

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AKLI MOUHAND OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de chimie

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté par :  
**SARAOUI Sihem.**

En vue de l'obtention du diplôme de **Master 02**

Filière : CHIMIE  
Option : Chimie des matériaux

**Thème :**

**Etude des propriétés antibactériennes d'un agent  
hémostatique à base de zéolithe.**

**Devant le jury composé de :**

Mme LARBI Hassina	MCB	UAMOB	Président
Mme ASSAMEUR Hayat	MAA	UAMOB	Encadreur
Mlle ANNANE Ouerdia	MAA	UAMOB	Examineur
Mr BARRICHE Lakhedar	MAA	UAMOB	Examineur

Année Universitaire 2018/2019

### *Remerciement*

*Au terme de ce travail, je tiens à remercier tout d'abord le Bon Dieu le tout puissant, qui ma donné la volonté et la patience pour réaliser ce travail.*

*Je tiens à remercier exceptionnellement ma promotrice Mme **ASSAMEUR Hayet**, de m'avoir fait l'honneur de m'encadrer et pour : son aide, ses conseils et son orientation.*

*Je tiens à remercier le professeur **BOUCHEFFA Yousef**, Mme **BOUCHEFFA Hamida** MCB au département de génie mécanique (USTHB) et Mme **DAIRI Nassima** MAA à l'université de Bouira pour leur précieuse aide et leur collaboration durant ce travail.*

*Je présente aussi mes remerciements aux membres du jury pour avoir évalué ce travail, afin de faire des remarques voir des suggestions dans le but évident d'améliorer mes connaissances.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mme **LARBI HASSINA** MCB enseignant à l'Université de Bouira pour avoir accepté de présider le jury.*

*Je tiens également à remercier Mlle **ANNANE Ouerdia** MAA et Mr **BARRICHE Lakhedar** MAA enseignants à l'Université de Bouira pour avoir honoré par leur présence le jury en qualité de membres.*

*Enfin je remercie mes parents et mes chère ami(e)s pour leur soutien et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail trouvent ici ma sincère gratitude.*

# ***Dédicace***

*\*\*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, celle qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.*

*\*\*A mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années d'études, et qui a veillé tout au long de ces années de ma vie à m'encourager et à me protéger. Que dieu les gardes et les protèges.*

*\*\*A mes adorables sœurs Amira et Ilham, pour leurs soutien, pour leur amour et soins.*

*\*\*A mes frères: Karim et Hakim: pour leurs aide et leurs amour. Je vous souhaite beaucoup de bonheur et de succès.*

*\*\*A toute ma famille : oncles, tantes, cousins et cousines, et particulièrement à mon oncle Nacer, tante Leila et mon cher cousin Yanis pour leurs soutiens et leurs aide.*

*\*\*A mes très chères amis(e) : Djouher, Amel, Chahrazed, Chafia, Hkima, Yasmina, Lydia, Baya, Soria, Zina, Dihia et Fatima pour avoir grandement contribué à rendre ces années inoubliables. Vous êtes et vous resterez ma deuxième famille.*

*\*\*A tous les professeurs qui m'ont enseigné depuis le premier palier jusqu'à ce niveau.*

***SARAOUI Sihem***

# *Table des matières*

---

## **Table des matières**

**Liste des tableaux.**

**Liste des figures.**

Introduction générale.....1

### **Chapitre I : Etude bibliographique**

<b>I.1 Les zéolithes.....</b>	<b>3</b>
I.1.1 Définition.....	3
I.1.2 Types de zéolithes.....	3
I.1.2.1 Zéolithes naturelles.....	3
I.1.2.2 Zéolithes synthétiques.....	4
I.1.3 Composition et nomenclature des zéolithes.....	5
I.1.4 Propriétés et applications des zéolithes.....	5
I.1.5 Faujasite .....	7
I.1.5.1 Zéolithe Y.....	8
<b>I.2 Echange ionique.....</b>	<b>9</b>
I.2.1 Généralité .....	9
I.2.2 Types d'échanges ioniques .....	9
I.2.2.1 Echange par voie liquide.....	9
I.2.2.2 Echange par voie solide .....	10
<b>I.3 Agent hémostatique.....</b>	<b>10</b>
I.3.1 Hémorragie.....	10
I.3.2 Composition du sang.....	11
I.3.3 Types d'hémostase.....	11
I.3.4 Qualité d'un pansement hémostatique .....	13
I.3.5 Amélioration des pansements hémostatiques absorbables.....	13
<b>I.4 Activité antibactérienne.....</b>	<b>14</b>
I.4.1 Définition des bactéries .....	14
I.4.2 Présentation des modèles biologiques.....	14
I.4.2.1 Escherichia coli .....	15
I.4.2.2 Staphylococcus aureus .....	15
I.4.3 Présentation des cations d'échange et leurs propriétés antibactériennes.....	16

## *Table des matières*

---

I.4.3.1 L'argent .....	16
I.4.3.2 Le cuivre.....	18
I.4.3.3 Le zinc.....	19
I.4.3.4 Le baryum.....	21

### **Chapitre II : partie expérimental**

<b>II.1 Préparation des échantillons par échange ionique.....</b>	<b>23</b>
II.1.1 Echange par voie solide.....	23
II.1.2 Echange par voie liquide .....	25
<b>II.2 Analyse des échantillons .....</b>	<b>26</b>
II.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	26
II.2.2 Analyse par méthode BET.....	27
II.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	28
II.2.4 Analyse antibactérienne.....	29
II.2.4.1 Condition de travail.....	30
II.2.4.2 Matériels et produits.....	30
II.2.4.3 Préparation des échantillons de zéolithe.....	30
II.2.4.4 Souches bactériennes et milieux de culture .....	31
II.2.4.5 Test de l'activité antibactérienne de la zéolithe .....	31
II.2.4.6 lecture.....	32

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

<b>III.1 Analyse par diffraction de rayon X (DRX) .....</b>	<b>34</b>
III.1.1 Echange par voie solide.....	34
III.1.2 Echange par voie liquide.....	36
<b>III.2 Résultats de la méthode BET.....</b>	<b>38</b>
III.2.1 Echange par voie solide.....	38
III.2.1.1 Isothermes d'adsorption et de désorption.....	38
III.2.1.2 Détermination des surfaces spécifiques selon le modèle de BET.....	38
III.2.1.3 Détermination des volumes microporeux par la méthode <i>t</i> -plot.....	40
III.2.2 Echange par voie liquide.....	42
III.2.2.1 Isothermes d'adsorption et de désorption.....	42

## *Table des matières*

---

III.2.2.2 Détermination des surfaces spécifiques selon le modèle de BET.....	42
III.2.2.3 Détermination des volumes microporeux par la méthode <i>t</i> -plot.....	44
<b>III.3 Analyse thermogravimétrique(ATG) .....</b>	<b>45</b>
III.3.1 Résultats de la voie solide.....	45
III.3.2 Résultat de la voie liquide.....	49
<b>III.4 Analyse bactérienne.....</b>	<b>51</b>
III.4.1 Les échantillons de l'échange ionique par vois solide .....	51
III.4.2 Les échantillons de l'échange ionique par voie liquide .....	56
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>63</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Résumé</b>	

## *Liste des tableaux*

<b>tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
1	Identification des pics intenses de la zéolithe NaY.	35
2	Identification des pics intenses des zéolithes AgY et BaY échangée par voie solide.	35
3	Identification des pics intenses des zéolithes CuY et ZnY échangée par voie solide.	36
4	Identification des pics intenses des zéolithes AgY et BaY échangée par voie liquide.	37
5	Identification des pics intenses des zéolithes CuY et ZnY échangée par voie liquide.	37
6	Valeurs des surfaces spécifiques obtenues selon le modèle BET de la voie solide.	40
7	Volumes poreux totaux, microporeux, mésoporeux des zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY échangée de la voie solide.	41
8	Valeurs des surfaces spécifiques obtenues selon le modèle BET de la voie liquide.	44
9	Volumes poreux totaux, microporeux, mésoporeux des zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY échangée de la voie liquide.	45
10	Résultats d'analyse thermogravimétrique obtenus pour les zéolithes NaY de la voie solide.	46
11	Résultats d'analyse thermogravimétrique obtenus pour les zéolithes AgY, BaY, CuY et ZnY de la voie solide.	48
12	Résultats d'analyse thermogravimétrique obtenus pour les zéolithes AgY, BaY, CuY et ZnY de la voie liquide.	50
13	Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes pour un échange par voie solide à 100%.	52
14	Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes pour un échange par voie solide à 50%.	53
15	Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes.	55
16	Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes pour un échange par voie liquide à 100%.	57
17	Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes pour un échange par voie liquide à 50%.	58
18	Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes de la voie liquide.	61

## *Liste de figures*

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
01	Différentes zéolithes naturelles	4
02	Domaines d'application des zéolithes.	6
03	Représentation schématique de la charpente de la faujasite	7
04	Structure de la charpente de la zéolithe de type Y (FAU-Faujasite)	8
05	schéma représentant les processus de l'hémostase spontanée.	12
06	Micrographie électronique à balayage (MEB) d'Escherichia coli (E. coli).	15
07	Micrographie électronique à balayage (MEB) des Staphylococcus aureus.	16
08	le four utilisé pour la calcination des échantillons.	25
09	Relation entre le paramètre de maille (a), le diamètre poreux ( $\varnothing_{\text{pore}}$ ) et l'épaisseur de mur (t) pour une structure hexagonale.	27
10	l'instrument utilisait pour l'analyse par méthode BET.	28
11	Schéma de principe de l'Analyse thermogravimétrique (ATG)	29
12	Appareil utilisais pour l'analyse thermogravimétrique (ATG).	29
13	Schéma représentant la préparation des suspicions bactérienne.	31
14	Schéma représentant la méthode d'ensemencement.	32
15	Schéma représentant la disposition des disques antibiogramme.	33
16	Diffractogrammes RX des zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY échangée par voie solide	34
17	Diffractogrammes RX des zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY échangée par voie liquide.	35
18	Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sur les zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY, ZnY échangées par voie solide.	38

19	modèle de BET pour la zéolithe NaY.	39
20	Modèle de BET pour la zéolithe AgY échangée par voie solide.	39
21	Modèle de BET pour la zéolithe BaY échangée par voie solide.	39
22	Modèle de BET pour la zéolithe CuY échangée par voie solide.	40
23	Modèle de BET pour la zéolithe ZnY échangée par voie solide.	40
24	Application de la méthode de t-plot aux zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY pour l'échange par voie solide.	41
25	Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sur les zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY, ZnY échangées par voie liquide.	42
26	Modèle de BET pour la zéolithe AgY échangée par voie liquide.	43
27	Modèle de BET pour la zéolithe BaY échangée par voie liquide.	43
28	Modèle de BET pour la zéolithe CuY échangée par voie liquide.	43
29	Modèle de BET pour la zéolithe ZnY échangée par voie liquide.	43
30	Application de la méthode de t-plot aux zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY pour l'échange par voie liquide.	44
31	Thermogrammes ATG/DTG de la zéolithe NaY de la voie solide.	46
32	. Analyse thermogravimétrique et dérivée thermogravimétrique obtenues dans le cas de la zéolithe AgY échangées par voie solide.	46
33	Analyse thermogravimétrique et dérivée thermogravimétrique obtenues dans le cas de la zéolithe BaY échangées par voie solide	47
34	Analyse thermogravimétrique et dérivée thermogravimétrique obtenues dans le cas de la zéolithe CuY échangées par voie solide.	47
35	Analyse thermogravimétrique et dérivée thermogravimétrique obtenues dans le cas de la zéolithe ZnY échangées par voie solide.	48
36	Dérivée thermogravimétrique obtenues dans le cas de la zéolithe AgY, BaY, CuY et ZnY échangé de la voie liquide.	49
37	Analyse thermogravimétrique des mélanges préparés par voie liquide	50
38	<i>Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne des zéolithes</i>	51

	<i>AgY, BaY, CuY et ZnY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) da la voie solide à 100%</i>	
39	Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne des zéolithes AgY, BaY, CuY et ZnY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) de la voie solide à 50%.	52
40	Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe AgY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph)	53
41	Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe BaY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph)	54
42	Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe CuY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph)	54
43	résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe ZnY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph)	55
44	Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne des zéolithes AgY, BaY, CuY et ZnY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) de la voie liquide (100%)	56
45	Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne des zéolithes AgY, BaY, CuY et ZnY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) de la voie liquide (50%)	57
46	Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe AgY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) (liquide 100%)	59
47	Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe BaY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) (liquide100%)	59
48	Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe CuY, sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph)	60
49	Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe ZnY, sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph)	60

# Introduction générale

---

## Introduction générale

Les zéolithes sont des minéraux microporeux naturel d'origine volcanique ou bien synthétiques faisant partie de la famille des aluminosilicates hydratés. Leur réseau cristallin est caractérisé par une structure spatiale complexe de cavités régulières dans lequel se retrouvent des cations liés et des molécules d'eau. La structure microporeuse de ces matériaux leur confère des propriétés remarquables utilisées dans de nombreux domaines. Les zéolithes sont ainsi largement employées en catalyse, comme tamis moléculaires dans la purification et la séparation des gaz, adoucisseurs d'eau dans le domaine de la détergence, dans la dépollution, et plus récemment dans le domaine médical pour résoudre le problème thermique des agents hémostatique absorbables.

