.1. Matériaux microporeux .....	07
2.1.1. Les Zéolithes.....	07
2.1.1.1. La zéolithe Silicalite (MFI) ZSM-5 .....	09
2.1.1.2. La zéolithe Faujasite (FAU).....	10
2.1.1.3. La LTA.....	11
2.2. Propriétés antimicrobiennes de la zéolithe de type ZSM-5 fonctionnalisée à l'argent Ag.....	12
3. Agent antibactérien.....	13
3.1 Les matériaux antibactérien composite.....	13
4. Les bactéries.....	14
4.1. Structure de la bactérie.....	14
4.1.1 La paroi bactérienne.....	15
4.1.2 Les flagelles et pili.....	16
4.2 Les différentes mode de vie des bactéries.....	16
4.3 La croissance bactérienne.....	16
5. L' <i>Escherichi coli</i> .....	17
5.1. Définition de <i>l'Escherichia coli</i> .....	17
5.2. Les infections provoquées par l' <i>E.coli</i> .....	17
5.3 Traitement.....	18
5.4. Résistance médicamenteuse.....	19
<b>Chapitre II</b>	
<b>Materials et méthode</b>	
1. Lieu d'étude.....	20
2. Microorganismes testés .....	20
3. Instruments .....	20

4. Produits utilisés .....	21
5. Protocole de synthèse pour l'obtention de silicate.....	21
5.1. Sources de silicium.....	21
5.2. Synthèse et caractérisations des silicates.....	22
5.2.1. Protocole de la synthèse de la silicalite-1.....	22
5.1.2. Diffraction des rayons X de la silicalite-1 .....	22
5.1.3 Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) de la silicalite-1.....	23
6. Synthèse de la Faujasite et caractérisation.....	24
6.1. Diffraction des rayons X .....	24
7. Synthèse de zéolithe (LTA) et caractérisations.....	25
7.1. Diffraction des rayons X.....	25
7.2. Spectroscopie IR (FT-IR).....	25
8. Méthode de caractérisation des silicates.....	26
8.1. Diffraction de rayons X .....	26
9. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.....	28
10. Pressage des matériaux obtenus.....	29
11. Stérilisation des disques.....	30
12. Application biologique de métalosilicates.....	30
12.1. Tests préliminaires.....	30
12.2. Vérification de la pureté des souches.....	30
12.3. Conservation des souches.....	30
12.4. Observation macroscopique.....	30
12.5. Observation microscopique.....	30
12.6. Coloration de Gram.....	31
13. Méthodes de détermination de l'activité antimicrobienne de métalosilicalites.....	31
13.1. Préparation milieu MHA et MHB.....	31
13.2. Préparation des suspensions bactériennes.....	32
13.3. Ensemencement en masse dans la boîte de Pétri.....	32

### **Chapitre III**

#### **Résultat et discussion**

1. Etude de l'activité antibactérienne des matériaux échangés par le Zinc.....	33
2. Test de l'inhibition de croissance des bactéries par matériaux incorporés.....	34
3. Etude cinétique d' E.coli après traitement des matériaux échangés par Zinc.....	35
4. Biocomposite mésoporeux de silicate de zinc : Préparation, caractérisation et évaluation in vitro.....	36
<b>Conclusion.....</b>	<b>40</b>

#### **Références**

## Liste des tableaux

Titre	Page
<b>Tableau 1</b> : Principale caractéristique structurale des zéolithes les plus utilisées.....	09
<b>Tableau 2</b> : instruments utilisés pour les essais biologiques.....	20
<b>Tableau 3</b> : liste des produits utilisés.....	21
<b>Tableau 4</b> : Caractéristiques des différentes sources utilisées.....	22
<b>Tableau 5</b> : Attribution et position des bandes de vibration des zéolithes MFI dans le domaine 4000-400 cm <sup>-1</sup> en se référant à la classification de Flanigen	28

## Liste des figures

### Liste des figures

Titre	Page
<b>Figure 1 :</b> Structure d'un Ion orthosilicate tétraédrique.....	03
<b>Figure 2 :</b> Représentation de l'unité structurale d'un polysilicate lamellaire.....	06
<b>Figure 3 :</b> IUPAC classification des matériaux poreux.....	07
<b>Figure 4 :</b> Structure cristalline d'une Zéolithe MFI .....	10
<b>Figure 5:</b> Structure cristalline d'une Faujasite .....	11
<b>Figure 6 :</b> Structure de la zéolithe LTA.....	11
<b>Figure 7 :</b> Diffractogramme de LTA.....	12
<b>Figure 8 :</b> Exemple d'une structure Bactérienne .....	14
<b>Figure 9 :</b> Différentes formes des bactéries.....	14
<b>Figure 10 :</b> Structure de la paroi chez les bactéries Gram négatif et Gram positif.....	15
<b>Figure 11 :</b> Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale pour l'obtention de Silicalite-1 .....	21
<b>Figure 12 :</b> Diffractogramme de la silicalite-1.....	23
<b>Figure 13 :</b> Spectres IR de la silicalite-1.....	23
<b>Figure 14 :</b> Diffractogramme de la zéolithe du type Faujasite.....	24
<b>Figure 15 :</b> Diffractogramme de la zéolithe du type LTA.....	25
<b>Figure 16 :</b> spectre FT-IR de la zéolithe du type LTA en présence de LUDOX.....	26
<b>Figure 17 :</b> Image de l'appareil diffractomètre Brüker AXS D8.....	27
<b>Figure 18 :</b> Image de l'appareil spectrophotomètre BrukerVector .....	29
<b>Figure 19 :</b> Image de presse hydraulique manuelle.....	29
<b>Figure 20 :</b> Four Pasteur.....	30
<b>Figure 21 :</b> Test halo d'inhibition E. Coli,[Zn]- silicalite-1 , [Zn]-FAU et [Zn]-LTA...	35
<b>Figure 22 :</b> Courbes de croissance bactérienne E. coli.en présence de: [Zn]- silicalite-1 , [Zn]-FAU et [Zn]-LTA.....	36

## Liste des abréviations

A.I.P.E.A : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles

C.E.C : La Capacité d'Echange des Cations

DRX : Diffraction de Rayon X.

*E. coli* : *Escherichia coli*.

FAU : La Faujasite.

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).

K<sup>+</sup> : potassium.

KOH : Hydroxyde de potassium

LTA : Zéolithe Linde Type A (Code structural de la zéolithe)

MEB : Microscopie électronique à balayage

MFI : acronyl of Mobil Five (acronyl de Mobile type Five)

SBU: Secondary building unit

SMX : Le sulfaméthoxazole.

SiO<sub>2</sub> : Silice

SIDA : Le syndrome de l'immunodéficience acquise

TEOS : tétraéthoxysilane

TMAOH•5H<sub>2</sub>O : Hydroxyde de tétraméthylammonium pentahydraté,

TMP : Le triméthoprim.

TPABr : Bromure de tétrapropylammonium

TPAOH : Hydroxyde de tétrapropylammonium

UV : Ultra-Violet

XRF : Fluorescence des rayons X

*[Introduction générale]*

---

## Introduction générale :

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés cristallins avec des structures tridimensionnelles constituées de  $[AlO_4]^{5-}$  et  $[SiO_4]^{4-}$  partageant leurs oxygènes. La substitution de  $Al^{3+}$  par  $Si^{4+}$  donne un réseau d'aluminosilicate chargé négativement, qui doit être équilibré par des cations extra-structure, généralement  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Ca^{2+}$ . Ces actions sont mobiles et échangeables par d'autres ions métalliques[1-3].

La bactérie *Escherichia coli* est un indicateur de contamination fécale de l'eau [4].*E. coli* entraîne une inflammation du côlon et provoque des diarrhées et des douleurs abdominales avec des selles sanglantes [5].

Les activités antibactériennes des zéolithes naturelles échangées par le Cuivre et le Zinc contre *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus* ont été testées par Hrenovic et al. [6].

Il a été rapporté que les zéolithes naturelles échangées par métaux réduisaient le nombre de bactéries de six ordres de grandeur dans l'eau effluente.

L'objectif de ce travail est mis en œuvre un système de synthèse des zéolithes pour des applications dans le domaine biologique.

Pour atteindre cet objectif, l'influence des paramètres expérimentaux intervenant dans les deux 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

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 type MFI ,FAU et LTA . Le mécanisme de formation de ces de matériaux seront par la suite présenté. Enfin, une représentation générale sur les microorganismes et les bactéries.

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 consacré pour les résultats obtenus Après une revue bibliographique des principales méthodes utilisées et ces matériaux ont montré un effet inhibiteur contre ces micro-organismes.

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

## *Chapitre I [Etude Bibliographique]*

---

## 1-Généralités des matériaux silicates

### 1-1-Définition des silicates :

Les silicates sont des minéraux dont le squelette est essentiellement formé par un assemblage de **tétraèdres** (Si, Al) O<sub>4</sub>, dont les centres sont occupés par des ions **silicium** ou **aluminium**, et les sommets par des ions oxygène.[7]

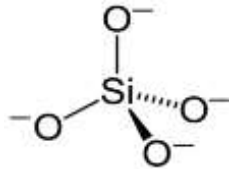


Figure .1: structure d'un ion orthosilicate tétraédrique .

### 1-2-Classification des silicates : [7]

- 1-2-1-Les tectosilicates :**
- Les feldspathes
  - Les feldspathoïdes
  - Les zeolithes

- 1-2-2-Les phyllosilicates :**
- Groupe kaolinite-serpentine (0.7nm)
  - Groupe talc-mica montmorillonite (1nm)
  - Groupe des chlorites (1.4nm)
  - Apophyllite et prehnite

- 1-2-3-Les inosilicates:**
- Chaîne simple
  - Chaîne double

#### 1-2-4-Les sorsosilicates

#### 1-2-5-Les Cyclosilicates

#### 1-2-6-Les nésosilicates

### 1-2-1-Les tectosilicates :

Dans les tectosilicates les tétraèdres forment une charpente tridimensionnelle  $(\text{Si, Al})_x\text{O}_{2x}$ , dans laquelle chacun des atomes d'oxygène est commun à deux tétraèdres.

Quand les centres des tétraèdres sont tous des atomes **Si**, les charpentes, électriquement neutres, ont pour formule **SiO<sub>2</sub>** et correspondent aux différentes formes de *silice* telles que **le quartz, la tridymite et la cristobalite**. Si une partie des atomes **Si** est remplacée par des atomes **Al**, la charpente constitue un macroanion dont la charge négative est compensée par des cations, comme dans les **feldspaths**, les plus importants des silicates, les **feldspathoïdes**, les **zéolites**, toujours hydratées, auxquelles les charpentes très ouvertes confèrent des propriétés physico-chimiques particulières en ce qui concerne l'échange des cations et la mobilité de l'eau.

**1.2.2. Les phyllosilicates :** (Micas, chlorites, minéraux des argiles, etc.), à clivage facile, sont caractérisés par des feuillets plans de tétraèdres associés par trois de leurs sommets.

**1.2.3. Les inosilicates :** les tétraèdres s'associent pour former soit des chaînes simples comme dans les pyroxènes, soit des chaînes doubles comme dans les amphiboles.

**1.2.4. Les sorosilicates:** dans les sorosilicates les tétraèdres constituent des groupes finis ; le plus simple, comprenant deux tétraèdres, se trouve dans de nombreux silicates tels que l'épidote.

**1.2.5. Les Cyclosilicates :** Ce groupe peut être un anneau de tétraèdres, tels que le béryl [7]

**1.2.6. Les néosilicates :** tels que les péridots (olivine), les grenats, ce sont des tétraèdres indépendants. [7] Les néosilicates sont formés de l'ion  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Les tétraèdres sont isolés entre eux (ils n'ont pas d'atome d'oxygène en commun) et sont reliés par des cations. [8]

On distingue deux types de polysilicates lamellaire : les polysilicates naturels et les polysilicates synthétique. La famille des minéraux argileux regroupe tous les silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates [9-10].