Les cations extra-réseau, dits de compensation, des zéolithes ne sont pas liés chimiquement à la charpente ; ils peuvent donc être échangés avec d'autres cations présentant une affinité avec la zéolithe. Cette propriété d'échange est connue depuis plus d'un siècle.

En général, les zéolithes sont synthétisées sous forme sodique et ceci est dû au fait que la soude est souvent utilisée pour apporter la charge  $\text{Na}^+$ . Ce cation est ensuite échangé pour donner une large gamme de matériaux totalement ou partiellement échangé. Cette technique peut se faire par voie solide ou liquide. Par voie liquide, le processus est souvent lent et le risque d'effondrement de la charpente est important. Par voie solide, l'échange est plus rapide et la maîtrise du taux est meilleure, pourvu que le cation de substitution ait une affinité avec la zéolithe.

Le but de notre travail est d'étudier le comportement antibactérien d'une zéolithe Y sodique échangée avec quatre cations différents ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) par les deux voies d'échange solide et liquide . Ces zéolithes sont utilisées comme pansement hémostatique pour des traumatismes graves.

Le présent travail est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous allons rappelés des généralités sur les zéolithes, les types et leurs différentes applications en générale et la faujasite (Y) en particulier, on présentera le phénomène d'échange ionique, le pouvoir antibactérien et les différents cations utilisés pour l'échange.

Le deuxième chapitre sera consacré au mode opératoire de l'échange ionique pour les deux voies solide et liquide, ainsi qu'aux différentes méthodes d'analyse utilisé pour la caractérisation des échantillons des zéolithes obtenues et le test antibactérien effectué sur ces derniers.

## Introduction générale

---

Et finalement le troisième chapitre sera dédié aux résultats de la partie expérimentale et leurs interprétations.

La conclusion générale résumant l'ensemble de ce travail est présentée à la suite de ces trois chapitres.

# **Chapitre I**

## **Étude bibliographique**

**I.1. Les zéolithes****I.1.1 Définition**

Les zéolithes sont des matériaux minéraux composés principalement d'aluminosilicates hydratés. Pendant plus de deux cents ans, les zéolithes furent des minéraux de collection des musées d'histoire naturelle avec de beaux cristaux naturels. La synthèse artificielle de tels minéraux s'est développée dès les années 1950 pour leurs propriétés d'adsorption spécifique, de catalyse et d'échange ionique (détergents). Actuellement plus de 150 zéolithes ont été synthétisées contre une quarantaine trouvée dans la nature [1].

La première zéolithe a été découverte par le baron suédois Axel Frederick Cronstedt en 1756, après avoir constaté que certains minéraux semblent bouillir quand on les chauffe alors il les appela zéolithes du grec zéo «bouillir» et lithos «pierres» [2].

**I.1.2 Les types des zéolithes**

On distingue deux catégories de zéolithe : naturelle et synthétique.

**I.1.2.1 Zéolithes naturelles**

Depuis leur découverte en 1756, les géologues considéraient que les minéraux zéolithiques peuvent se produire dans la nature à la suite de la réaction chimique entre le verre volcanique et l'eau salée, lorsque les températures favorisées pour une réaction naturelle sont de [27 - 55 ° C] [4].

Il y'a plus de 40 zéolithes recensées dans le monde. Les zéolithes naturelles ont été utilisées assez largement dans de nombreux domaines de la construction de pierre, ciment, pouzzolane, charge pour papier ... etc. Elles sont également intensivement étudiées pour leur applicabilité dans la suppression des polluants, tels que les métaux lourds, les anions inorganiques, les phénols, les pesticides et les colorants dans les milieux aqueux. Elles ont une capacité d'échange d'ions relativement élevée et un coût faible. Les zéolites naturelles sont plus applicables lorsqu'il n'y a pas de besoins énormes et moins d'exigences de qualité, mais elles ne peuvent pas répondre aux besoins énormes de l'industrie et donc il devient nécessaire d'utiliser des zéolithes synthétisées [3].

Les zéolithes naturelles sont très rarement pures car elles sont généralement contaminées à divers degrés par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes. Pour cette raison, elles sont exclues de beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles [1].

Parmi les zéolithes naturelles découvertes on trouve : la mordénite, la clinoptilolite, l'analcime, la heulandite, la natrolite, la thomsonite, la stilbite et la laumontite qui sont présentés dans la figure suivante



**Figure 1** : Différentes zéolithes naturelles

### I.1.2.2 Zéolithe synthétique

Les zéolithes de synthèse présentent de nombreux avantages comme une pureté élevée, la taille de pores uniforme et de meilleures capacités d'échange d'ions [3].

Les zéolithes synthétiques présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme. Ces paramètres sont extrêmement importants pour certaines applications telles que les utilisations catalytiques en lit fluidisé (pour l'industrie pétrolière en particulier). Il est également possible de fabriquer des structures zéolithiques naturellement inconnues et qui permettent de maximiser l'efficacité de l'opération pour laquelle elle est destinée. L'activité de recherche sur la synthèse des zéolithes est importante et encouragée par la croissance du marché. Puisque les principales matières premières employées pour fabriquer les zéolithes

sont la silice et l'alumine, qui sont parmi les composants minéraux les plus abondants sur terre, le potentiel de production des zéolithes synthétiques est pratiquement illimité [5].

### I.1.3 Composition et Nomenclature des zéolithes

La formule générale des zéolithes peut s'écrire  $M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] zH_2O$ , où la charpente est représentée entre crochet, M représente un cation échangeable soit métallique (alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition) soit un ammonium, soit un proton qui compense la charge négative résultant de la charpente. Le cation M est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et Lewis et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe [6].

Les chercheurs qui ont synthétisé les zéolithes pour la première fois, désignent par les lettres (A, B, X et Y) les différentes zéolithes synthétisées. Ainsi, pour bien différencier entre les types d'une même zéolithe selon la dimension des pores, la société «Union Carbide division Linde» a fait précéder la lettre par des chiffres (3A, 4A, 13X, et Y). Le chiffre correspond parfois à la dimension moyenne des ouvertures de pores comme le cas (3 A o pour la 3A) ou à la dimension de la cavité (13 A o pour la 13X). La nomenclature la plus récente des zéolithes, est celle retenue par l'IZA (International Zeolite Association). Cette nomenclature désigne la topologie structurale unique par un code de trois lettres : LTA (Linde type A) ; MOR (Mordénite) ; FAU(Faujasite) ; GME (Gmelinite) ; BOG (Boggsite). De ce fait, un seul type structural LTA désigne les zéolithes 4A, ZK4, alpha, Na-A [7].

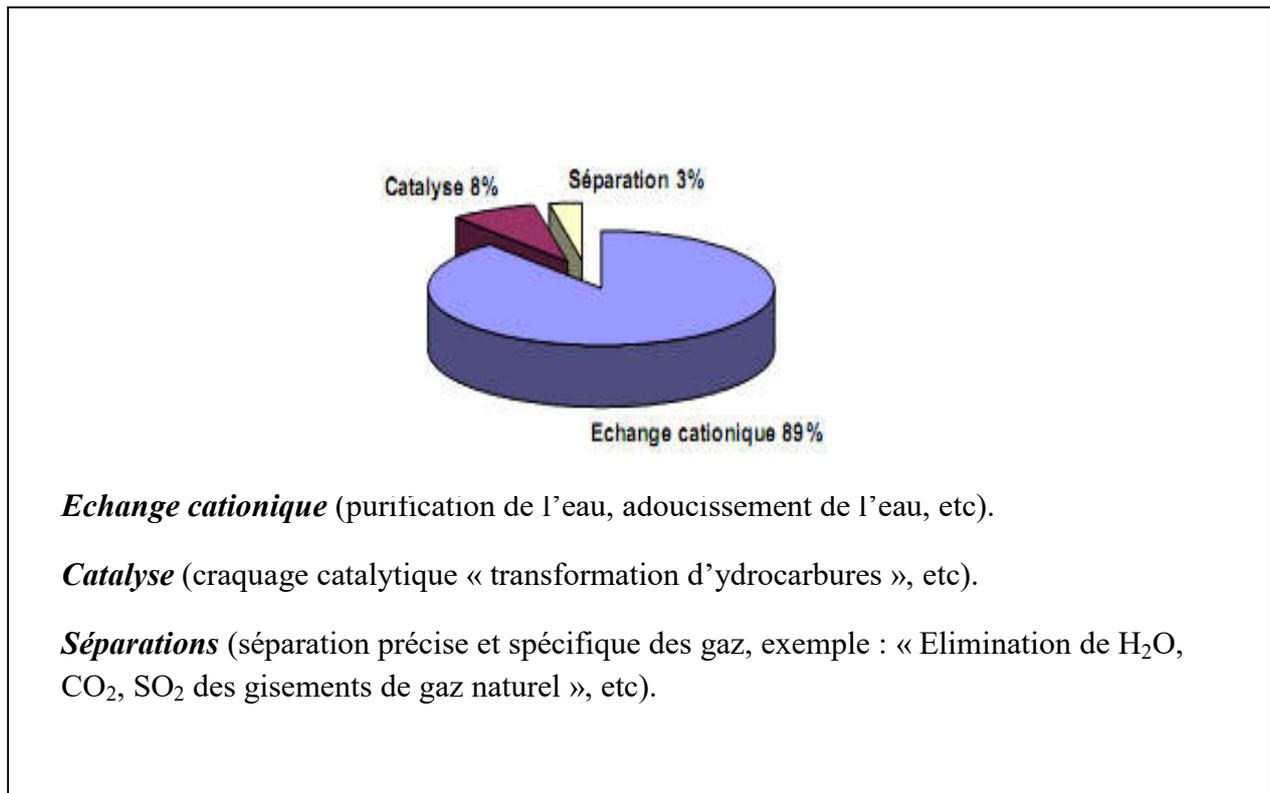
### I.1.4 Propriétés et Application des zéolithes

La structure et la composition des zéolithes leur confèrent des propriétés particulières telles que :

- l'acidité qui a une importance principale dans la catalyse.
- L'adsorption : les zéolithes jouent le rôle d'un tamis moléculaire vu la présence des canaux et des cavités du réseau cristallin, cette propriété d'adsorption sélective est due à la grande surface spécifique associée à la dimension parfaitement calibrée des pores, qui permet l'accès des molécules dans les cavités; et aussi à la taille des pores par l'effet de concentration dans les micropores, où les molécules interagissent avec les parois plus que sur une surface plane.

• L'échange d'ions : La présence de ces cations qui peuvent donner lieu à un échange réversible dans la structure des zéolithes, leur confère des propriétés d'échangeurs d'ions remarquables.

Généralement les applications de zéolithes sont séparées en trois grandes catégories, elles sont représentées sur la figure 2 [5].



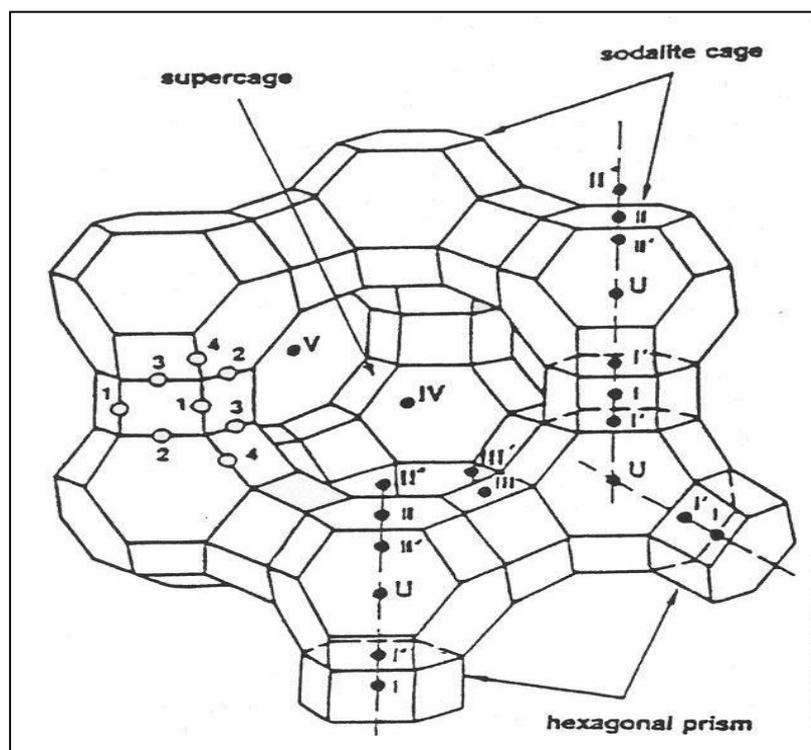
**Figure 2 :** Domaines d'application des zéolithes [5].

Deux siècles et demi après leur découverte par le Baron Cronstedt, les zéolithes connaissent aujourd'hui un succès fulgurant et grâce à leurs propriétés particulier, ça leur a valu de nombreuses utilisations industrielles. En conséquence, la recherche fondamentale sur les zéolithes est devenue un domaine de grand intérêt. Les applications remarquables de ces dernières vont de l'utilisation en biochimie, agroindustriel, détergents, industrie chimique, échange ionique, adsorption, séparation, amélioration des sols, industrie nucléaire, stockage d'énergie à l'industrie textile [6].

### I.1.5 Faujasite

La faujasite (code international FAU) est une zéolithe possédant une très bonne stabilité thermique. Sa formule chimique générale est :  $M_{x/m}^{m+}Al_x Si_{129-x} O_{384}, yH_2O$ . Elle est très rare à l'état naturel, mais de nombreuses voies de synthèse ont été développées. Le rapport Si/Al des matériaux obtenus varie entre 1 et 2,7 (de 96 Al/mailles à 50 Al/maille) ; et les zéolithes ayant des rapports Si/Al entre 1 et 1,5 sont appelées X, les autres sont appelées Y. On note alors  $M_xX$  ( $M_xY$ ) une zéolithe contenant x cations  $M^{m+}$  [7].

Découvert en 1842 par Damour et nommée par Barthélemy Faujas, un géologue français [3] ; sa structure est caractérisée par deux types d'unités secondaires: les prismes hexagonaux et les cages sodalites dont la connexion particulière aboutit à la formation d'une large cavité dite supercage de diamètre intérieur d'environ 11 Å [8].



**Figure 3** : Représentation schématique de la charpente de la faujasite

Les faujasites ont été synthétisées et échangées avec un grand nombre de cations différents comme  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , mais aucune faujasite purement silicée n'a été à ce jour synthétisée [9].

### I.1.5.1 Zéolithe Y

Au cours de cette étude, nous nous intéresserons principalement à la zéolithe Y.

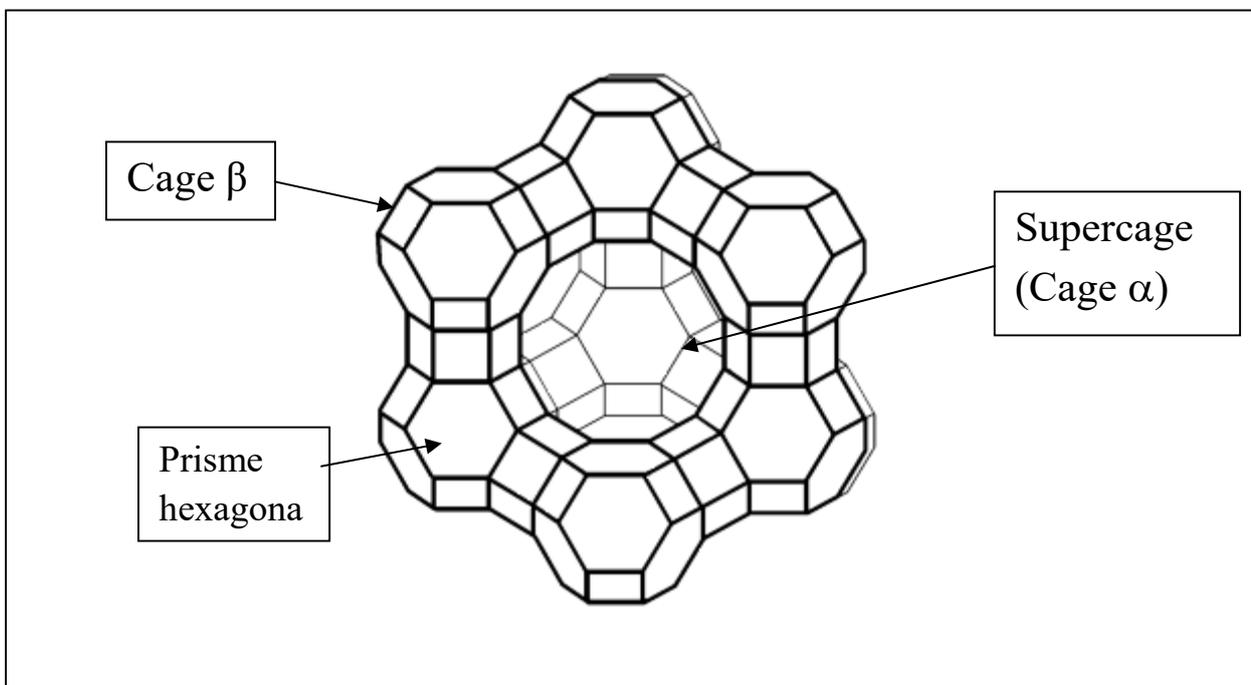
Le motif géométrique de base de structure de la zéolithe Y est un polyèdre octaédrique tronqué formé de 24 tétraèdres  $TO_4$ . Ce cubo-octaédre, aussi appelé cage sodalite, possède 6 faces carrées, 8 faces hexagonales et 36 arêtes. Ces cages renferment une cavité interne appelée cage  $\beta$ .

L'empilement de ces motifs sodalites en rangée tridimensionnelle par l'intermédiaire de prismes hexagonaux délimite une autre cavité sphérique appelée supercage (ou cage  $\alpha$ ) de diamètre interne de 13Å et un diamètre d'ouverture de 7,4 Å par lesquelles elles communiquent avec 4 autres supercages.

Ces solides cristallisent dans un système cubique selon une maille de dimension  $a = 24,7\text{Å}$ . La maille élémentaire est constituée de 192 tétraèdres, elle renferme :

- 16 prismes hexagonaux : cavités de 2,5 à 2,6 Å de diamètre,
- 8 cages sodalites (cage $\beta$ ) : 5 à 6 Å,
- 8 supercages (cage $\alpha$ ) : 13 Å.

La structure de 1/8 d'une maille élémentaire est donnée sur la figure 4 [2].



**Figure 4 :** Structure de la charpente de la zéolithe de type Y (FAU-Faujasite)

Dans la structure des zéolithes de type faujasite NaY, les cations de compensation sont des cations sodiques. Ces derniers peuvent être échangés facilement et de manière réversible. L'échange peut être total ou partiel et les cations échangés sont généralement les suivants:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . L'échange cationique  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  permet d'obtenir la forme protonée HFAU [10].

## I.2 Echange ionique

### I.2.1 Généralité :

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolithes, dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active. Les zéolithes peuvent échanger leurs cations libres ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) contre des métaux lourds, des ions d'ammonium, des radio-isotopes ou d'autres cations ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ) pour lesquels la sélectivité est plus élevée [11].

La première observation scientifique du phénomène d'échange d'ions a été faite en 1845 par deux chimistes anglais H. S. M. Thompson et J. Spence. En étudiant le mécanisme de la fertilisation des sols par le sulfate d'ammonium, ils constatèrent qu'en faisant passer une solution de ce sel dans une colonne de verre remplie de terre l'ammonium était absorbé et la solution contenait du sulfate de calcium : il y avait eu échange entre les cations calcium de la terre et les cations ammonium de la solution. Une étude semblable fut entreprise en 1850 par J. T. Way, qui montra la généralité du phénomène et remarqua que les quantités de cations échangés entre le solide et la solution sont équivalentes, et que certains ions sont plus fixés que d'autres. Toutefois, la première application pratique date de 1905, lorsque R. Gans, en Allemagne, prouva qu'il était possible d'« adoucir » les eaux naturelles, c'est-à-dire de remplacer les ions calcium et magnésium qu'elles contiennent par des ions sodium au moyen d'échangeurs naturels du type aluminosilicate ou zéolithe [12].

### I.2.2 Type d'échange ionique

#### I.2.2.1 Echange par voie liquide :

L'échange peut se faire par voie solide ou liquide. Par voie liquide, le processus est souvent lent et le risque d'effondrement de la charpente est important. Par voie solide, l'échange est plus rapide et la maîtrise du taux d'échange est meilleure, pourvu que le cation

de substitution ait une affinité avec la zéolithe. En général, la forme protonée de la zéolithe Y (i.e. HY) est une forme très facile à échanger par voie solide [13].

### **I.2.2.2 Echange par voie solide :**

Certains travaux ont porté sur les réactions d'échange par voie sèche ou encore appelé échange à " l'état solide " entre les zéolithes et d'autres phases cristallines. Ainsi les études sur la réduction de Cu (II) sur mordénite échangées au cuivre ont encouragé les recherches sur les possibilités d'introduire des cations dans les zéolithes par échange à l'état solide [14].

Rabo et al, dans leurs travaux sur les occlusions salées dans les zéolithes ont décrit le remplacement des protons par les cations de sodium pour les zéolithes Y et les sels de chlorure à une température supérieure à 670°C [15,16].

Laissée dans l'ombre pendant quelques années, l'étude de ce type d'échange a été reprise en détail au milieu des années 80, par KUCHEROV CI SLINKN, [17,18] et BEYER [19, 20]. Plus récemment, l'échange ionique par cette voie a été étudié avec différentes zéolithes telles que la Y et la MOR sous leur forme sodique [21].

L'échange par la voie sèche présente de nombreux avantages. Ainsi il se fait plus facilement que par la voie aqueuse. Ce mode permet d'éviter l'utilisation d'un large volume de la solution aqueuse des sels correspondants et qui nécessite un contrôle fréquent du pH pour éviter l'hydrolyse des sels considérés.

Enfin, l'échange par la voie sèche s'est avéré être la seule méthode convenable d'incorporation des cations qui s'entourent en milieu aqueux d'une sphère d'hydratation empêchant leur pénétration dans les pores zéolithiques.