### 1.3. Polysilicates Naturels : Les Argiles

L'argile est une terre naturelle, c'est plus précisément une roche à texture très fine, imperméable lorsqu'elle est sèche, plastique lorsqu'elle est humide. Elle provient de la décomposition de roches préexistantes appelées roches mères, telles que le granit, le mica et surtout les feldspaths.

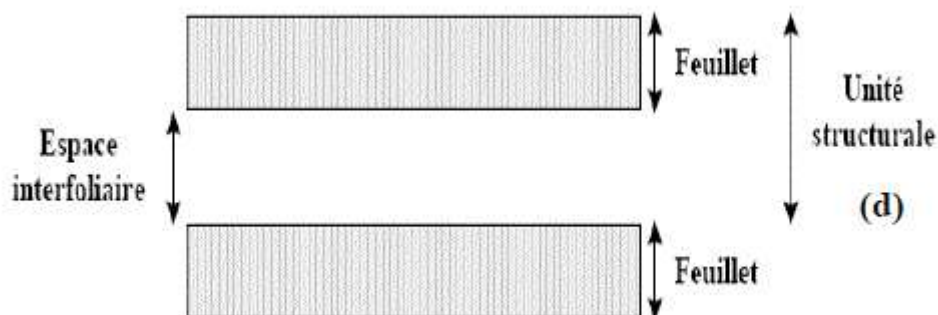
De sa composition physique et chimique dépend sa couleur : elle peut être brune, verte, rouge, blanche, jaune, ou grise. Véritable cadeau de la nature, l'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de fer, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium, et de sodium.

### 1.4 Structure et Classifications :

Depuis plus d'un demi-siècle, certains scientifiques internationaux ainsi que Grim (1953) [11], Brindley et Brown (1980) [12], Caillère et Hénin (1982) [13] et d'autres dont les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972), ont fixé une standardisation des termes structuraux et ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux.

On distingue 4 niveaux d'organisation :

- **Les plans** (planes) sont constitués par les atomes ;
- **Les couches** (sheets) tétraédrique ou octaédrique, sont formées par une combinaison de plans ;
- **Les feuillets** (layer) correspondent à des combinaisons de couches, la zone se situant entre les feuillets est appelée zone inter-foliaires et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organique ou des feuillets entiers.... ;
- **Le cristal** (Crystal) résulte de l'empilement de plusieurs couches.



**Figure.2** : Représentation de l'unité structurale d'un polysilicate lamellaire.

## 2. Généralité des matériaux poreux :

Les matériaux poreux présentent un grand intérêt en raison de leurs nombreux avantages tels qu'une grande surface combinée à une taille de pores importante et uniforme, des pores bien définis, une accessibilité améliorée et leur capacité à ancrer diverses fonctionnalités chimiques sur leur surface. [14]

**Les matériaux poreux sont classés en trois catégories selon la nomenclature IUPAC :**

- matériaux microporeux (taille des pores < 2 nm),
- matériaux mésoporeux (2–50 nm),
- matériaux macroporeux (50 nm).

Les matériaux microporeux, y compris les zéolithes et les aluminophosphates, font partie des classes de matériaux les plus fascinantes, avec des applications importantes dans la catalyse, la séparation des gaz et l'échange d'ions. [14]

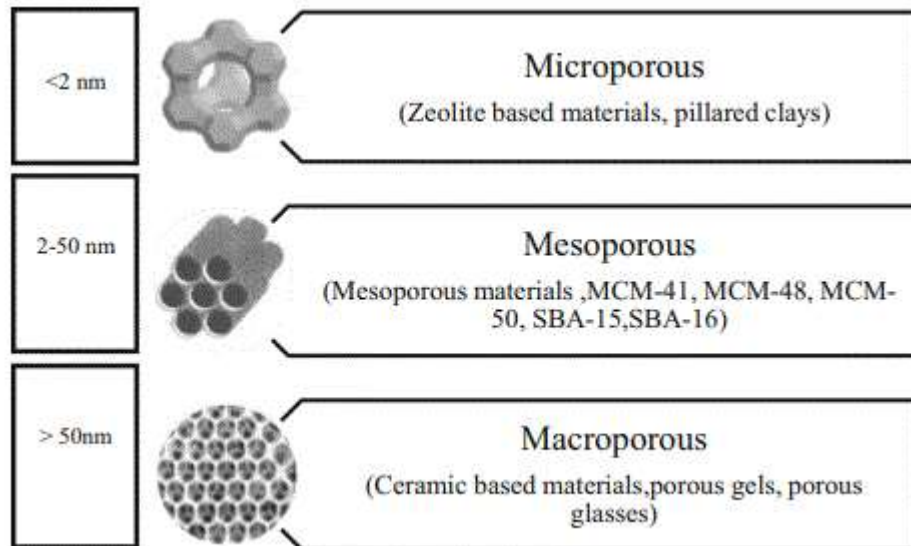


Figure.3 : IUPAC Classification des matériaux poreux [15]

## 2.1 Matériaux Microporeux :

### 2.1.1. Les Zéolithes :

Les zéolithes et en général les tamis moléculaires microporeux sont les membres les plus reconnus de la famille des matériaux microporeux qui ont d'excellentes propriétés en raison de leurs pores étroits de taille et possèdent une bonne stabilité, une sélectivité et une activité élevées en raison de leur cristallinité [16–17].

L'histoire des zéolithes commence en 1756 lorsque le minéralogiste suédois A. F. Cronstedt découvre la première zéolithe minérale. [18]

Formule chimique générale  $M_{x/n} (Al_2 O_3)_x (SiO_2)_y \cdot w H_2O$

**n :** valence du cation M ;

**x et y** stoichiometries ;

**W :** nombre de molécule d'eau

Les Zéolithes sont des matériaux microporeux sont des aluminosilicates cristallins composés de silicium, aluminium et d'oxygène dans une infrastructure tridimensionnelle construite par des micropores de tailles moléculaires ou des canaux de pores répartis de manière ordonnée.

Généralement, la structure de la charpente (rapport **Si:Al**) ainsi que la forme et la taille des

cristaux déterminent les propriétés physiques et chimiques des zéolithes .

La Commission de l'International Zeolite Association (**IZA**) classe les zéolithes en fonction du rapport Si:Al en zéolithes à faible teneur en silice, les zéolithes à faible rapport molaire Si/Al sont hydrophiles, tandis que les zéolithes à fort rapport **Si/Al** sont hydrophobes. [19]

La dimension des pores est à l'origine de l'appellation de « tamis moléculaire »

- **Tamis moléculaires ou adsorbants :**

Les propriétés adsorbantes particulières des zéolithes sont déterminées par : la sélectivité dimensionnelle, la capacité et l'énergie d'adsorption, l'hydrophobicité. [20]

Dans le monde, environ 70 types de zéolithes naturelles ont été identifiés et plus de 260 zéolithes ont été synthétisées. Les plus grands producteurs de zéolithes naturelles sont la Chine, la Corée du Sud, la Jordanie, la Turquie et le Japon.

En Roumanie, les dépôts de tuf volcanique de l'âge Néogène des bassins intra-montagnards (Transylvanie, Sighet, Silvania, Strei et Getic) contiennent 15 espèces de zéolithes naturelles, la clinoptilolite heulandite, la stilbite, la laumonite, la natrolite et la mésolite étant plus fréquemment trouvées.

Cependant, l'exploitation de la zéolithe en Roumanie est faible. [20]

- **Échangeurs de cations :** Chaque fois qu'un ion  $Si^{4+}$  est substitué dans le réseau zéolitique par un ion  $Al^{3+}$ , une charge négative est créée qui doit être compensée par des cations échangeables. Le nombre d'ions échangeables détermine la Capacité d'Echange de Cations (**C.E.C.**). Les zéolithes, les plus riches en aluminium dans le réseau, ont une **C.E.C.** plus élevée. [20]

Toutes les applications comme échangeur cationique sont basées sur un phénomène de sélectivité : chaque zéolithe est capable de fixer certains éléments chimiques dans ses pores ou cages. Les lieux de fixation sont dénommés sites cationiques. La zéolithe est même capable de retirer certains cations de leurs solutions aqueuses très diluées et de les fixer d'une façon irréversible. Les applications des zéolithes basées sur leurs propriétés d'échangeur cationique sont présentées dans le tableau. [20]

Chaque type de zéolithe possède une structure poreuse distincte. La variation des

dimensions et formes des pores d'un type à l'autre, entraîne des changements des propriétés adsorbantes.

Seules les molécules ayant certaines dimensions et formes sont capable d'entrer dans les pores d'une zéolithe particulière. [21]

Tableau .1 : Principale caractéristique structural des zéolithes les plus utilisées. [22]

<b>Zéolithe et structure des pores</b>	<b>Diamètre des pores</b>	<b>Le rapport Si/Al</b>	<b>La taille relative des pores</b>
<b>Faujasite(Y), 3-D</b>	<b>7,4 Å</b>	<b>1,5-3,0</b>	<b>Larges pores</b>
<b>Zéolithe Beta, 3-D</b>	<b>7,3 x 6,5 Å</b> <b>5,6 x 5,6 Å</b>	<b>10-100</b>	<b>Larges pores</b>
<b>Mordénite, 2-D</b>	<b>7 x 6,5 Å</b> <b>5,7 x 2,6 Å</b>	<b>4,5-5,5</b>	<b>Larges pores</b>
<b>Linde type L, 1-D</b>	<b>7,1 Å</b>	<b>4,5-12,0</b>	<b>Larges pores</b>
<b>Linde type A</b>	<b>4,1 Å</b>	<b>1-1,5</b>	<b>Petits pores</b>
<b>ZSM-5</b>	<b>5,4 x 5,6 Å</b>	<b>7-100</b>	<b>Pores moyens</b>
<b>ZSM-12, 1-D</b>	<b>5,6 x 6,1 Å</b>	<b>30-50</b>	<b>Larges pores</b>

#### 2.1.1.1. La zéolithe Silicalite-1 (MFI):

Parmi les 229 structures différentes rapportée par l'IZA (**International Zeolite Association**) [23], les zéolithes du type MFI ( **acronyle de Mobil type Five**) ont été les plus largement étudiées.

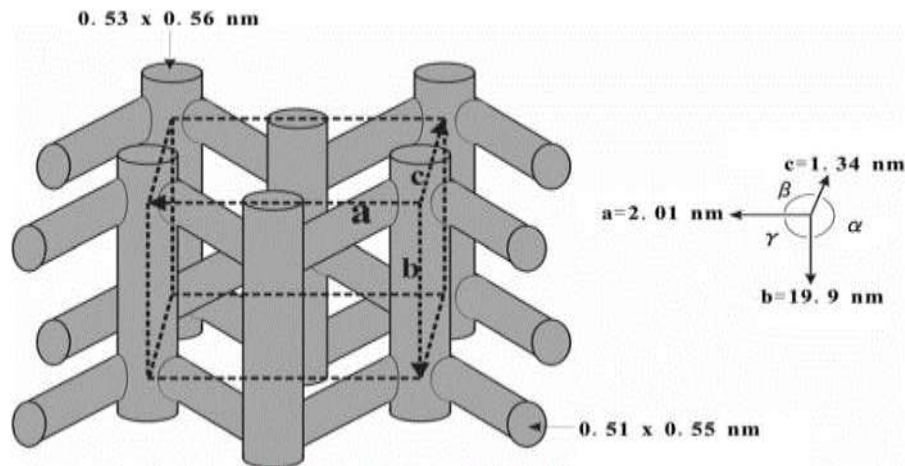
Ces zéolithes ont été synthétisées pour la première fois en 1972 [24].