## **I.3 Agents hémostatique**

### **I.3.1 Hémorragie**

L'hémorragie représente l'écoulement du sang hors des vaisseaux qui doivent le contenir. Le sang peut se répandre à l'extérieur du corps ou s'épanche à l'intérieur des tissus ou entre les organes. Les conséquences de l'hémorragie sont très variables, nulles dans les petites hémorragies capillaires ou veineuses et dramatiques dans les hémorragies artérielles

importantes. Le traitement de l'hémorragie est recommandé par deux impératifs, l'arrêt du flux sanguin et la reconstitution de la masse sanguine par la transfusion de sang [22].

### **I.3.2 Composition du sang**

Le sang est un élément vivant, liquide, circulant dans les vaisseaux et irriguant les tissus de l'organisme, auxquels il apporte les substances nutritives et l'oxygène nécessaire au métabolisme et il recueille les déchets pour les emporter vers les organes qui les éliminent ; Il est composé des : -globules rouges qui servent au transport d'oxygène ainsi que le dioxyde de carbone ou monoxyde de carbone. –globules blancs qui ont pour le rôle la destruction des agents infectieux. Les plaquettes sanguines qui sont responsables de la formation du clou plaquettaire débutant la coagulation sanguine. Ces trois éléments constituent 45% du volume sanguin et le reste c'est de plasma sanguin dans lequel les éléments précédents sont en suspension il est constitué d'eau à 90% et des Protéines (7%) et le reste c'est des ions et de différentes molécules qui sont ainsi transportées à travers l'organisme [23].

### **I.3.3 Types d'hémostase**

L'ensemble des moyens qui permettent d'arrêter une hémorragie est appelé hémostase. Selon la nature d'hémorragie, nous distinguons trois catégories d'hémostases : hémostases spontanée, chirurgicale et définitive [22].

- **hémostase spontanée**

L'hémorragie d'un petit vaisseau s'arrête d'elle-même grâce à un mécanisme physiologique qui comprend quatre processus intriqués : la vasoconstriction, la formation du clou plaquettaire, la coagulation et la fibrinolyse [23].

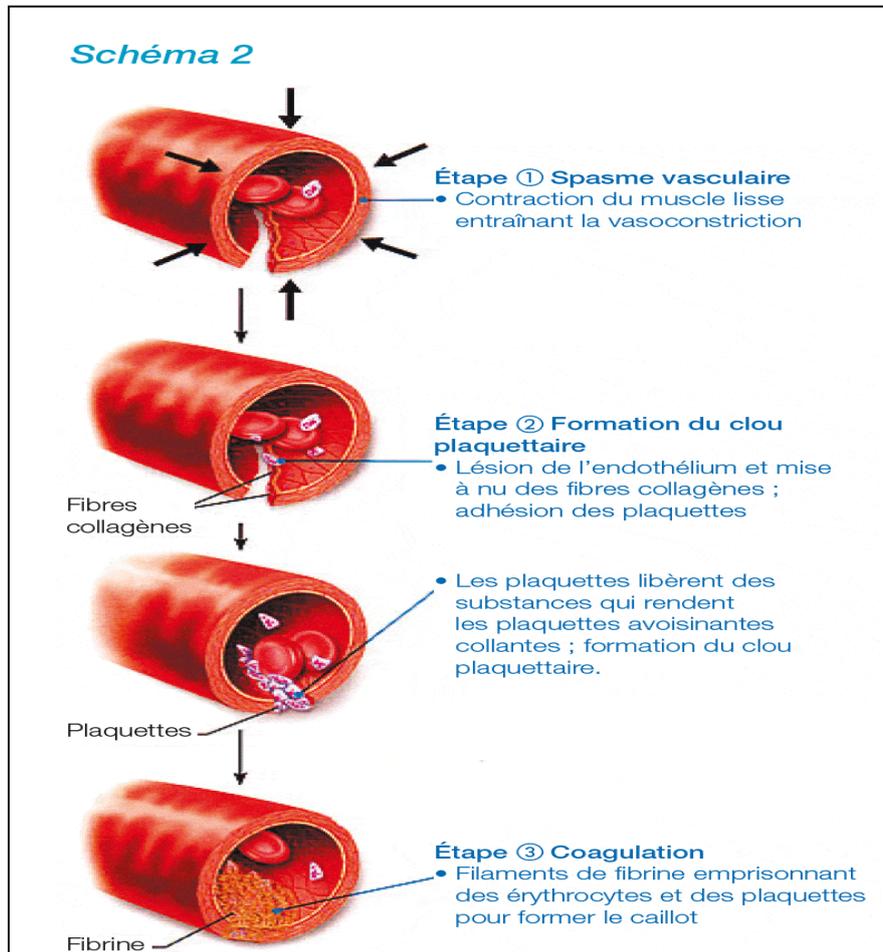
La première étape de l'hémostase primaire est le spasme vasculaire. C'est une vasoconstriction locale qui entraîne une diminution du flot sanguin, minimise la perte de sang et favorise l'accumulation de plaquettes sanguines et de facteurs de la coagulation.

Les plaquettes s'agglutinent ensuite à la paroi du vaisseau sanguin pour former une fine membrane ou clou plaquettaire ou thrombus blanc et obturer la brèche vasculaire. C'est la deuxième étape de l'hémostase primaire.

Puis, au cours de l'hémostase secondaire, les filaments de fibrine (facteur I) emprisonnent les globules rouges, les globules blancs et d'autres plaquettes afin de créer un maillage serré, beaucoup plus résistant. Ensuite, grâce à une cascade de réactions impliquant différents

facteurs de coagulation, les filaments de fibrine se polymérisent et se cristallisent pour former le caillot sanguin.

Enfin, lorsque le vaisseau sanguin est cicatrisé, des enzymes dissolvent le caillot. C'est la fibrinolyse. La circulation sanguine peut reprendre son cours normal.



**Figure 5** : schéma représentant les processus de l'hémostase spontanée.

- **Hémostase chirurgicale**

La compression naturelle est un procédé de fortune mais qui peut sauver la vie du blessé ; pénible pour l'opérateur, elle ne peut être maintenue longtemps. Le pansement compressif est un excellent moyen d'hémostase dans l'hémorragie veineuse. Dans les hémorragies artérielles des membres, les garrots est un pis-aller nécessaire ; il doit être desserré toutes les heures. Dans le cas où ces moyens ne réussissent pas à maîtriser l'hémorragie, les pansements hémostatiques sont employés.

- **Hémostase définitive**

L'hémostase définitive de vaisseaux importants ne peut être réalisée qu'en milieu chirurgical.

### I.3.4 Qualité d'un pansement hémostatique

Un agent hémostatique idéal destiné pour une utilisation préhospitalière sur le champ de bataille doit répondre à certains critères. Parmi ces critères, nous citons [24] :

- convenable pour les saignements sévères,
- Un temps réduit pour l'achèvement de l'hémostase,
- Facilité et simplicité d'emploi du produit hémostatique par les blessés,
- utilisation appropriée aux conditions de champs de bataille (poids et volume de pansement),
- opérationnel et stable à des températures comprises entre -10 et +55°C (condition extrême de l'environnement),
- Maintien de l'arrêt du saignement pendant au moins plusieurs heures pour permettre l'évacuation en toute sécurité des blessés vers les centres de soins définitifs,
- Cout réduit du produit.

### I.3.5 Amélioration des pansements hémostatiques absorbables

Les études actuelles réalisées par les différents laboratoires et groupes de recherche dans le domaine des hémostatiques inorganiques s'intéressent plus particulièrement à l'élaboration d'un pansement absorbable où les dommages thermiques sur les tissus sont atténués. Parmi les solutions proposées pour atténuer la chaleur dégagée par ces pansements, nous citons [24]-[25] :

- la modification de l'état d'hydratation du pansement hémostatique,
- l'ajout de certains métaux spécifique dans le produit hémostatique par échange ionique.

- **1<sup>er</sup> solution** : Variation de l'état d'hydratation de l'hémostatique

La première stratégie employée pour la réduction de la chaleur dégagée par la réaction d'adsorption de l'eau sur la zéolithe formant l'hémostatique est la pré hydratation [25], elle consiste à saturer les premiers sites réactionnels de la zéolithe avant l'utilisation du pansement hémostatique.

Les travaux de T.A. Ostomel et al montrent l'influence du pourcentage de la préhydratation de la zéolithe LTA type 5A sur l'enthalpie d'hydratation [25]. Ces résultats montrent qu'une préhydratation de la zéolithe 5A de 3% conduit à une nette diminution de l'enthalpie d'hydratation estimée à 37%. Ceci montrent bien l'importance des premiers sites réactionnels de la zéolithe LTA dans la réaction d'adsorption de l'eau.

- **2eme solution** : L'échange ionique

La résolution du problème thermique des agents hémostatique absorbables peut se faire aussi par échange ionique [25]. Ce dernier consiste à modifier les cations existant dans la structure de la zéolithe ou l'adsorption de l'eau s'établit [26]. Il est à noter que les ions choisis pour l'échange doivent aussi obéir à une autre contrainte liée à l'activité bactérienne. On effectue des éléments tels que le zinc, le cuivre, l'argent,... peuvent être intéressants pour ces applications.

#### **I.4 Activité antimicrobienne**

L'activité antibactérienne correspond à l'activité d'une molécule ou d'un composé qui à une très faible concentration, inhibe le développement d'un microbe ou le tue.

##### **I.4.1 Définition des bactéries**

Un microbe, ou micro-organisme, fait partie d'un groupe large et extrêmement divers d'organismes. Ces organismes sont regroupés sur la base d'une seule propriété : ils sont si petits qu'ils ne peuvent être visualisés sans l'aide d'un microscope. Les microbes sont indispensables à la vie. Parmi leurs nombreux rôles, ils sont nécessaires au cycle géochimique et la fertilité de sols. Ils sont utilisés pour produire des aliments ainsi que des composants pharmaceutiques et industriels. D'un autre côté, ils peuvent être la cause de nombreuses maladies végétales et animales et des contaminations alimentaires. Enfin les microbes sont largement utilisés dans les laboratoires de recherche pour étudier les processus cellulaires [27].

Pour croître, les bactéries doivent trouver dans le milieu extérieur des conditions physico- chimiques favorables qui leur sont nécessaires et les aliments couvrant leurs besoins énergétiques élémentaires et spécifiques. Sur le plan pratique, ces besoins sont satisfaits dans des milieux élaborés par l'homme en vue d'étudier les bactéries et sont appelés de ce fait, milieux de culture [28].

##### **I.4.2 Présentation des modèles biologiques**

Dans la partie suivante, nous allons présenter les modèles biologiques en d'autre terme les différentes bactéries utiliser dans cette étude à savoir :

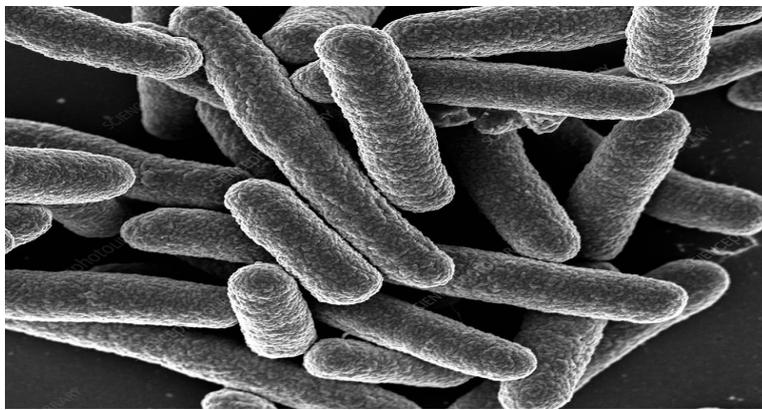
###### **I.4.2.1 Escherichia coli**

Le premier modèle bactérien que nous avons utilisé lors de cette étude est l'entérobactérie Escherichia coli ATCC : 25922 qui se distinguent par sa rapidité de culture et par un génome entièrement séquencé et bien connu.

**Description**

*Escherichia coli* (appelée également *E. coli*) est une bactérie Gram négative de la famille des Enterobacteriaceae qui colonise l'intestin des mammifères, elle est une bactérie de forme de bâtonnet (bacille) de longueur moyenne 1 à 2  $\mu\text{m}$  et de diamètre d'environ 0,4  $\mu\text{m}$ , très courante chez l'être humain, elle a été découverte en 1885 dans des selles de nourrissons.

Leur habitat normal est l'intestin des mammifères, mais elles peuvent également survivre dans un environnement extérieur. La présence d'*E. Coli* donne alors des renseignements sur la contamination fécale d'un endroit [29].



**Figure 6:** Micrographie électronique à balayage (MEB) d'*Escherichia coli* (*E. coli*).

**I.4.2.2 Staphylococcus aureus**

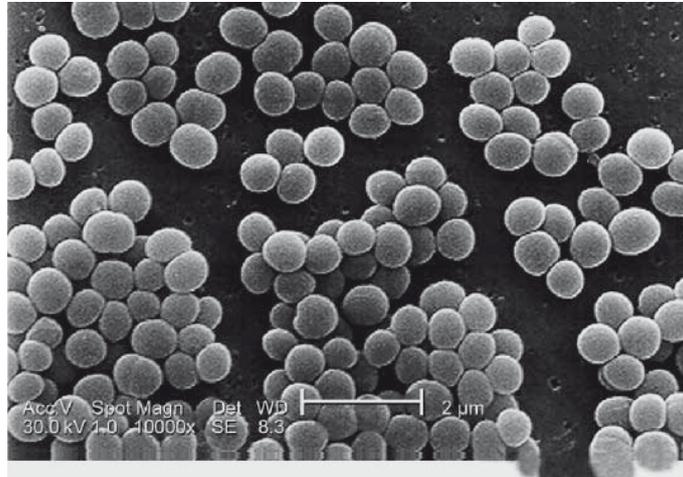
Le deuxième modèle biologique que nous avons utilisé lors de cette étude est la *Staphylococcus aureus* ATCC : 25923, c'est des bactéries sphériques aérobie-anaérobies facultatives.

**Description**

*Staphylococcus aureus* est un pathogène humain majeur qui a été mis en évidence en 1881 par Alexander Ogston, des germes ubiquistes largement distribués dans l'environnement naturel de l'homme (air, eau, sol) et vivent souvent à l'état commensal sur la peau et les muqueuses des organismes humains et animaux [30].

*Staphylococcus aureus* est une coque à coloration de Gram positive. Il mesure de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, ne sporule pas, est immobile, aéro-anaérobie facultatif et possède une

catalase et une coagulase, parfois appelée staphylocoque doré, produit de nombreuses toxines dont les SE (entérotoxines staphylococciques), produites par certains *S. aureus* (ceux portant les gènes de ces toxines) et qui sont responsables d'épidémies liées à cette bactérie [31].



**Figure 7:** Micrographie électronique à balayage (MEB) des *Staphylococcus aureus*.

### I.4.3 Présentation des cations d'échange et leurs propriétés antibactériennes

Dans cette étude la zéolithe utilisée est la faujasite NaY soumise à un procédé d'échange cationique pour quatre cations différents  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ .

#### I.4.3.1 L'argent

##### Description

L'argent est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. Le nom scientifique "argent" vient du latin "argentum" qui dérive du mot grec "arguros" qui signifie "blanc étincelant" ou "blanc clair". On le retrouve à l'état naturel dans les sols avec une concentration d'environ  $0,05 \text{ mg.Ag.kg}^{-1}$  [32].

Il fait partie des métaux de transition de masse atomique  $107,8 \text{ g/mol}$ . C'est un métal blanc, brillant et malléable, se caractérise par une conductibilité thermique et une conductivité électrique considérable ; Dans la nature, on trouve de l'argent à l'état natif, mais aussi pouvant accompagner d'autres métaux dans les minerais tels que l'argentite ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), la cérargyrite ( $\text{AgCl}$ ).... Dans l'écorce terrestre, il peut exister à des teneurs moyennes d'environ  $0,1 \text{ mg/kg}$  [33,34].

Etant du même groupe que le cuivre et l'or, il possède la capacité de résister à l'oxydation et reste relativement stable dans sa forme zéro-valente dans l'environnement ; Les ions argent peuvent avoir Ag(I), Ag(II) et Ag(III) comme forme d'oxydation mais les deux dernières sont extrêmement rares dans des conditions environnementales. L'ion Ag(I) est classé comme métal mou acide. Ce type de métal montre une résistance à la réduction ou à la polarisation ainsi qu'une forte électronégativité [35].

### **Toxicité de l'argent et son effet sur la santé et l'environnement**

Les données toxicologiques de l'argent sont basées sur les formes  $Ag^0$  et  $Ag^+$ . De plus, les effets toxiques des substances contenant de l'argent sont normalement proportionnels à la concentration d'ion libre relâché. Selon Ratte, l'ion d'argent a été classé comme l'un des plus toxiques étant dans la même classe de toxicité que le cadmium, le chrome (VI), le cuivre et le mercure [36].

Les composés solubles de l'argent peuvent être rapidement absorbés dans le corps et ainsi produire des effets néfastes pour l'humain et les plus connus sont une décoloration de la peau en gris ou bleu-gris (argyrie) dû à une exposition chronique à l'argent. D'autres effets chroniques peuvent apparaître telle une dégénération du foie et des reins. L'argent peut aussi s'accumuler dans le cerveau et dans les muscles [37].

Sur le plan environnement, l'ion  $Ag^+$  est toxique pour les champignons, les algues et les bactéries. De plus,  $Ag^+$  inhibe les enzymes responsables pour les cycles nutritifs de P, S et N. Il inhibe aussi l'activité microbienne ainsi que la croissance des algues, ainsi que la croissance et la germination de certaines plantes ont été. Dans le cas de vers de terre, leur croissance était aussi diminuée en présence d'argent pendant une exposition de 28 jours pour une concentration de 62 mg Ag/kg [36].

### **Propriétés antibactériennes d' l'argent**

Malgré ses effets toxiques sur l'être humain, néanmoins l'argent possède des propriétés bénéfique pour limiter la propagation des infections et améliorer l'hygiène quotidienne qui sont connues et utilisées depuis plus de 7000 ans [38, 39].

Les Romains employaient le nitrate d'argent pour soigner les blessures et les brûlures sans vraiment en comprendre le mécanisme d'action. Par la suite, ce composé n'a cessé d'être employé pour prévenir la contamination de l'eau ou pour éviter les infections oculaires chez

les nourrissons par application d'AgNO<sub>3</sub>, ses qualités antimicrobiennes, attribuées au relargage d'ions Ag<sup>+</sup>, ont été admises dès l'identification des bactéries comme agents responsables d'infections [38, 40].

De nombreux produits à base d'argent, comme des crèmes composées de sulfadiazine d'argent ou des pansements constitués de feuilles d'argent, ont été utilisés jusqu'à la découverte des antibiotiques. L'argent est considéré comme un élément «oligo-dynamique», en raison de son efficacité antimicrobienne pour de très faibles concentrations (de l'ordre de 0,1 à 10 ppm) [39].

### **I.4.3.2 Le cuivre**

#### **Description**

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70mg/kg selon les auteurs (Baize, 1997) elle est de l'ordre de 50 mg/kg On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8%) soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement abondant dans les roches mafiques et intermédiaires. Les teneurs les plus élevées (> 80mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens [41].

#### **Toxicité du cuivre et son effet sur la santé et l'environnement**

Le cuivre est, dans de petites quantités, indispensable pour tous les organismes, mais avec l'augmentation de sa concentration il devient toxique, étant accumuler dans l'organise et son absorption par les organes et les tissus (sang, foie, cerveau) est défectueuse, il peut devenir toxique pour la cellule. Les mécanismes de toxicité sont à la fois liés au stress oxydant et aux interactions directes avec les composants cellulaires.

Les effets toxiques du cuivre peuvent également résulter de l'affinité des ions Cu<sup>2+</sup> pour l'ADN, cela induit à des mutations génétiques qui causent plusieurs types de maladies neurodégénératives par exemple Le syndrome de Menkes ou la maladie de Wilson qui se présente sous différentes variétés cliniques, les plus communes étant des maladies du foie, une anémie et des troubles neuropsychiatriques [42].

Les contaminations en cuivre n'occasionnent pas de risque important pour l'homme, le cas est différent concernant les risques environnementaux, le cuivre est classé dans la liste des polluants prioritaires [43].

**Propriétés antibactériennes du cuivre**

Le cuivre est un oligo-élément, présent dans l'organisme à faible concentration (1.5 à 3 mg/kg/jour apport quotidien) et sans lequel la vie ne serait pas possible. Le cuivre est nécessaire au bon fonctionnement de certains enzymes. Il est essentiel et nécessaire pour la stimulation du système immunitaire contre les infections et un élément essentiel pour maintenir l'homéostasie [44].

Cependant, pour les bactéries, le cuivre n'est pas un élément essentiel. Il joue un rôle bénéfique pour les organismes supérieurs (animaux) et non pour les organismes inférieurs (virus et bactéries). Donc sa présence à l'intérieur de la cellule est considérée comme étrangère. Il est connu toxique envers les microorganismes [45].

**I.4.3.4 Le zinc****Description**

Le zinc est un élément chimique métallique bleuâtre, de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est un élément de transition, il possède 5 isotopes. Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. Il existe principalement sous forme de trois états d'oxydation 0, I et II. L'état d'oxydation le plus courant du zinc est II (appelé ion zincique) [46].

La teneur moyenne en zinc de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg [47].

**Toxicité du zinc et son effet sur la santé et l'environnement**

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des

protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires et un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur [48].

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait [48].

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines est considéré comme polluante et nocives pour l'environnement. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

Des fortes concentrations de zinc nuisent sur l'écosystème et interrompent l'activité du sol car il influe négativement sur l'activité des micro-organismes et de verres de terre qui sont responsables de la décomposition de la matière organique. La bioaccumulation du zinc sur la faune aquatique engendre un déséquilibre sur son écosystème (poisson, algue, champignon) [46].

### **Propriétés antibactériennes du zinc**

Le zinc, oligoélément essentiel, est un composant de plus de 200 enzymes isolées à partir de différentes espèces et il est indispensable à leur fonctionnement catalytique et à leur stabilité structurelle. Les multiples rôles du zinc sont rapportés dans les fonctions de bases cellulaires telles que la réplication de l'ADN, la transcription, la division cellulaire et l'activation des cellules.

Toutefois, des concentrations élevées en zinc dans le milieu affectent de nombreuses fonctions biologiques. Ce métal est connu pour être un inhibiteur puissant des systèmes de transport d'électrons chez les bactéries et les mitochondries. La toxicité du zinc reste ainsi assez faible par rapport à d'autres métaux comme Hg, Cd, Cu, Ni, Co et Pb [49].

**I.4.3.4 Le baryum****Description**

Le baryum est un métal alcalo-terreux du groupe 2(IIA), c'est un métal tendre, blanc argenté lorsqu'il est pur, très malléable. Brillant lorsqu'il vient d'être coupé, il se ternit rapidement au contact de l'air puis devient brun-jaunâtre et finalement gris. Il possède une forte affinité pour l'eau. Il s'oxyde à l'air en formant une couche superficielle protectrice. Le baryum métallique sous forme divisée peut s'enflammer sous l'effet d'une élévation de température ou contact de l'air humide ou autre gaz oxydant ; il doit être conservé sous hélium ou argon sec. Il peut aussi être conservé sous pétrole.

Le baryum représente 0,05 % de l'écorce terrestre (16<sup>ème</sup> élément non gazeux en ordre d'abondance) ne se trouve pas à l'état libre ( $Ba^0$ ) dans l'environnement. On le trouve qu'à l'état de traces dans les roches ignées et sédimentaires, sous forme combinées [50].