Ce sont des matériaux thermiquement stables jusqu'à 1000K pour la forme aluminosilicique (la zéolithe ZSM-5) et 1300 K pour la forme purement silicique (la zéolithe Silicalite-1).

La composition des zéolithes MFI répond à la formule empirique usuelle des zéolithes et s'écrit habituellement sous la forme :  $MnAl_nSi_{96-n}O_{192}-M_2$ . [25]

Les zéolithes de type MFI présentent une teneur faible en Al ( $0 \leq n \leq 27$ ), avec une valeur typique  $n$  avec une valeur typique  $n \approx 3$ ), avec un rapport Si/Al compris entre 11 et  $\infty$ .

Les zéolithes de type MFI cristallisent dans un système orthorhombique, le groupe spatial étant Pnma. Sous forme calcinées, les zéolithes présentant un rapport molaire Si/Al  $>70$  adoptent la symétrie monoclinique tandis que les ZSM-5 (**Zéolithe Socony Mobil-5**) fortement aluminées (Si/Al $<70$ ) conservent la symétrie orthorhombique [26].



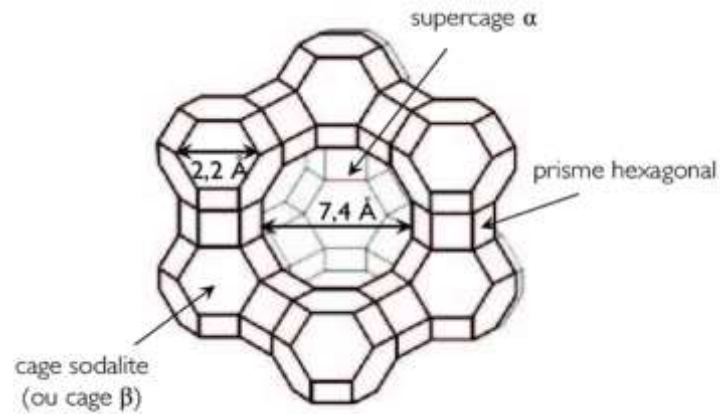
**Figure.4** : structure cristalline d'une zéolithe MFI [25]

#### 2.1.1.2. La zéolithe Faujasite (FAU) :

La faujasite est une zéolithe cubique qui possède la structure la plus ouverte connue dans le règne minéral. Tout en étant un minéral rare dans la nature, la faujasite a été synthétisée et commercialisée par la firme Linde. Sous le nom de zéolithe Y, la faujasite est utilisée sur une grande échelle comme catalyseur de craquage dans la technologie du pétrole. [27]

L'unité de base de cette structure est le cubooctaèdre, constitué de 24 tétraèdre d'ions oxygène englobant une cage avec un diamètre libre de 6,6 Å.

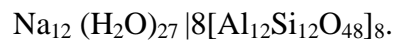
L'agencement de ces grandes unités dans un réseau semblable à celui du diamant est l'origine d'un système de cavité ayant un diamètre de 12 à 13 Å ; celles-ci sont interconnectées par des anneaux de 12 ions oxygène ménageant un diamètre libre environ 9 Å. L'intérieur des cubooctaèdre communique avec les grandes cavités zéolithique par des anneaux de six ions oxygène dont l'ouverture correspond à un diamètre cristallographique de 2.2 Å. [27] .



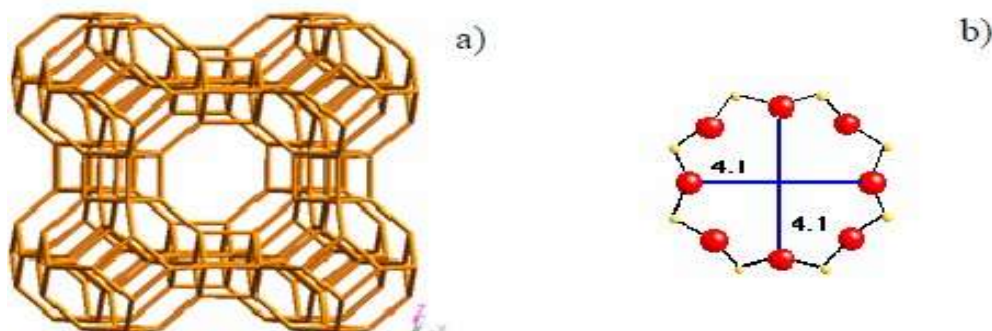
**Figure.5** : Structure cristalline d'une Faujasite [28]

### 2.1.1.3. Les Zéolithes LTA

La zéolithe A (LTA) a pour formule générale :



La première zéolithe de type structural LTA a été obtenue par Reed et col [29]. en 1956. Elle cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Fm3c) avec pour paramètre de maille  $a = 24,61 \text{ \AA}$ .



**Figure 6** : Structure de la zéolithe LTA (vue selon [100]) et ouvertures des pores selon l'axe [100] (8T) [31 ,32]

La structure (densité de  $14,2 \text{ T} / 1000 \text{ \AA}^3$ ) présente de par sa symétrie cubique un système tri-dimensionnel de canaux interconnectés parallèles aux directions  $\langle 100 \rangle$  (Figure 6). Les

ouvertures sont composées de cycles à huit tétraèdres de  $4,1 \times 4,1 \text{ \AA}$  et la figure 7. Diffractogramme de LTA [33]

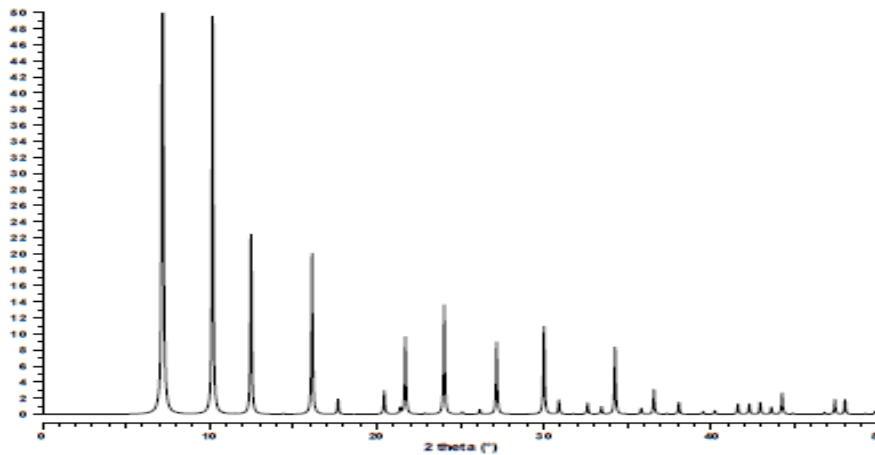


Figure 7 : Diffractogramme de LTA [30]

## 2.2 Propriétés antimicrobiennes de la zéolithe de type ZSM-5 fonctionnalisée à l'argent Ag :

Le développement de résistances aux antibiotiques et aux désinfectants, la survenue d'effets indésirables provoqués par l'utilisation d'agents antibactériens classiques, ont conduit les scientifiques à rechercher de nouveaux agents antibactériens. L'argent est l'un des agents antibactériens les plus puissants connus pour son activité antibactérienne depuis l'époque de la Grèce antique.

L'utilisation de l'argent en médecine se développe, en raison de son large spectre d'inhibition des bactéries et des champignons. Il peut être utilisé pour prévenir l'infection des plaies, pour le pansement des plaies, et pour prévenir l'infection bactérienne sur les dispositifs médicaux.

Récemment, les chercheurs ont trouvés des intérêts pour de nouveaux types de matériaux bio et rentables ; sous forme de nanoparticules d'argent.

Les zéolithes sont des minéraux aluminosilicates cristallins poreux avec des pores de taille moléculaire uniformes. Contiennent des ions métalliques, tels que le sodium ou le calcium, qui sont facilement interchangeables avec des métaux comme les ions argent, cuivre et zinc pour leur utilisation comme agents antibactériens.

dans cette étude, la fonctionnalisation de la zéolithe de type ZSM-5 (Ag) avec des ions Ag<sup>+</sup> et l'étude de ses propriétés antibactériennes et fongiques a démontrée que la zéolithe de type ZSM-5 (Ag) inhibe la croissance de micro-organismes typiquement résistants dans des conditions stériles.

### **3-Agent antibactérien :**

#### **3-1-Matériaux antibactérien composite**

Les matériaux antibactériens se divisent en deux grandes catégories : les matériaux composites antibactériens inorganique-inorganiques et les matériaux composites antibactériens organique-inorganiques. La plupart des matériaux composites antibactériens inorganique-inorganiques utilisent des cations inorganiques possédant une activité antibactérienne potentielle connues tels que les métaux lourd de type Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> [32], [34], [35]

Les matériaux antibactériens composites organique-inorganique utilisent des cations ou des molécules organique, antibiotique ou non (pouvant générer une activité antibactérienne), tels que le Norfloxacin, le Quinuclidinole et le Chlorhexidini Acetas (AC) [36]

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 d 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. [37]

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 :

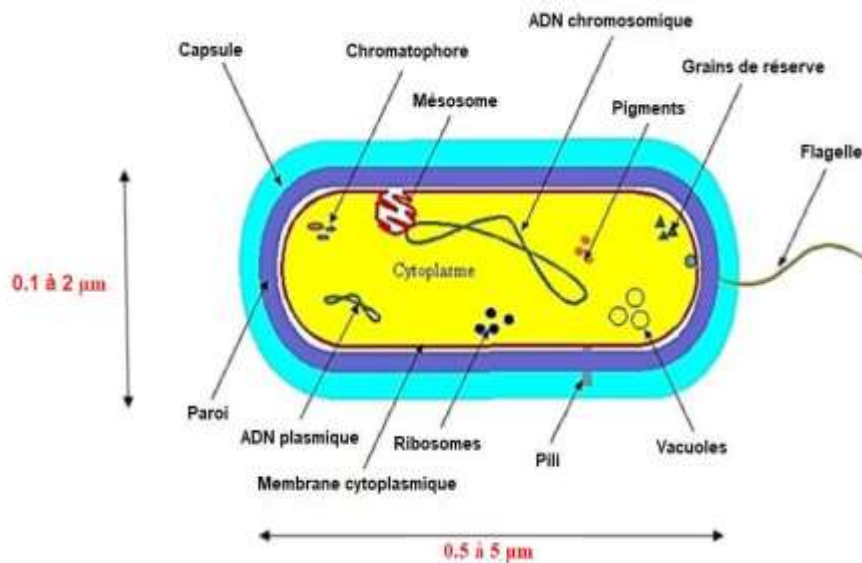
- Le temps de contact agent antibactérien-bactérie
- La concentration de l'agent antibactérien
- Les conditions physico-chimiques du milieu

- Le nombre et l'état des bactéries

#### 4. Les bactéries

##### 4.1. Structure des bactéries

Les bactéries sont parmi les plus anciens et les plus abondants êtres vivants sur terre. Ce sont des micro-organismes unicellulaires procaryotes. Les cellules bactériennes sont entourées par une membrane plasmique doublée d'une paroi. A l'intérieur de la cellule, se trouve le matériel génétique, composé d'un chromosome bactérien circulaire.



**Figure.8** : Exemple d'une structure bactérienne [38]

La plupart des bactéries sont soit sphérique (en forme de coque), comme *Staphylococcus aureus*, soit allongée (en forme de bacille), comme *Escherichia coli*.

Il existe également des bactéries spiralées du genre tréponème.



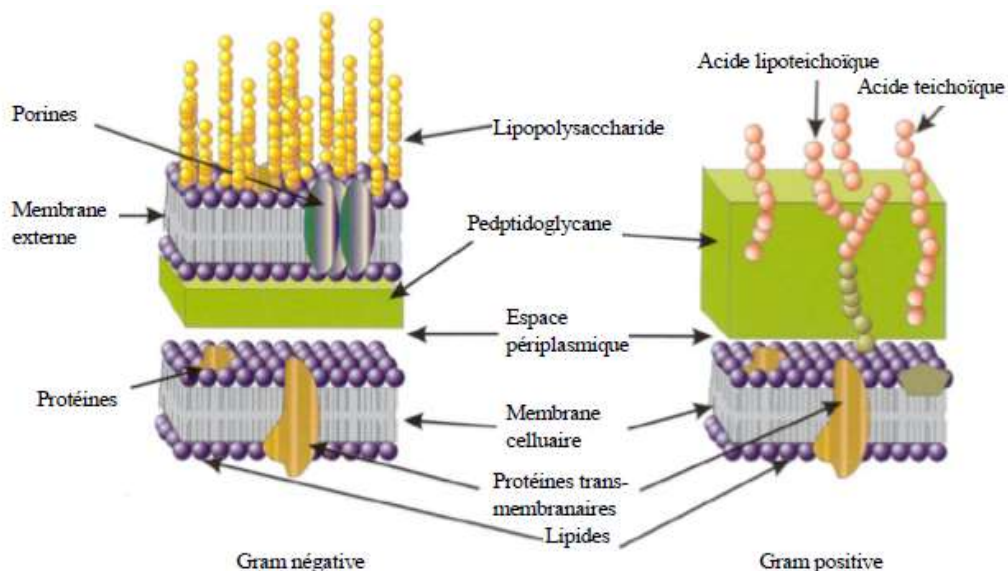
**Figure.9**: Différentes formes des bactéries

#### 4.1.1 La Paroi bactérienne :

Un élément important de la structure des bactéries est leur paroi cellulaire. C'est une structure rigide qui est à l'origine de la forme de la cellule bactérienne et la protège des variations de pression osmotique. La coloration de Gram permet de les diviser en deux groupes bactériens, en se basant sur la différence de la structure et de la composition chimique de cette paroi.

On distingue (Figure 10) :

- Les bactéries Gram négatif (**Gram -**) : Leur paroi possède un peptidoglycane fin localisé en-dessous d'une bicouche phospholipidique. (Exemple : *Escherichia coli*).
- Les bactéries Gram positif (**Gram +**) : Leur paroi est composée essentiellement d'un peptidoglycane ou muréine épais. (Exemple : *Staphylococcus aureus*)



**Figure 10** : Structures de la paroi chez les bactéries Gram négatif et Gram positif [39]

Il existe des bactéries telles que les myobactéries qui répondent très mal à la coloration de Gram, leur paroi est riche en lipides (environ 23% pour 2% chez les autres bactéries, elle forme une véritable enveloppe protectrice rendant difficile la pénétration des colorants [39].

#### **4.1.2 Les flagelles et les pili :**

Certaines bactéries sont mobiles grâce à un ou plusieurs flagelles. Leur longueur est variable et peut atteindre jusqu'à dix fois le diamètre de la cellule bactérienne. Elles permettent à la bactérie de se déplacer vers des milieux où les conditions de croissance sont plus favorables.

Les pili sont des excroissances de la membrane de certains genres de bactéries, comme

*P. aeruginosa*, *Neisseria gonorrhoeae* et certaines souches d'*E. coli*, qui leur permettent de se mouvoir et d'adhérer à un substrat [40]. Il existe également des pili dont le rôle est le transfert d'information génétique au cours de la conjugaison.

#### **4.2. Les différents modes de vie des bactéries :**

Selon les conditions environnementales, les bactéries peuvent être présentes dans deux états, soit à l'état végétatif, durant lequel la bactérie peut se multiplier, ou à l'état de repos, caractérisé par un minimum d'échanges avec le milieu extérieur assurant la survie bactérienne, sans multiplication.

#### **4.3. La croissance bactérienne :**

La croissance chez les bactéries peut se traduire par une augmentation du volume de la cellule bactérienne, mais elle conduit le plus souvent à une multiplication de cellules.

Les bactéries se multiplient par fusion binaire d'une cellule en phase de croissance active, avec partage équivalent du matériel génétique. Ce qui donne naissance à deux cellules filles identiques à la cellule mère. Au cours de la croissance, il se produit, d'une part, un appauvrissement du milieu de culture en nutriments et, d'autre part, un enrichissement en sous-produits du métabolisme. Il existe cinq phases dont l'ensemble constitue la courbe de croissance [41].

## 5. L'*Escherichia coli* :

### 5.1. Définition de l'*Escherichia coli* :

*Escherichia coli* est un bacille gram négatif radiorésistant de la famille des *Enterobacteriaceae*. Sa taille varie en fonction des conditions de croissance (entre 0,5 à 3  $\mu\text{m}$ ), pesant de 0,5 à 5 picogrammes les bactéries en croissance rapide étant plus allongées et donc plus grandes que les bactéries quiescentes. Le diamètre d'*E. Coli* est de 0,5  $\mu\text{m}$  en moyenne

L'*Escherichia coli* possède un génome à ADN double brin circulaire de 4,6 millions de paires de bases, qui est entièrement séquencé. Elle se réplique très rapidement à 37°C, toutes les 20 minutes, ce qui permet de multiplier facilement de l'ADN ou des protéines d'intérêt.

C'est une bactérie communément trouvée dans les intestins de Mammifères, humains compris. Il en existe différentes formes dont certaines sont pathogènes, provoquant des infections intestinales, infections urinaires ou génitales.

### 5.2. Les infections provoquées par l'*E. coli* :

Le plus souvent, *E. coli* peut provoquer une infection urinaire, qui consiste habituellement en une infection ascendante (c'est-à-dire, du périnée via l'urètre).

*E. coli* peut provoquer une prostatite et une maladie pelvienne inflammatoire.

*E. coli* est normalement présent dans le tractus gastro-intestinal; cependant, certaines souches ont acquis des gènes qui favorisent les infections intestinales. Lorsqu'elles sont ingérées, les souches suivantes peuvent provoquer une diarrhée:

- **Entérohémorragique:** ces souches (dont le sérotype O157:H7 et d'autres) produisent plusieurs cytotoxines, neurotoxines et entérotoxines, dont la toxine Shiga, et entraînent une diarrhée hémorragique; un syndrome hémolytique-urémique se développe en 2 à 7% des cas. Ces souches sont le plus souvent contractées par la viande de bœuf hachée mal cuite mais peuvent être également contractées auprès de sujets infectés par voie orofécale lorsque l'hygiène est incorrecte.
- **Entérotoxigène:** ces souches peuvent provoquer des diarrhées aqueuses, en particulier chez les nourrissons et les voyageurs (diarrhée du voyageur).
- **Entéro-invasif:** ces souches peuvent provoquer une diarrhée inflammatoire.

- **Entéropathogène:** ces souches peuvent provoquer des diarrhées aqueuses, en particulier chez les nourrissons.
- **Entéroagréatif:** certaines souches sont une cause importante de diarrhée persistante chez l'enfant vivant en zone tropicale et au cours du SIDA.

D'autres souches sont susceptibles d'entraîner une infection extra-intestinale si les barrières intestinales anatomiques normales sont rompues (p. ex., par une ischémie, une maladie intestinale inflammatoire, une diverticulite colique, ou un traumatisme), dans ce cas, le germe peut se propager aux structures adjacentes ou envahir le sang. Des infections hépatobiliaires, péritonéales, cutanées et pulmonaires sont également possibles. Une bactériémie à *E. coli* peut également se manifester sans point de pénétration évident.

- Chez le nouveau-né, les nourrissons prématurés en particulier, *E. coli* est une cause fréquente de bactériémie ou de méningite (provoquées par les souches qui possèdent une capsule K1, un marqueur de neuroinvasivité).

### 5.3. Traitement :

Différents antibiotiques sont employés, en fonction du siège de l'infection et de l'antibiogramme

Le traitement des infections à *E. coli* doit être commencé empiriquement en se basant sur le site et la gravité de l'infection (p. ex., infection légère de la vessie, sepsis urinaire) et ensuite modifié en fonction du résultat de l'antibiogramme. De nombreuses souches résistent à l'ampicilline et aux tétracyclines, aussi d'autres médicaments doivent-ils être utilisés; dont la pipéracilline, les céphalosporines, les carbapénèmes, la fosfomycine, la nitrofurantoïne, les aminosides, le triméthoprim/sulfaméthoxazole (TMP/SMX) et les fluoroquinolones.

La chirurgie peut être nécessaire pour contrôler la source de l'infection (p. ex., évacuer le pus, débrider les lésions nécrosées ou éliminer les corps étrangers).

L'infection digestive par *E. coli* entérohémorragique n'est pas traitée par les antibiotiques.

#### 5.4. Résistance médicamenteuse

Outre le fait qu'il est résistant à l'ampicilline et à la tétracycline, *E. coli* est devenu de plus en plus résistant au TMP/SMX et aux fluoroquinolones. En outre, des souches multirésistantes qui produisent des bêta-lactamases à spectre étendu ont émergé comme une cause importante d'infection urinaire et de sepsis en ville. Les bêta-lactamases à spectre étendu peuvent hydrolyser la plupart des bêta-lactamines, y compris les pénicillines et les céphalosporines et monobactames à large spectre, mais pas les carbapénèmes (imipénème, méropénème, doripénème, ertapénème); les carbapénèmes et de nouvelles bêta-lactamines/inhibitrices de bêta-lactamases doivent être utilisés contre les *E. coli* producteurs de bêta-lactamases à spectre étendu.

*E. coli* a également acquis des gènes de résistance qui codent des bêta-lactamases AmpC, des sérine carbapénémases et des métallo-carbapénémases. Les agents semblables à la tétracycline (p. ex., la tigécycline, l'éravacycline) et le céfidérocol (une céphalosporine sidérophore injectable) sont également actifs contre les souches productrices de bêta-lactamases à spectre étendu ainsi que contre les souches productrices de bêta-lactamases AmpC, sérine carbapénémases et métallo-carbapénémases. La fosfomycine a une activité contre les souches multirésistantes et constitue une alternative orale dans les infections urinaires basse.

***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 effectué au laboratoire de chimie des matériaux université d'Oran 1 Ahmed Benbella.