**Toxicité du baryum et son effet sur la santé et l'environnement**

Les intoxications au baryum et à ses composés induisent des effets nocifs sur l'être humain. Les composés solubles des sels de baryum sont rapidement absorbés dans le tractus gastro-intestinal et les poumons, le baryum absorbé se dépose dans les muscles, les poumons et surtout dans les os.

L'exposition chronique, selon le composé, peut provoquer une atteinte respiratoire (pneumoconiose de surcharge), arythmie cardiaques et une augmentation de la pression artérielle [50].

A cause de l'utilisation intensive du baryum dans l'industrie, des quantités importantes de baryum ont été ajoutées dans l'environnement. Par conséquent, dans certains lieux, les concentrations de baryum dans l'air, l'eau et le sol peuvent être plus élevées que les concentrations que l'on trouve naturellement.

Mais aucune étude n'a été réalisée sur l'assimilation par les plantes du baryum atmosphérique malgré la faculté de celle-ci à absorber de nombreux polluants de l'air. Aucune donnée n'est disponible concernant les teneurs en baryum chez les animaux, mais la présence de baryum dans certains aliments et les œufs laisse penser que l'absorption animale existe [50,51].

### **Propriétés antibactériennes baryum**

En vue de sa toxicité, le baryum ne représente aucune activité antibactérienne sans être associé avec d'autres agents telle que l'argent ou le cuivre [52].

# **Chapitre II**

## **Partie expérimental**

## II.1. Préparation des échantillons par échange ionique de la zéolithe

### Matériels et produits :

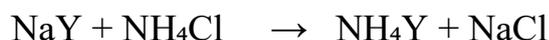
- La zéolithe NaY (CBV100) ( $\text{Na}_{52,87} \text{Al}_{52,87} \text{Si}_{139,13} \text{O}_{384}$ )(Zeolyst).
- Chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- $\text{AgNO}_3$ , (M : 169,87g/mole, P : 99,80%) Biochem chemopharma.
- $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  (M : 170,48g/mole) Fluka.
- $\text{BaCl}_2$ , (Sigma aldrich).
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , (M : 297,49g/mole) Sigma aldrich.
- Balance analytique
- Bêchers
- Tige en verre
- Creusés
- Four de type Elite Thermal Systems Limited
- Centrifugeuse
- Spectrophotomètre de flamme (Flame photometer 410 scherwood)

### II.1.1 Echange par voie solide

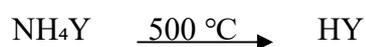
#### Mode opératoire

- ❖ On premier lieux on prépare la zéolithe protonée HY qui est plus facile à être échangé que la NaY ; pour cela on met 2,23g de chlorure d'ammonium en solution dans 1L d'eau dé ionisée, puis ce 1L on prend 500 ml à les quels on ajoute 10g de zéolithe NaY, cette solution est mise en agitation pendant deux heures à une vitesse moyenne et à température ambiante.

Après agitation on procède à une centrifugation où on récupère un précipité blanc qui est le  $\text{NH}_4\text{Y}$ .



La solution est récupérée et passé dans un spectrophotomètre de flamme pour évaluer le taux d'échange et le dépôt blanc est mis à sécher dans une étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24h puis calciner dans un four à  $500^\circ\text{C}$  pendant 4h à une vitesse de chauffage de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  pour éliminer le  $\text{NH}_3$  et obtenir la zéolithe désiré HY.



C'est avec la zéolithe HY ( $H_{52,87} Al_{57,87} Si_{139,13} O_{384}$ ) obtenue que l'on procède à l'échange avec les quatre cations choisis

- ❖ En second lieu on procède à l'échange cationique du  $H^+$  de HY par les sels de cations suivant :  $Ag^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ; pour un pourcentage d'échange de 100%.

On fait la pesée pour chaque masse correspondante de chaque cation pour 1g de zéolithe HY que l'on met dans différents béchers :

- Masse correspondantes pour l'échange :
  - $m_{AgNO_3} = 0,7795g$
  - $m_{BaCl_2} = 0,5604g$
  - $m_{CuCl_2} = 0,3911g$
  - $m_{Zn(NO_3)_2} = 0,3127g$

Pour différent cation on rajoute 1g de HY, on mélange bien avec une tige en verre pendant 15 à 20min pour que l'échange s'effectue correctement, puis on fait la calcination en mettant les mélanges dans différentes creusés au four pendant 4h à 500°C (avec la vitesse de chauffage de 2°C/min).



**Figure 8** : le four utilisé pour la calcination des échantillons.

On récupère les différentes zéolithes après la calcination : AgY, BaY, CuY, ZnY, pour les passés par différentes technique d'analyse choisis pour notre étude.

### II.1.2 Echange par voie liquide

#### Mode opératoire

On procède à un échange pour le même pourcentage que la voie solide.

- mélanger 1g de zéolithe NaY avec 100ml de chaque cation en solution de concentration équivalente :

$$[\text{AgNO}_3] = 0,004168 \text{ mol/l}$$

$$[\text{BaCl}_2] = [\text{CuCl}_2] = [\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 0,002084 \text{ mol/l}$$

- puis mettre le mélange sous agitation pendant deux heures dans un bain marie à 30°C avec une vitesse d'agitation de 135 tours/min.
- après deux heures, le mélange passe par une centrifugation pour récupérer le solide qui est la zéolithe échangé qui sera séché puis soumise à diverse analyses, et le surnageant qui sera dosé par le spectromètre de flamme.

## II.2 Analyse des échantillons

### II.2.1 analyse par diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X nous renseigne sur la structure cristalline et la cristallinité des matériaux. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Tel que :  $d_{hkl}$  (Å) : représente la distance interréticulaire d'un faisceau,

$2\theta$  (°) : représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés,

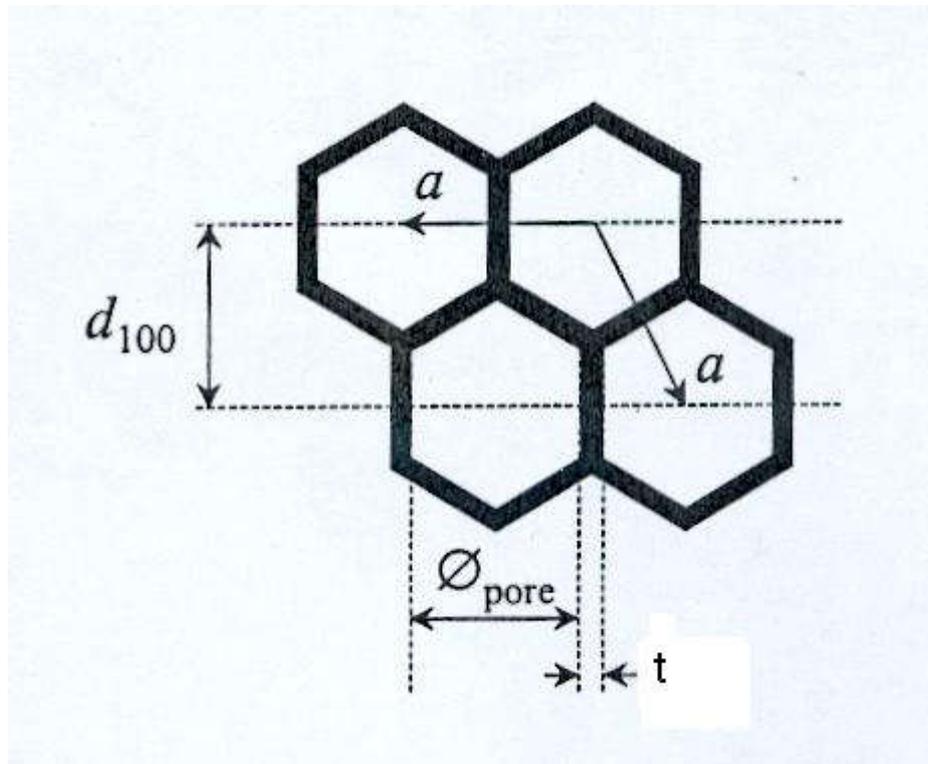
$\lambda$  : représente la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre (1,5406 Å),

$n$  : représente un nombre entier, l'ordre de diffraction de Bragg,

A un angle de diffraction  $\theta$  correspond un déplacement  $2\theta$  du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de  $2\theta$  permettant son identification en les comparants avec les diffractogrammes de composés de références.

Cette technique permet donc de déterminer les phases cristallisées des composés analysés, de calculer les paramètres de maille et la taille des cristaux.

Sur la base d'une maille hexagonale, le paramètre de maille  $a$  peut être rattaché à la distance interréticulaire  $d_{100}$  par la relation :  $a = 2d/\sqrt{3}$  (2) (figure 2) ;  $a$  est la somme du diamètre poreux et de l'épaisseur du mur. En soustrayant la taille des pores (déterminée par adsorption désorption d'azote) du paramètre de maille, il est aisé de calculer l'épaisseur des parois [7].



**Figure 9** : Relation entre le paramètre de maille ( $a$ ), le diamètre poreux ( $\varnothing_{\text{pore}}$ ) et l'épaisseur de mur ( $t$ ) pour une structure hexagonale.

La caractérisation des zéolithes par diffraction des rayons X nous permet de vérifier une éventuelle perte ou diminution de cristallinité survenant après échange, cette dernière est liée à la nature du cation introduit ainsi qu'aux conditions d'échange ionique.

### II.2.2 analyse par méthode BET

La méthode BET utilise une mesure de la physisorption d'un gaz pour déterminer une valeur de "l'aire surfacique" d'un échantillon. Les molécules du gaz peuvent pénétrer entre les particules et dans tous les pores, fissures et dans la texture de surface, pour obtenir une mesure de la surface microscopique de l'échantillon.

Très souvent, l'échantillon est en forme d'une poudre ou des granulés, et le résultat est cité en aire par unité de masse, ou aire massique, ou encore aire spécifique. Il est également possible de le calculer en aire par unité de volume, ou comme la surface absolu d'un objet.

Les analyses BET se font typiquement avec l'azote comme adsorbat, à 77 K, la température d'ébullition de l'azote liquide.

Pour cette méthode, la courbe isotherme d'adsorption est affichée comme le «taux d'adsorption»,  $n_{\text{adsorbé}}$  en abscisse contre la «Pression Relative»,  $P/P_0$ , où  $P$  est pression d'adsorption et  $P_0$  est la pression saturée à la température expérimentale [21].

L'instrument utilisé pour analyser les échantillons de zéolithe de notre étude est de type Micromeritics ASAP 2420 (Surface Area and Porosity Analyzer).

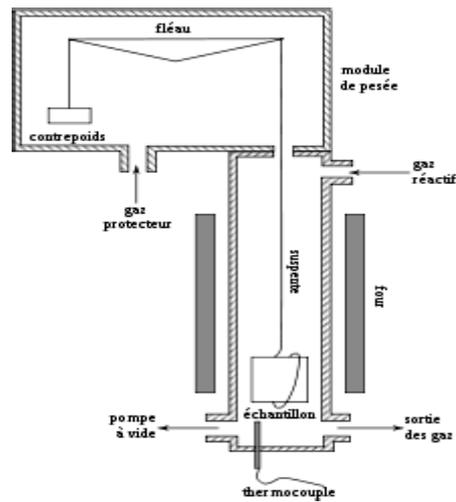


**Figure 10** : l'instrument utilisé pour l'analyse par méthode BET.

Une fois les isothermes d'adsorption et de désorption ( $V_{ads} = f(P/P_0)$ ) obtenues, les données de ces isothermes sont traitées pour extraire les informations désirées (volume poreux, surface spécifique et distribution poreuse).