### 2. Microorganismes testés

La souche bactérienne référentielle utilisée est de souche de l'American type culture collection (ATCC), Elles ont été aimablement fournies par le laboratoire de microbiologie université Laghouat par Pr GOUZI Hicham et constituent d'excellents modèles pour la recherche des effets antibactériens des différentes substances, il s'agit de ;

- *Escherichia coli* ATCC 25922 G (-) ;

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

**Tableau 2** : instruments utilisés pour les essais biologiques.

Consommables		Equipements et appareils	
☒ Tubes à essai + portoir tube	☒ Pipettes graduées	☒ Bec benzène	☒ Broyeur
☒ Papier filtre	☒ Fioles	☒ Autoclave	☒ Réfrigérateur
☒ Para film	☒ Erlenmeyer s	☒ Micropipette	☒ Incubateur Agitateur
☒ Flacons stériles	☒ Béchers	☒ Balance électronique	☒ Spectrophotomètre Infrarouge
☒ Anse de platine		☒ Pompe à vide	☒ Diffractomètre Rayon X
☒ Pipette Pasteur		☒ Vortex	☒ Spectrophotomètre UV-Visible
☒ Boîtes de pétri		☒ Bain-marie	
☒ Ecouvillon		☒ Etuve	
☒ Eprouvettes		☒ Incubateur	
☒ Entonnoirs		☒ four Pasteur	

#### 4. Produits utilisés :

**Tableau 3** : liste des produits utilisés

Synthèse des matériaux	Application biologiques
<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Ludox AS40(40 % <math>SiO_2</math>, 60 % <math>H_2O</math>)</li> <li>✎ (TPABr)Tétrapropylammonium de bromure</li> <li>✎ ZnO</li> <li>✎ <math>Zn(SO_4)</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Gélose Muller Hinton (MHA)</li> <li>✎ Muller Hinton Liquide (MHL)</li> </ul>

#### 5. Protocole de synthèse pour l'obtention de la silicalite-1

Dans le cadre de ce mémoire, nous allons synthétiser des silicates type Silicalite-1, LTA et la FAU (**Figure 11**), notre choix a été porté sur échange du Zinc avec les trois matériaux et pour la synthèse de ces matériaux, nous avons utilisé suivantes :

##### 5.1. Sources de silicium

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



**Figure 11** : Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale pour l'obtention de Silicalite-1

Le tableau ci-dessous montre quelques caractéristiques des différentes sources utilisées

**Tableau 4 : Caractéristiques des différentes sources utilisées**

Source	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
Silicium	Ludox AS40	40 % SiO <sub>2</sub> , 60 % H <sub>2</sub> O	Aldrich
Structurants Organiques	Tétrapropylammonium de bromure  (TPABr)		Merck

## 5.2. Synthèse et caractérisations des silicates :

### 5.2.1. Protocole de la synthèse de la silicalite-1 :

La silicalite-1 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. Ce mélange a été mis sous agitation pendant 2heures à température ambiante (25°C) jusqu'à l'obtention d'un gel. Ce gel résultant de composition en molaire:

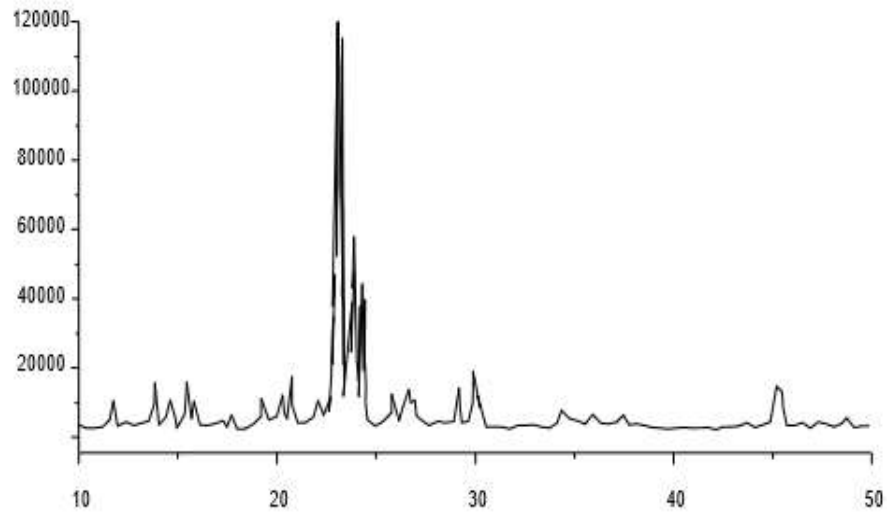


Est transféré dans un autoclave qui sera placé dans une étuve chauffée à 175°C .Après une durée de cristallisation de 24 heures, l'autoclave est refroidi. Le produit obtenu est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, séché à 80° C et calciné à 550°C pendant 6 heures. Ce protocole est appliqué pour l'échantillon silicalite-1.

### 5.1.2. Diffraction des rayons X de la silicalite-1 :

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons sont donnés par **la figure** .Sur la diffractogramme de l'échantillon, nous observons les pics à  $2\theta=23.66$ ,  $23.94$  et  $24.3^\circ$ . Ces valeurs concordent avec ceux publiés par IZA, (International Zeolite

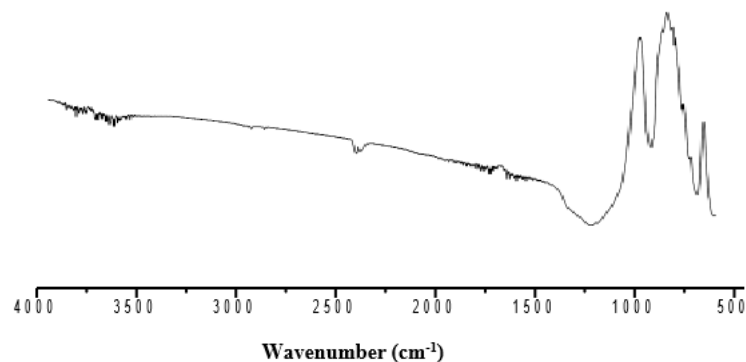
Association) [42].



**Figure12:** Diffractogramme de la silicalite-1

### 5.1.3 Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) de la silicalite-1

Le spectre FT-IR de l'échantillon ( figure 13) synthétisé par voie hydrothermale présente des bandes de vibration à 1230, 1100, 800, 550 et 450  $\text{cm}^{-1}$ . L'élongation asymétrique de Si-O-Si est attribuée à la bande d'adsorption 1100 et 1230  $\text{cm}^{-1}$ . [43].



**Figure13:** Spectres IR de la silicalite-1

La bande d'absorption autour de 552 et 457  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration basculante de Si-O-Si [39]. Les bandes d'absorption qui apparaissent à 1230 et 547  $\text{cm}^{-1}$  sont assignées à la vibration caractéristique de la structure tétraédrique de la zéolithe de type MFI [44].

## 6. Synthèse de la Faujasite et caractérisations

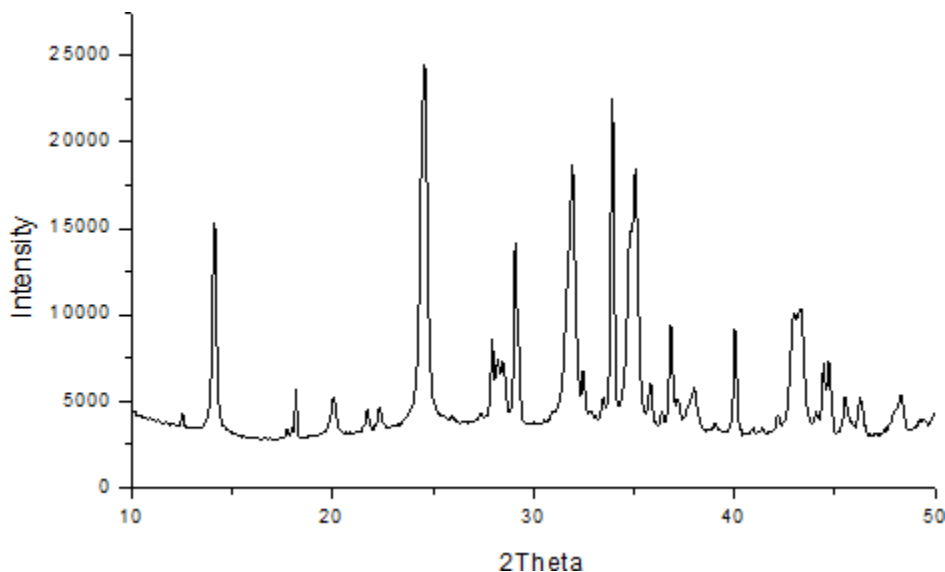
La préparation du gel se fait de la manière suivante : nous introduisons, une masse de 7.5g de Ludox, dans 54.8g d'eau, en ajoutant successivement 1.175g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2.734 g de TMAOH et 0.069 g NaOH. Ce mélange est mis sous une agitation pendant 2 heures à température ambiante 25°C jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Le gel obtenu de composition molaire



Ce gel est transféré dans un autoclave en acier inoxydable, chauffé pendant 5 jours dans une étuve portée à 80°C. Pour arrêter le processus de cristallisation, l'autoclave est retiré du four et refroidi à l'eau du robinet. Le mélange est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée.

### 6.1. Diffraction des rayon X

La diffraction de rayon X du matériau obtenu est représenté dans la figure.13.le diffractogramme révèle des pics caractéristique de la structure de type FAU, à  $2\theta=15.61^\circ, 23.58^\circ, 26.97^\circ$  et  $31.31^\circ$  [45, 46,47].



**Figure 14 :** Diffractogramme de la zéolithe du type Faujasite

## 7. Synthèse de zéolithe (LTA) et caractérisations

La composition du gel de synthèse pour la zéolithe LTA en base molaire :

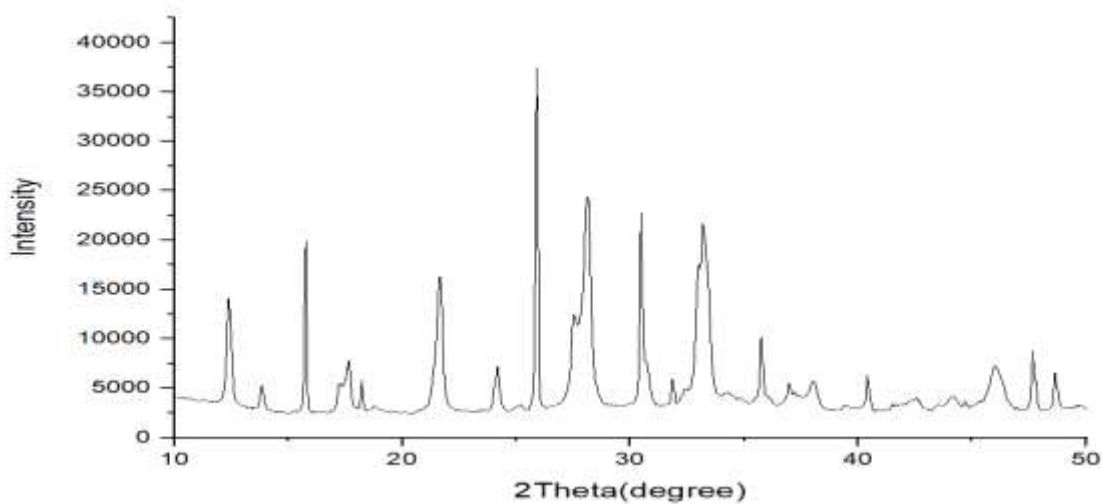


L'hydrogel d'aluminosilicate est préparé en réalisant le mélange, 1.88g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 8.64 g NaOH, en ajoutant une masse de 7.5g de Ludox dans 56.16g d'eau, en agitant pendant 2 heures à température ambiante  $25^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

Le gel ainsi obtenu est transféré dans un autoclave en acier inoxydable qui a été chauffé une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 3 jours.

### 7.1. Diffraction des rayons X

Le diagramme de DRX de la zéolithe LTA synthétisée est présenté sur la figure. Le profil de DRX en poudre est caractéristique d'un matériau très cristallin. Elle montre les principales réflexions, à  $2\theta=10.2, 12.5, 16.2, 21.7$  et  $24^\circ$ , correspondant à la zéolithe LTA[48].

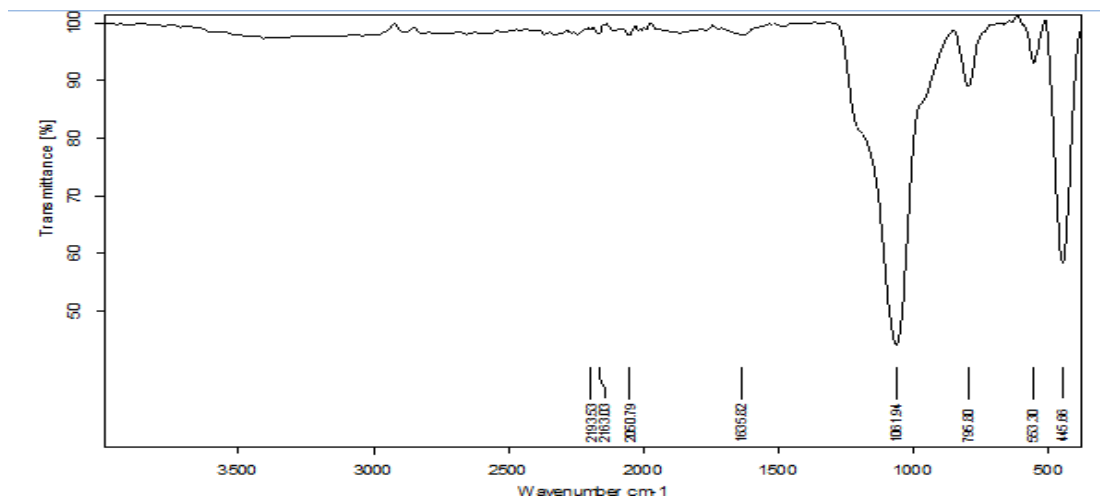


**Figure 15 :** Diffractogramme de la zéolithe du type LTA

### 7.2. Spectroscopie IR (FT-IR)

La synthèse de la zéolithe LTA a également été confirmée par la spectroscopie FTIR dans la région infrarouge moyenne (Figure).

Le spectre FTIR de la zéolithe LTA synthétisée donné dans la figure III.21, présente des bandes de vibration à  $1061.596$  et  $457\text{cm}^{-1}$  (proches des bandes  $1003$ ,  $668$  et  $462\text{cm}^{-1}$ ) attribuées à la vibration d'étirement asymétrique et d'étirement symétrique et les bandes d'oscillation symétrique des liaisons T-O dans  $\text{TO}_4$  (où T = Si ou Al), respectivement. La bande qui se trouve à  $541\text{cm}^{-1}$  est due à D4R qui est la principale unité de construction secondaire dans la zéolithe LTA et la bande à  $1650\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de flexion du groupe OH dans l'eau adsorbée [49]. Enfin, une bande d'étirage typique d'eau est présentée autour de  $3361\text{cm}^{-1}$ [50].



**Figure 16** : spectre FT-IR de la zéolithe du type LTA en présence de LUDOX [43]

## 8. Méthode de caractérisation des silicates

### 8.1. Diffraction de rayons X

Les matériaux synthétisés sont systématiquement analysés par diffraction de rayons X sur poudre, à température ambiante  $25^{\circ}\text{C}$ . 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* ).



**Figure 17:** Image de l'appareil diffractomètre Brüker AXS D8[43].

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  $K \alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les données sont collectées à l'aide d'un détecteur à dispersion d'énergie "Sol-XE" sur un domaine angulaire en  $2\Theta$  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  $\Theta$  à la distance interréticulaire  $d$  :

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

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

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

$$Pnma ; a = 20.022 \text{ \AA} \quad b = 19.899 \text{ \AA} \quad c = 13.383 \text{ \AA} \quad .\alpha = 90^\circ \beta = 90^\circ \gamma = 90^\circ [53].$$

### 9. 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  $\text{cm}^{-1}$ . 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 5 :** Attribution et position des bandes de vibration des zéolithes MFI dans le domaine 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  en se référant à la classification de Flanigen.[54]

Vibrations internes aux tétraèdres			
950-1250 $\text{cm}^{-1}$	as-str. (O-T-O)	Elongation asymétrique	$\text{O} \leftarrow \text{OT} \rightarrow \text{O}$
650-950 $\text{cm}^{-1}$	s-str. (O-T-O)	Elongation symétrique	$\leftarrow \text{OTO} \rightarrow$
420-500 $\text{cm}^{-1}$	$\delta$ (O-T-O)	Déformation de l'angle (TOT)	
Vibrations externes aux tétraèdres			
1050-1150 $\text{cm}^{-1}$	as-str. (T-O-T)	Elongation asymétrique	$\leftarrow \text{TO} \leftarrow \text{T}$
750-820 $\text{cm}^{-1}$	s-str. (T-O-T)	Elongation symétrique	$\leftarrow \text{TOT} \rightarrow$
500-650 $\text{cm}^{-1}$		Vibration des doubles anneaux	
300-420 $\text{cm}^{-1}$		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 BrukerVector 22.



**Figure 18** : 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 utilisé KBr

#### **10. 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 uni axial pendant 30 s à 60 N à l'aide d'une presse hydraulique manuelle (**Figure 19**).



**Figure 19** : Image de presse hydraulique manuelle.

## 11. Stérilisation des disques

Avant d'effectuer les tests bactériologiques, les disques ont été stérilisés dans un four Pasteur à 120 °C pendant 15 minutes avant la culture. figure 12



Figure 20 : Four Pasteur

## 12. Application biologique de métallo-silicates

### 12.1. Tests préliminaires

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

### 12.2. 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.

### 12.3. 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.

### 12.4. 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.

### 12.5. 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.

### **12.6. 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 ».

### **13.Méthodes de détermination de l'activité antimicrobienne de métallo-silicalites :**

#### **13.1.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 11.5gdéshydraté dans 500ml 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 boîtes 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.

### **13.2. 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.

**13.3. Ensemencement en masse dans la boîte de Pétri** (contient le milieu de culture solide) a) on a incorporé 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 zéolites sont des aluminosilicates hydratés cristallins avec des zéolites largement utilisées comme catalyseurs, échangeurs d'ions, tamis moléculaires et adsorbants [55,56].

On sait depuis longtemps que les métaux lourds tels que l'argent, le zinc, cuivre, mercure, étain, plomb, bismuth, cadmium, chrome et le thallium a 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 [57].

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 [58]. 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 [59]. 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. [60].

### **1. Etude de l'activité antibactérienne des matériaux échangés par le Zinc:**

Les recherches actuelles se sont largement concentrées sur le développement de matériaux de silicate contenant du zinc pour leur application biologique

Les composites de silicate de zinc réunissent les propriétés uniques de la silice et du zinc, donnant naissance à un matériau qui possède une activité antibactérienne. Récemment, en raison de ces caractéristiques exceptionnelles, les biocomposites à base de silicate de zinc ont trouvé une application en tant que biomatériau. [61].

Dans cette étude, nous rapportons une méthode échange cationique par le métal pour concevoir un matériau de silicate de zinc microporeux. le zinc est un élément vital pour

divers processus biologiques participant au système immunitaire, à la division cellulaire, aux processus de croissance et d'entretien, etc[62,63]. Chez l'homme, environ 85 % du zinc corporel est présent dans muscles et os [63].

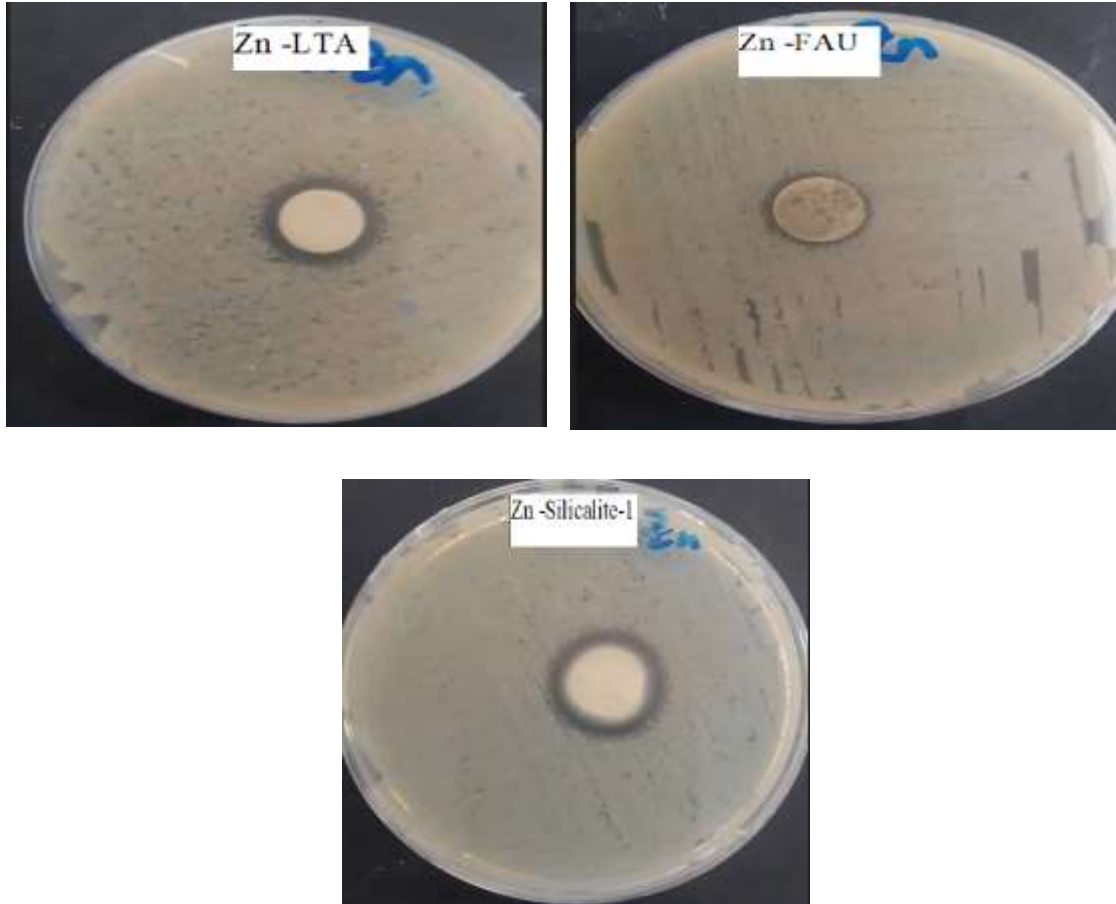
Il a été rapporté que le zinc joue un rôle crucial dans le maintien de la santé des os et favorise également sa croissance et son développement.

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

Les zéolithes microporeuses sont composés de silicium, d'aluminium et d'oxygène dans une charpente avec des cations Le contenu en cations peut être échangé avec des ions métalliques afin d'ajouter des propriétés antimicrobiennes (antibactériennes, anticandidales et antifongiques) [64].

L'activité antibactérienne de la zéolithe échangée avec le zinc ( silicalite-1 ,FAU et LTA) ont été testée contre *E. coli* pour les trois matériaux avec la **théchnique d'écouvillonnage**

les échantillons de zéolite chargés en Zinc ont montré d'excellentes activités antimicrobiennes contre la bactérie *Escherichia coli*,



**Figure 21** :Test halo d'inhibition *E. Coli*, [Zn]- silicalite-1 , [Zn]-FAU et [Zn]-LTA,

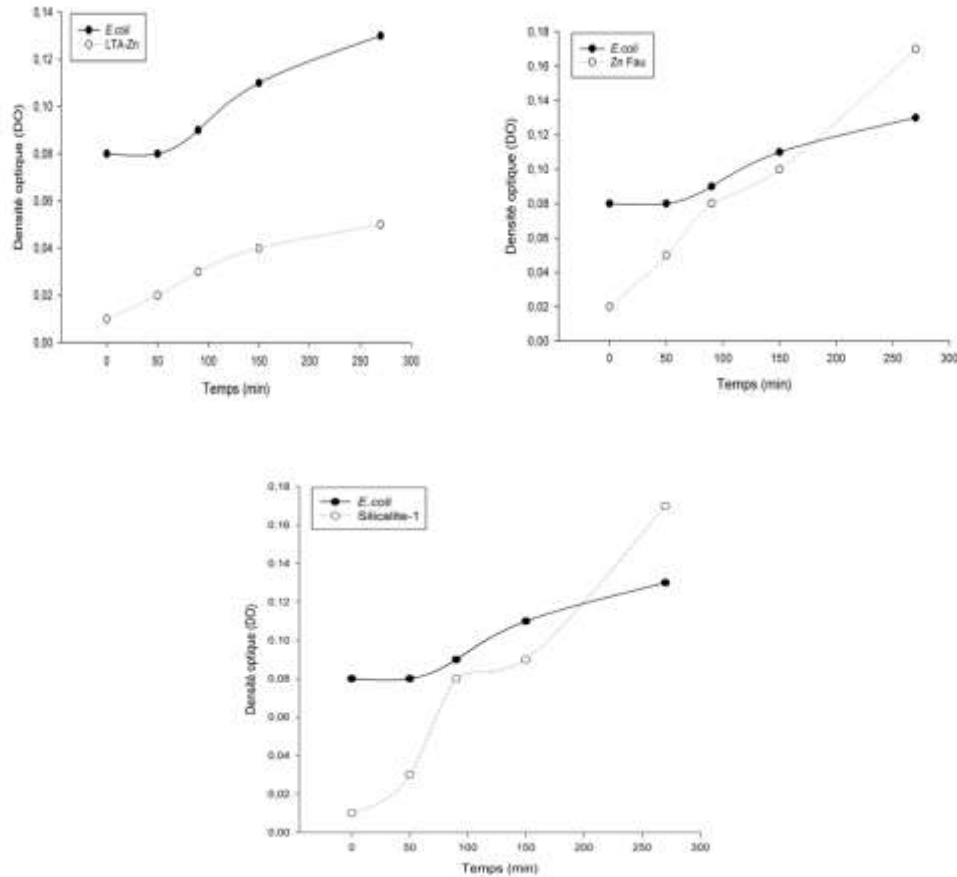
Les tests d'activité antibactérienne réalisés contre la souches de référence de bactérie *Escherichia coli* a confirmé l'efficacité antibactérienne. Les recherches menées ont également révélé une certaine lacune dans la méthodologie de déterminations antibactériennes liées aux analyses effectuées sur des matériaux poreux. [65].