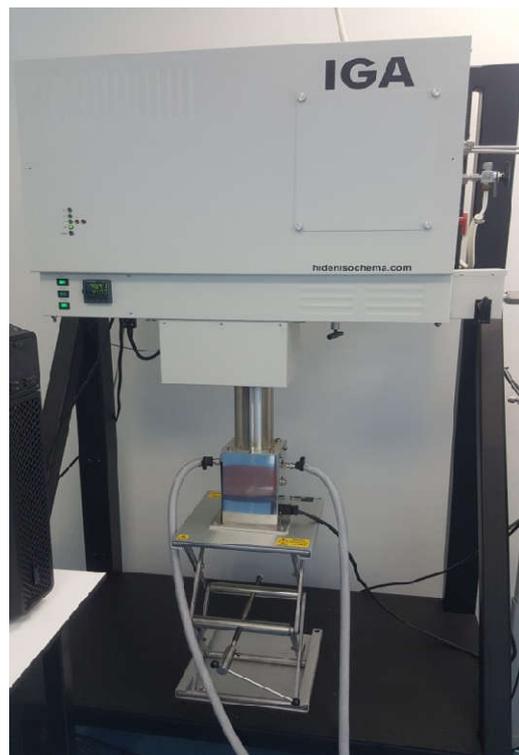
### II.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre l'évolution du poids d'un échantillon soumis à un programme de température (dynamique ou isotherme) et maintenu sous une atmosphère donnée (oxydante, inerte, hydratante...) [22].



**Figure 11:** Schéma de principe de l'Analyse thermogravimétrique (ATG)

Pour notre étude l'analyse thermogravimétrique s'est effectué avec l'appareil de type IGA (hidensochema).



**Figure 12 :** Appareil utilisais pour l'analyse thermogravimétrique (ATG).

#### II.2.4 Analyses antibactérienne

Dans cette partie on fait passer un test antibactérien pour les échantillons préparé précédemment par échange ionique pour les deux voies solides et liquides ; ce test se fait sur deux types de bactéries : la staphylococcus aureus ATCC : 25923 de gram positif et

l'Escherichia coli ATCC : 25922 qui est de gram négatif, en suivant un protocole et des conditions de travail bien défini.

#### **II.2.4.1 Condition de travail**

- nettoyage de la paillasse à l'alcool ou à l'eau de javel.
- travail dans un rayon de 30 cm autour de la flamme d'un bec bunsen ou 15cm autour d'un bec électrique (ou lampe à alcool).
- mains passées à l'alcool, port d'une blouse en coton.
- instruments et milieux stérilisés ouverts et utilisés autour de la flamme.
- ne mettre en contact que des matériels stérilisés entre eux et avec les cellules ; ne pas poser le matériel sur la paillasse ni toucher le col des tubes ou la partie du matériel qui sera en contact avec les bactéries, les milieux ou les solutions.
- pot avec javel pour récupérer les pipettes usagées.
- éviter les mouvements brusques, ne pas parler devant des boîtes ouvertes pour éviter la contamination des souches et des échantillons.

#### **II.2.4.2 Matériel et produits**

- Tubes à essai stériles
- Boîtes pétris stériles
- Pipettes de pasteur
- Disques antibiogrammes
- Des écouvillons
- Pince
- Autoclave
- Etuve réglable
- Bec bunsen
- Gélose Nutritive (GN)
- Gélose Muller – Hinton (MH)

#### **II.2.4.3 Préparation des échantillons de zéolithe pour l'analyse**

Pour procéder au test antibactérien, il faut préparer des solutions à partir des échantillons de poudre de zéolithe des deux échanges effectués précédemment liquide et solide. Pour cela :

- on pèse 100mg de chaque échantillon y compris l'échantillon non échangé qui est la zéolithe NaY pour une solution témoin, on les met dans un tube à essai contenant 1 ml de sérum physiologique, on agite bien.
- Puis on fait une stérilisation pour tous les tubes préparé à l'autoclave.

#### **II.2.4.4 Souches bactériennes et milieux de culture**

Les tests de l'activité antibactérienne ont été réalisés sur deux souches : E. coli et Staphylococcus aureus. Ces bactéries sont conservées et maintenues en vie par des repiquages continus sur des milieux de culture et incubé dans une étuve à 37°C pendant 24h.

Pour assurer la survie des bactéries et tester les échantillons préparés, deux milieux de culture ont été utilisés :

- La gélose nutritive (GN) pour les repiquages et la croissance des deux souches.
- La gélose Muller – Hinton (MH), utilisée pour les tests de sensibilité antibactériens.

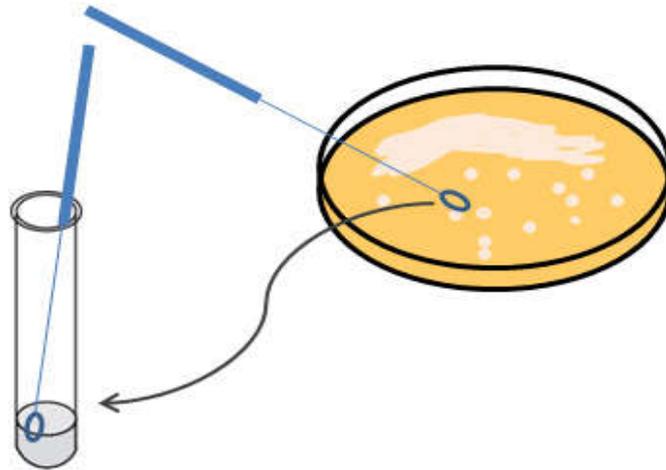
#### **II.2.4.5 Tests de l'activité antibactérienne**

L'évaluation de l'activité antibactérienne de cette étude passe par l'étape des disques, cette technique est identique à celle de l'antibiogramme, la seule différence c'est le remplacement des antibiotiques par les différents échantillons de zéolithe échangées.

#### **Préparation des suspensions**

Pour commencer faut préparer une suspension bactérienne pour les deux souches,

- A partir d'une culture pure des bactéries à tester, racler à l'aide d'une anse de platine ou d'une pipette pasteur scellée, quelques colonies bien isolées et parfaitement identiques.
- Puis décharger la l'anse ou la pipette pasteur dans 5 ml d'eau physiologique stérile et bien agiter pour avoir une solution trouble.

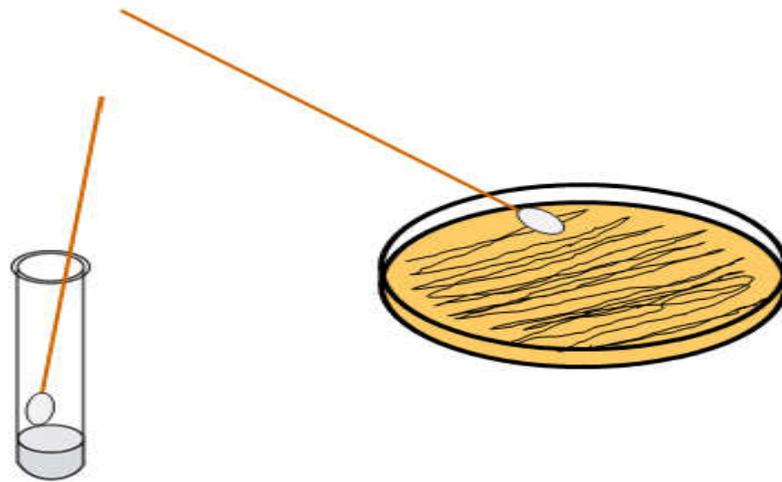


**Figure 13** : Schéma représentant la préparation des suspensions bactérienne.

### L'ensemencement

Le milieu de culture utilisé est Muller – Hinton, qui est le milieu le plus employé pour les tests de sensibilité aux agents antibactériens.

- Tremper un écouvillon stérile dans la suspension bactérienne (il évite la contamination du manipulateur et de la paillasse).
- l'essorer en le pressant fermement, en tournant sur la paroi interne du tube, afin de le décharger au maximum.
- Frotter l'écouvillon sur la totalité de la surface gélosée, sèche, de haut en bas, en stries serrées.
- Répéter l'opération quatre fois, en tournant la boîte de pétri de 45° à chaque fois, sans oublier de faire pivoter l'écouvillon sur lui-même.
- Finir l'ensemencement en passant l'écouvillon sur la périphérie de la gélose. Dans le cas de l'ensemencement de plusieurs boîtes de pétri il faut recharger l'écouvillon à chaque fois.

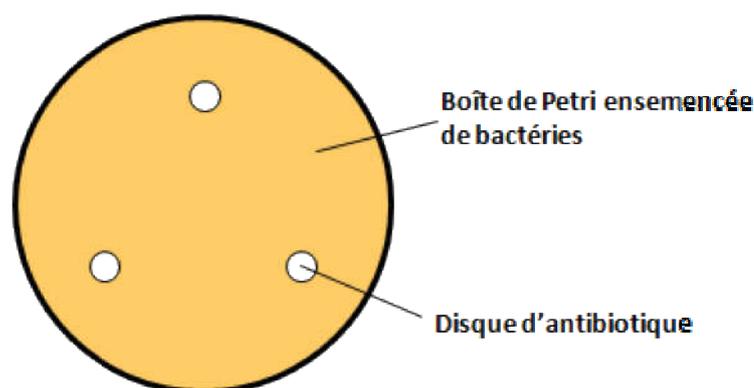


**Figure 14:** Schéma représentant la méthode d'ensemencement.

### Préparation des disques et leur disposition

Les disques sont mis dans un tube à essai (ou plus si nécessaire), et stérilisés à l'autoclave. Une fois les géloses Muller – Hinton sont ensemencées, on procède à l'imbibition des disques dans les solutions des échantillons déjà préparé puis les disposé sur la gélose a l'aide d'une pince stérile (flambée à l'alcool), et en appuyant légèrement dessus.

La disposition pour chaque disque se fait à 1 cm du bord de la boîte et de manier à avoir suffisamment d'espace entre le témoin et les autres disques pour qu'il n'y ait aucune interférence dans les résultats en prenant exemple sur le schéma ci-dessous :



**Figure 15:** Schéma représentant la disposition des disques antibiogramme.

A la fin du procédé, on incube les pétris pendant 24h à 37 °C dans une étuve, puis on fait la lecture des résultats.

### II.2.4.6 Lecture

La lecture se fait par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition autour de chaque disque à l'aide d'une règle en centimètre.

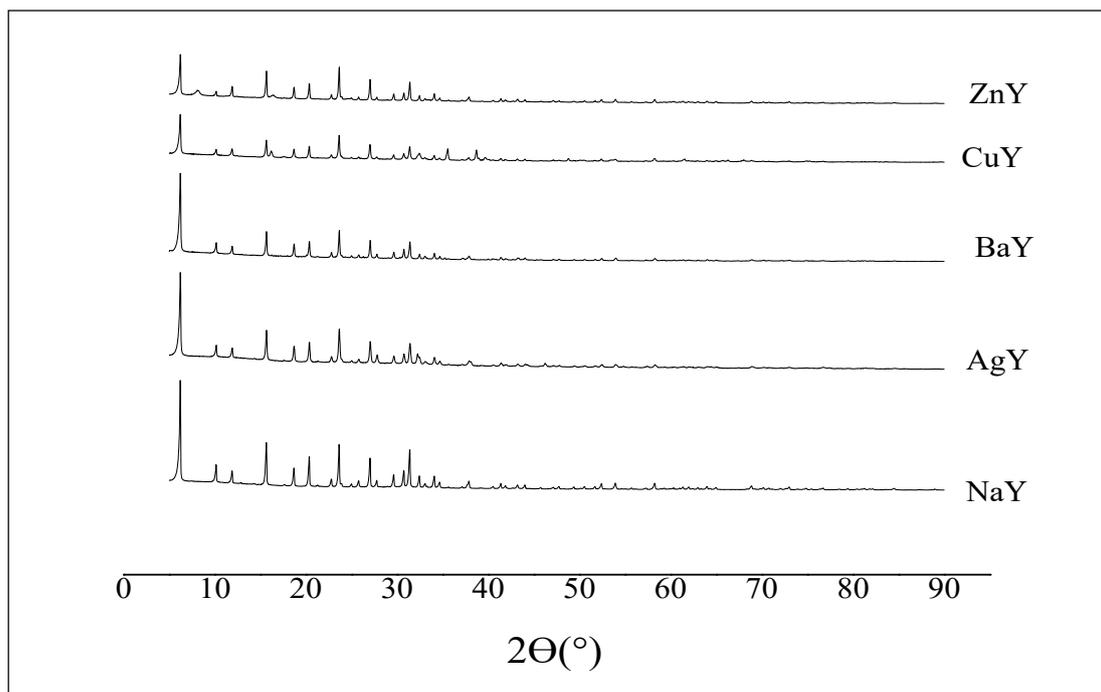
# **Chapitre III**

## Résultats et discussions

### III.1 Analyse par diffraction de rayon X (DRX)

#### III.1.1 Echange par voie solide

Les résultats de l'analyse DRX obtenus pour la zéolithe Y sodique non échangée et la Y échangée sont donnés par des diffractogrammes représenté dans la figure 16



**Figure 16 :** Diffractogrammes RX des zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY échangées par voie solide.