**La Figure 21** montre un test halo d'inhibition de 1,2mm de diamètre autour de la [Zn]-FAU -*E.coli* et pour les échantillons de la [Zn]-LTA, ,[Zn]- silicalite-1 on observe la croissance des bactéries autour du 1,8mm. Les résultats du test de halo d'inhibition indiquent que les trois zéolite échangées par le Zinc ont une excellente capacité à inhiber la croissance bactérienne.

### **3. Etude cinétique d' *E.coli* après traitement des matériaux échangés par 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** illustre la croissance

bactérienne cinétique, le bouillon nutritif *E. coli* (témoin) et la croissance bactérienne *E. coli* en présence de trois zéolite [Zn]- *silicalite-1* , [Zn]-FAU et [Zn]-LTA,,



**Figure 22 :** Courbes de croissance bactérienne *E. coli*.en presence de: [Zn]- *silicalite-1* , [Zn]-FAU et [Zn]-LTA,

Pour les tests cinétiques, la zéolite [Zn]- *silicalite-1* , [Zn]-FAU et [Zn]-LTA, ont été immergée dans 50 mL de bouillon nutritif contenant 1 $\mu$ 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.

#### 4. Biocomposite mésoporeux de silicate de zinc : Préparation, caractérisation et évaluation in vitro :

Les composites de silicate de zinc réunissent les propriétés uniques de la silice et du zinc, donnant naissance à un matériau qui possède une biocompatibilité, une bioactivité,

une activité antibactérienne, une capacité à stimuler l'ostéogénèse et la différenciation.

Au cours des dernières années, les matériaux composites à base de zinc et de silice ont trouvé une application en tant que revêtements de protection UV [66], modèle pour la synthèse de diverses structures [67–68], substrat pour applications optiques [69], adsorbant pour éliminer les ions métalliques toxiques [70 ], etc.

Les composites de silicate de zinc fusionnent les propriétés uniques de la silice et du zinc, créant ainsi un matériau exceptionnel qui est biocompatible, biodégradable, possède une activité antibactérienne et stimule la prolifération et différenciation.

Les matériaux mésoporeux permettent l'adsorption et la libération contrôlée localisée d'agents biologiquement actifs qui facilitent le processus de régénération osseuse [71,72].

En raison de sa double capacité à transporter de petites molécules et de son comportement bioactif, le silicate de zinc mésoporeux composite ouvre des applications prometteuses dans le domaine biomédical.

La silice joue un rôle crucial dans les processus métaboliques. Plusieurs cliniques des études ont rapporté une amélioration de la densité minérale osseuse supplémentation en silice [73,74].

Les biomatériaux à base de silice sont bien connus pour leur excellente biocompatibilité ainsi que leur capacité unique à,lien avec l'os existant par précipitation d'hydroxyapatite (HAp) à l'interfaces [73].

La dégradation de ces biomatériaux libère des ions silicate ( $\text{Si}^{4-}$ ) qui influence diverses fonctions cellulaires en facilitant l'ostéogénèse, la différenciation des ostéoblastes, la production de collagène-I, l'angiogénèse et la vascularisation [75,76]. De plus, des niveaux élevés d'ions silicate favorisent la précipitation de l'hydroxyapatite et imitent donc étroitement les conditions au cours de la calcification osseuse précoce [73–77].

Un autre élément qui a un impact significatif sur la santé des os est le zinc [77,78].

Bien que requis à l'état de traces, le zinc est un élément vital pour divers processus

---

biologiques participant au système immunitaire, à la division cellulaire, aux processus de croissance et d'entretien, etc. [78,79]

Chez l'homme, environ 85 % du zinc du corps entier est présent dans les muscles et les os [79]. Il a été rapporté que le zinc joue un rôle crucial dans le maintien de la santé des os et favorise également sa croissance et son développement.

De plus, le zinc exerce un double rôle en stimulant la formation et la minéralisation osseuses par l'activité ostéoblastique tout en inhibant la résorption osseuse ostéoclastique [80,81]. Les ions zinc élués ont la capacité d'induire la différenciation des cellules souches humaines vers la lignée des ostéoblastes [82].

La carence en zinc est associée à un retard de croissance osseuse, à des défauts et anomalies osseux critiques [83,84]. Des études récentes impliquant des biomatériaux contenant du zinc ont établi qu'à une certaine concentration de zinc, ce sont capables de faciliter la néoformation osseuse [85–86].

Un autre avantage du zinc est qu'il confère une propriété antibactérienne au matériau par la production de ROS, ce qui entraîne un dysfonctionnement des protéines et un stress oxydatif dans les cellules microbiennes [87-88].

### **Les propriétés antibactériennes et physicochimiques d'un adhésif dentaire en une étape modifié avec des agents antimicrobiens potentiels :**

Les principales raisons des échecs des restaurations dentaires en résine composite rapportées dans les études cliniques sont les fractures, survenant avec le temps en raison de la fatigue mécanique, et le développement de lésions carieuses adjacentes aux restaurations [89,90].

La présence de micro-organismes résiduels le long des marges ou des interfaces de la cavité, entre autres facteurs, est incontestablement un élément jouant un rôle sur le développement des caries secondaires.

Les efforts de recherche actuels visent à fournir des adhésifs dentaires et des matériaux de restauration ayant un potentiel antibactérien.

Ces matériaux pourraient aider à réduire la déminéralisation autour des restaurations, améliorant l'entretien de la surface composite et ayant des propriétés supplémentaires, ainsi que la réduction des taches le long de la cavité marginale [91].

Parmi les agents antibactériens, l'argent (Ag) a été couramment étudié [92,93]. Les particules d'argent (Ag) ont démontré un potentiel antibactérien et antifongique, mais son aspect gris pourrait affecter d'autres propriétés physico-chimiques des adhésifs dentaires.

D'autres composants tels que des particules contenant du Zn pourrait également fournir une activité antibactérienne aux adhésifs dentaires [94,95].

*Conclusion*

---

Les bactéries résistantes aux médicaments affectent des millions de personnes dans le monde et restent une menace sérieuse pour le système de santé.

Dans ce travail, on s'est intéressé en premier lieu à des matériaux microporeux type (MFI :silicalite-1, FAU, LTA) à différentes conditions optimales. Ces matériaux ont été réalisés par voie hydrothermale et caractérisés par les différentes techniques d'analyses. Les zéolithes obtenues ont été échangées par le zinc. Les échantillons de zéolithe 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 antibactérien contre *Escherchia. Coli*.

les résultats montrent que

- Les structures zéolitiques : silicalite-1 , FAU et LTA, faujasite tout au long de synthèse hydrothermale ont été confirmées par analyse DRX, FTIR .
- Les résultats obtenus montrent que le zinc échangé dans les structures de la zéolithe : [Zn]- silicalite-1 , [Zn]-FAU et [Zn]-LTA, jouent un rôle important dans l'inhibition des bactéries (*E. coli*) . Les trois zéolithes échangées par Zn ont montré de bonnes propriétés antimicrobiennes bien que l'efficacité antibactérienne ait été l'activité la plus pertinente.
- Les résultats du test cinétique pour analyser la croissance des bactéries après 24 h ont montré le comportement antibactérien de la croissance bactérienne *E. coli* en présence de zéolithe: : [Zn]- silicalite-1 , [Zn]-FAU et [Zn]-LTA et l'augmentation de la concentration de métallo-silicates ont retardé la croissance de bactéries. .

Généralement, les zéolithes ont un effet antibactérien et ont été utilisées avec d'autres éléments complémentaires qui renforcent leurs propriétés antimicrobiennes

**Références :**

- [1] D.W. Breck, ZeoliteMolecularSieves: Structure, Chemistry, and Use, vol. 4, Wiley, , New York, 1973.
- [2] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, 2007.
- [3] R. Tekin, N. Bac, J. Warzywoda, A. Sacco Jr., J. Cryst. Growth 411 (2015) 45e48
- [4] L. Ferreira, A.M. Fonseca, G. Botelho, C.A. Aguiar, I.C. Neves, MicroporousMesoporous Mater. 160 (2012) 126e132
- [5] Y. Liu, L. He, A. Mustapha, H. Li, Z.Q. Hu, M. Lin, J. Appl. Microbiol. 107 (2009) 1193e1201.
- [6] J. Hrenovic, J. Milenkovic, T. Ivankovic, N. Rajic, J. Hazard. Mater. 201 (2012) 260e264.
- [7]Jean Wyart. 2022. Silicates.Cours.Université de Paris-VI-Pierre-et-Marie-Curie. France.
- [8][https://fr.wikiversity.org/wiki/Classification\\_des\\_min%C3%A9raux/Silicates#N%C3%A9silicates](https://fr.wikiversity.org/wiki/Classification_des_min%C3%A9raux/Silicates#N%C3%A9silicates)
- [9] Benosman, A., et al., *La diffraction des rayons X : Une méthode intéressante pour la caractérisation de composés du ciment anhydre, argile naturelle et des mélanges ciment anhydre/ argile naturelle*. Journal of Science &Technology- Communication science &Technology( 1112-5187), 2006.4 : p.23-30.
- [10] Liebau, F., *Structural chemistry of silicates : structure, bonding, and classification 2012* : Springer Science & Business Media.
- [11] Grim, R.E.,*Claymineralogy 1953* : Mcgraw-Hill Book Company, Inc ; New York ;Toronto ; London.
- [12] Brown, G. and G.W. Brindley, *Crystal structures of clayminerals and their X-ray identification*. Vol. 5. 1980:Mineralogical Society London.
- [13] Caillère, S. and S. Hénin, *Clay minéraux. I. Structure and physicochemicalproperties*1982: Masson.
- [14] Vasu C. et Sweta S. 2017. An overview of orderedmesoporousmaterial SBA-15 : synthesis, functionalization and application in oxidationreactions. J Porous Mater,24 : 741-749.

- [15] C.R.A. Catlow, R.A. Van Santen et B. Smit. 2004. Description in : Computer Modelling of Microporous Materials. 1st Edition.UK. The Netherlands.
- [16] C. Perego, R. Millini, Chem. Soc. Rev. 42, 3956 (2013)
- [17] S.A.Jonhson.E.S.Brigham,P.J.Ollivier,T.E.Mallouk,Chem.Mater.9,2448(1997)
- [18] Nibou D. 2010. Elaboration et caractérisation de matériaux microporeux de types NaA et NaX.Université d'Annaba. Algérie.
- [19] M.J.Sanchez., J.E.Mauricio., A.R.Paredes., P.Gamero. etD.Cortés. 2017. Antimicrobialproperties of ZSM-5 type zeolitefunctionalizedwith silver. Materials Letters : 191 (65-68).
- [20] Pierre A. J., Zéolites.Cours. Université Catholique de Louvain. Belgique.
- [21] Rhone.P., Popa.J.M., Guth.J.L. et Kessler.H. 1988. Europäischepatentamt (Office Européen des brevets). Bundesdruckerai Berlin. 0 292 363 A1 : (2-3)
- [22] Benabdallah.R. 2014. Etude de la synthèse des nanocristaux de zéolithes de type Faujasite et leur modification post-synthèse. Thèse de Doctorat. Université d'Oran. Algérie.
- [23] Mortier, WJ., *Complication of extra framework sites in zeolites*1982 : Butterworth Scientific Limited on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association.
- [24] Argauer, RJ. And Landolt, *Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same*, 1972, Google Patents.
- [25]Boudahri.M. 2019. Synthèse des matériaux silicates. Application aux Piègages de Polluants organique et inorganique. Thèse de Doctorat. Université d'Oran. Algérie.
- [26] Barrer, R and P. Denny, 201. *Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1961: (971-981).
- [27] Vansant E., Theng B.K.G., Maes A., Uytterhoeven J. L'échange d'ions organiques dans les zéolites synthétiques du type faujasite : effets stériques. In: *Bulletin du Groupe français des argiles*. Tome 21, fascicule 1, 1969. pp. 46-65.
- [28] Tony M. 2009. Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécule bio-récalcitrantes. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse. France.

- [29] T. B. Reed et D. W. Breck, Crystalline zeolites. II., Journal of the American Chemical Society 1956,78, 5972-5977
- [30] M.M.J.Treacy, J.B.Higgins. Amsterdam-London- New York- Oxford- Paris-Shannon-Tokyo : ELSEVIER, 2001.
- [31] A.F.Cronstedt, Svenska Ventenskaps Akademiens Handlingar Stockholm (1756), 18, 1 20-123
- [32] C.Baerlocher, W.M.Meier et D.H.Olson, Atlas of Zeolite Framework Type, Elsevier, (2001).
- [33] Ohashi, F.; Oya, A. Appl. Clay Sci. 1992, 6, 301-311.
- [34] Osinaga, P.W.R; Grande, R H M.; Ballester, R.Y.; Simionato, M R L.; Rodrigues, C.R.M.; Muench, A. *Dental Mater.* 2003, 19, 212-217.
- [35] TAN, Shao-Zao\*, ZHANG, Kui-Hua b ZHANG, Li-Ling, XIE, Yu-Shan LIU, Ying-Liang. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26, 865-869.
- [36] Yang. D, P.Yuan, P., Zhu. J.X. and He. H. P. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 89 (2007) 3, 847-852.
- [37] Katrina Malachova a, Petr Praus, Zuzana Palickova a, Matrina Turicova b. *Applied Clay Science* 43 (2009) 364-368.
- [38] <http://www.microbiologie-medicale.fr/microbiologie-generale/structurebacterienne.html>
- [39] R. M. Maier, I. I. Pepper, I. L. Pepper, et al. *Environmental Microbiology*. 2nd edition chapter Academic Press, 1999.
- [40] T. Proft and E. N. Baker. Pili in Gram-negative and Gram-positive bacteria-structure, assembly and their role in disease. *Cell. Mol. Life Sci.* 66, 2009, 613-635.
- [41] Université Médicale Virtuelle Francophone, Croissance des bactéries, Collégiale des enseignants de bactériologie-virologie-hygiène 2014. <http://campus.cerimes.fr/microbiologie/poly-microbiologie.pdf>.
- [42]. M.M.J.Treacy, J.B.Higgins, Elsevier, Amsterdam, (2001) 367.
- [43]. BENCHIKH Imen
- [44]. M. Hronec, M. Stolcova, T. Liptay. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 82, 667-673.
- [45]. [22] A.Corma. *Journal of Catalysis*, (2003), 216, 298-312.

- [46]. V.P. Valtchev, K.N. Bozhlov. *Journal of Physical Chemistry B*. (2004), 108, 15587-15598.
- [47]. C.S. Cundy, P.A. Cox. *Chemical Reviews*, (2003), 103, 663-701.
- [48]. M.M.J. Treacy, J.B. Higgins. Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [49]. H. Tounsi, S. Mseddi, S. Djemel. *Phys. Proc.* (2009), 2, 1065–1074.
- [50]. Hamdan, H, MohdMuhid, M.N., Endud, S., Listiorini, E. & Raml., *Journal of NonCrystalline Solids*. (1997), 211, 126-131.
- [51]. Aronica C., Jeanneau E. 2009. ENS Lyon
- [52]. Guinebretière R. 2002. Hermès Science Publications, Paris.
- [53]. van Koningsveld H., van Bekkum H. and Jansen J. C. 1987. *Acta Cryst. B*, 43 : 127–132
- [54].  
E.M. Flanigen. *Zeolite Chemistry and Catalysis. Advances in Chemistry Series, New York*, page 80, (1974).
- [55]. R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, vol. 15, Academic Press, London, 1982.
- [56]. M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater.* 189 (2014) 11-21
- [57]. R. Niira, M. Uchida, T. Yamamoto, U.S. Patent No. 4,938,958, U.S. Patent and Trademark Office, Washington, DC, 1990.
- [58]. H. Jia, W. Hou, L. Wei, B.X. Liu, *Dent. Mater.* 24 (2008) 244-249.
- [59]. M. Rivera-Garza, M.T. Olgun, I. Garcia-Sosa, D. Alcantara, G. Rodriguez Fuentes, *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 431-444.
- [60] Y. Zhou, M. Xia, Y. Ye, C. Hu, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 215-218
- [61] A. Jindala, S. Juneja, M. Bakshib, P. Chaudhurib, J. Bhattacharyaa, *Mesoporous zinc silicate bio-composite: Preparation, characterization and in vitro evaluation*, *Microporous and Mesoporous Materials*. Volume 277, 15 March 2019, Pages 124-131
- [62]. A.S. Prasad, *Front. Nutr.* 1 (2014) 14.
- [63]. C.T. Chasapis, A.C. Loutsidou, C.A. Spiliopoulou, M.E. Stefanidou, *Arch. Toxicol.* 86 (2012) 521–534

- [64]. Antimicrobial behavior of ion-exchanged zeolite X containing fragrance Rumeysa Tekin\* , Nurcan Bac , Microporous and Mesoporous Materials, Volume 234, 1 November 2016, Pages 55-60
- [65]. A. Top, S. Ülkü, Appl. Clay Sci. 27 (2004) 13-19
- [66] M. Ramasamy, Y.J. Kim, H. Gao, D.K. Yi, J.H. An, Mater. Res. Bull. 51 (2014) 85–91.
- [67] H. Choi, K. Um, M. Im, K. Lee, Chem. Mater. 27 (2015) 2343–2349.
- [68] L. Xiong, J. Shi, J. Gu, W. Shen, X. Dong, H. Chen, L. Zhang, J. Gao, M. Ruan, Small 1 (2005) 1044–1047.
- [69] K. Omri, O.M. Lemine, L. El Mir, Ceram. Int. 43 (2017) 6585–6591.
- [70] Y. Yang, Y. Zhuang, Y. He, B. Bai, X. Wang, Nano Res 3 (2010) 581–593.
- [71] M. Vallet- Regí, Chem. Eur J. 12 (2006) 5934–5943.
- [72] A. López-Noriega, D. Arcos, I. Izquierdo-Barba, Y. Sakamoto, O. Terasaki, M. Vallet- Regí, Chem. Mater. 18 (2006) 3137–3144.
- [73] N. Kong, K. Lin, H. Li, J. Chang, J. Mater. Chem. B 2 (2014) 100–1110.
- [74] R. Jugdaohsingh, J. Nutr. Health Aging 11 (2007) 99.
- [75] W. Zhai, H. Lu, L. Chen, Acta Biomater. 8 (2012) 341–349.
- [76] A. Hoppe, N.S. Güldal, A.R. Boccaccini, Biomaterials 32 (2011) 2757–2774.  
23 (2018) 879–890.
- [77] J.R. Henstock, L.T. Canham, S.I. Anderson, Acta Biomater. 11 (2015) 17.
- [78] A.S. Prasad, Front. Nutr. 1 (2014) 14.
- [79] C.T. Chasapis, A.C. Loutsidou, C.A. Spiliopoulou, M.E. Stefanidou, Arch. Toxicol. 86 (2012) 521–534.
- [80] M. Yamaguchi, M.N. Weitzmann, Mol. Cell. Biochem. 355 (2011) 179.
- [81] S. Dhivya, J. Ajita, N. Selvamurugan, J. Biomed. Nanotechnol. 11 (2015) 1675–1700.

- [82] K. Yusa, O. Yamamoto, M. Iino, H. Takano, M. Fukuda, Z. Qiao, T. Sugiyama, Arch. Oral Biol. 71 (2016) 162–169.
- [83] A.S. Prasad, Adv. Nutr. 4 (2013) 176–190.
- [84] I.S. Kwun, Y.E. Cho, R.A.R. Lomeda, H.I. Shin, J.Y. Choi, Y.H. Kang, J.H. Beattie, Bone 46 (2010) 732–741.
- [85] Y. Qiao, W. Zhang, P. Tian, F. Meng, H. Zhu, X. Jiang, X. Liu, P.K. Chu, Biomaterials 35 (2014) 6882–6897.
- [86] H. Kawamura, A. Ito, S. Miyakawa, P. Layrolle, K. Ojima, N. Ichinose, T. Tateishi, J. Biomed. Mater. Restoration. 50 (2000) 184–190.
- [87] G. Jin, H. Cao, Y. Qiao, F. Meng, H. Zhu, X. Liu, Colloids Surfaces B Biointerfaces 117 (2014) 158–165.
- [88] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N.H.M. Kaus, L.C. Ann, S.K.M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, Nano-Micro Lett. 7 (2015) 219–242.
- [89] Demarco FF, CollaresK, Coelho-de-SouzaFH, CorreaMB, CenciMS, MoraesRR. *Anterior composite restorations: asystematic review on long-termsurvival and reasons for failure.* DentMater 2015; 31:1214–24.
- [90] Demarco FF,CorreaMB,CenciMS,MoraesRR,OpdamNJ. *Longevity of posterior composite restorations: not only a matter of materials.*DentMater 2012;28:87–101.
- [91] KuramotoA,ImazatoS,WallsAW,EbisuS.Inhibition of root caries progression by an antibacterial adhesive. JdentRes2005;84:89–93.
- [92] Zhang K, Cheng L,ImazatoS, Antonucci J M, LinNJ, Lin-GibsonS. *Effects of dual antibacterial agents MDP Bandnano-silver in primer on microcosm biofilm, cytotoxicity and dentine bond properties.* Jdent 2013;41: (464–74).
- [93] ZhangK, Li F, ImazatoS, ChengL, LiuH, Arola D D. *Dual antibacterial agents of nano-silver and 12-methacryloyl oxydo decyl pyridinium bromide in dental adhesive to inhibit caries.* Jbiomed Mater Res Bappl Biomater2013;101: (929–38).
- [94] De Clercq E. *Anti viral metal complexes.* Metal Based Drugs 1997 ;4: (173–92).
- [95] YamamotoO. *Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide.* IntJInorg Mater 2001; 3: (643–6).