La comparaison des cinq diffractogrammes montre clairement que tous les pics de la zéolithe NaY de référence obtenus, sont présents sur les zéolithes échangées dans les mêmes positions.

En revanche, on observe pour les échantillons échangé CuY et ZnY une légère diminution des intensités de quelques pics. Ceci indique une légère chute de la cristallinité.

Les résultats du calcul de la cristallinité sont donnés par cette relation :

$$C\% = \frac{\sum H}{\sum H_0} \times 100$$

$\sum H$  : la somme des hauteurs des pics les plus intenses correspondant à la zéolithe Y échangée

$\sum H_0$  : la somme des hauteurs des pics les plus intenses correspondant à la zéolithe NaY (zéolithe de base).

sont donnés dans les tableaux qui regroupent les positions des pics les plus intenses, les plans correspondants, ainsi que les valeurs des distances inter-réticulaires (d).

**Tableau 1** : Identification des pics intenses de la zéolithe NaY.

zéolithes	NaY			
Pics caractéristiques	2 $\theta$ (°)	Intensité	d (Å)	(hkl) Plan
1	6,12	85391	14,40	(111)
2	15,57	26176	5,68	(331)
3	20,29	18844	4,37	(440)
4	23,49	25273	3,78	(533)
5	27,02	19742	3,29	(731)
6	31,41	24860	2,84	(555)
<b>Cristallinité (%)</b>	100			

**Tableau 2** : Identification des pics intenses des zéolithes AgY et BaY échangée par voie solide.

Zéolithes	AgY				BaY			
Pics caractéristiques	2 $\theta$ (°)	Intensité	d (Å)	(hkl) Plan	2 $\theta$ (°)	Intensité	d (Å)	(hkl) Plan
1	6,18	52995	14,24	(111)	6,18	47388	14,27	(111)
2	15,65	24356	5,65	(331)	15,61	14838	5,66	(331)
3	20,34	18025	4,36	(440)	20,33	10847	4,36	(440)
4	23,65	26411	3,75	(622)	23,60	15059	3,76	(533)
5	27,04	18686	3,29	(731)	27	13169	3,29	(642)
6	31,43	17138	2,84	(555)	31,35	11872	2,84	(555)
<b>Cristallinité (%)</b>	78,69				56,5			

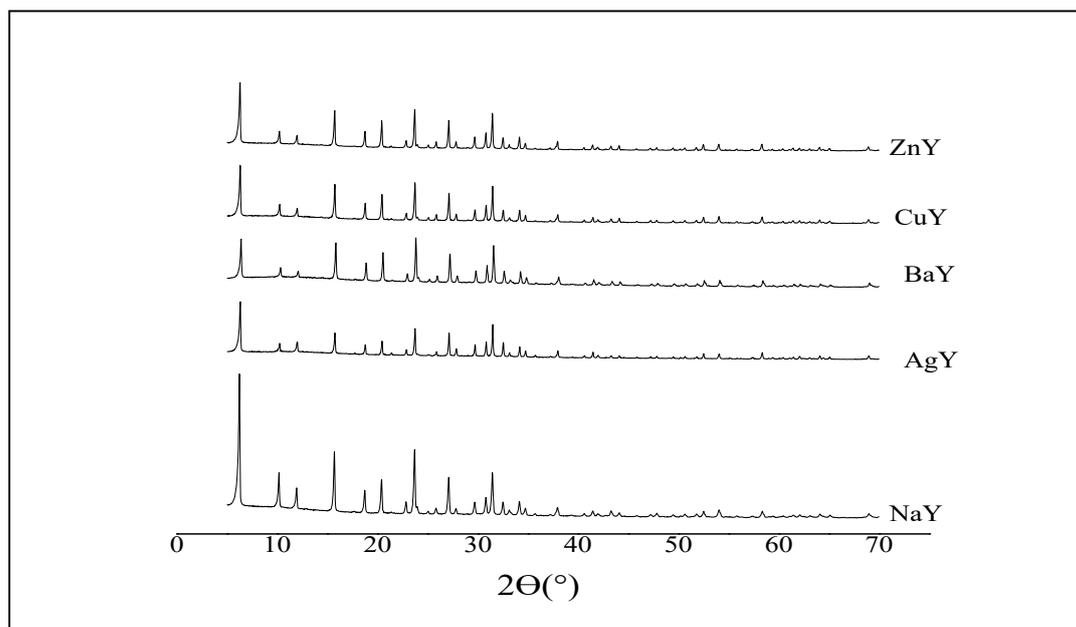
**Tableau 3** : Identification des pics intenses des zéolithes CuY et ZnY échangée par voie solide.

Zéolithes	CuY				ZnY			
	2 $\theta$ (°)	Intensité	d (Å)	(hkl) Plan	2 $\theta$ (°)	Intensité	d (Å)	(hkl) Plan
1	6,18	28667	14,27	(111)	6,18	29948	14,27	(111)
2	15,61	13742	5,66	(331)	15,61	18964	5,66	(331)
3	20,33	11307	4,36	(440)	20,33	11944	4,36	(440)
4	23,60	16635	3,76	(533)	23,60	17401	3,76	(533)
5	27,02	12717	3,29	(642)	27	13843	3,29	(642)
6	31,35	11397	2,85	(555)	31,35	13326	2,84	(555)
<b>Cristallinité (%)</b>	47,16				52,63			

On conclut que ces résultats indiquent que les ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  semblent bien dispersés dans le cadre zéolithique, alors que la structure est globalement maintenue après l'échange d'ions, et qu'aucune nouvelle phase ne s'est formée dans la structure zéolithique après échange.

### III.1.2 Echange par voie liquide

Les diffractogrammes de la figure 20 représentent les résultats de l'analyse DRX obtenus pour la zéolithe NaY et la Y échangée par voie liquide.



**Figure 17** : Diffractogrammes RX des zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY échangée par voie liquide.

L'échange par voie liquide donne les mêmes résultats que la voie solide. On retrouve les mêmes pics et une diminution de l'intensité comparé au diffractogrammes de référence de la zéolithe NaY, mais la structure dans sa globalité est maintenue et pas de présence d'une nouvelle phase.

Les tableaux suivants représentent les résultats du calcul de la cristallinité pour les zéolithes échangées.

**Tableau 4** : Identification des pics intenses des zéolithes AgY et BaY échangées par voie liquide.

Zéolithes	AgY				BaY			
	Pics caractéristiques	2 $\theta$ (°)	Intensité	d (Å)	(hkl) Plan	2 $\theta$ (°)	Intensité	d (Å)
1	6,26	8801	14,08	(111)	6,38	8690	13,83	(111)
2	15,71	4916	5,63	(331)	15,80	7578	5,60	(331)
3	20,41	2930	4,34	(440)	20,51	5919	4,32	(440)
4	23,77	5515	3,73	(533)	23,82	8921	3,73	(533)
5	27,08	4252	3,29	(642)	27,19	6079	3,27	(642)
6	31,48	6381	2,83	(555)	31,55	7576	2,83	(555)
<b>Cristallinité (%)</b>	70,9				96,84			

**Tableau 5** : Identification des pics intenses des zéolithes CuY et ZnY échangées par voie liquide.

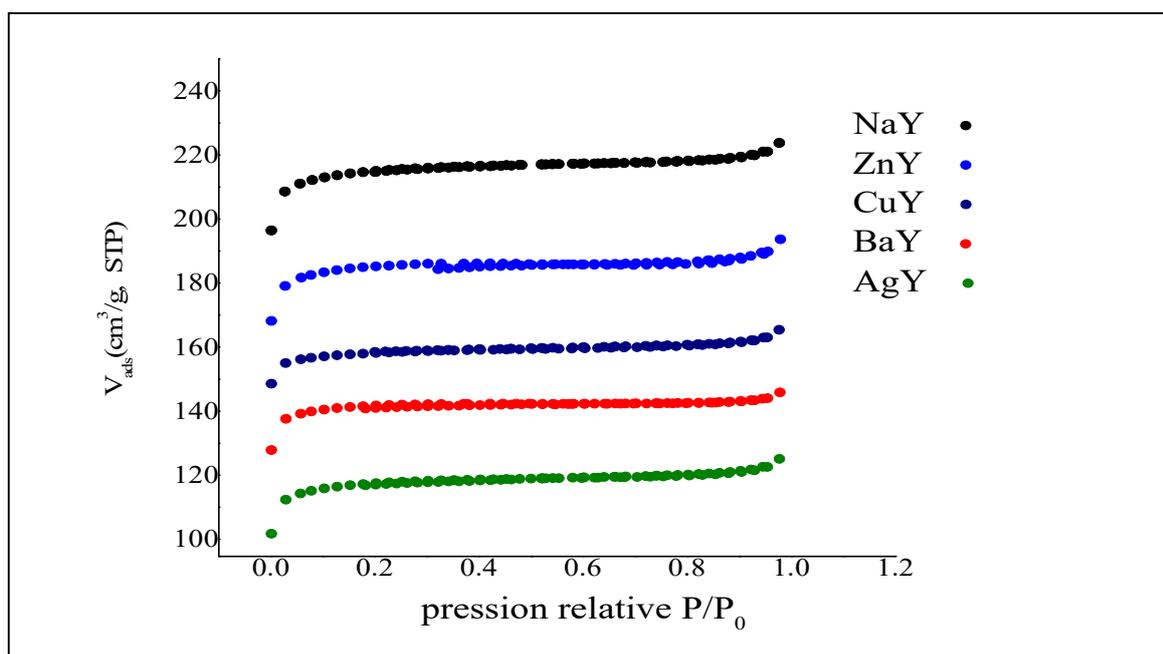
Zéolithes	CuY				ZnY			
	Pics caractéristiques	2 $\theta$ (°)	Intensité	d (Å)	(hkl) Plan	2 $\theta$ (°)	Intensité	d (Å)
1	6,32	15389	13,95	(111)	6,26	11827	14,08	(111)
2	15,74	5515	5,62	(331)	15,68	6210	5,64	(331)
3	20,45	7313	4,33	(440)	20,39	4613	4,35	(440)
4	23,70	9737	3,75	(533)	23,70	7299	3,75	(533)
5	27,13	6861	3,28	(642)	27,02	3099	3,29	(642)
6	31,49	8609	2,83	(555)	31,43	6797	2,84	(555)
<b>Cristallinité (%)</b>	97,58				98,27			

## III.2. Résultats de la méthode BET

### III.2.1. Echange par voie solide

#### III.2.1.1. Isothermes d'adsorption et de désorption

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sur la zéolithe NaY et les zéolithes échangées AgY, BaY, CuY et ZnY sont présentées sur la figure 18.



**Figure 18** : Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sur les zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY.

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote obtenues pour toutes les zéolithes sont de type I d'après la classification de l'IUPAC.

#### III.2.1.2 Détermination des surfaces spécifiques selon le modèle de BET

Le tracé de l'équation de BET sous sa forme linéaire  $1/V_{ads} * ((P_0/P)-1) = f(P/P_0)$ , dans le domaine de pression relative 0,05 à 0,35, nous permet d'accéder au volume nécessaire pour la formation de la monocouche  $V_m$ . Celui-ci est utilisé pour la détermination de la surface spécifique selon BET calculé par la relation :

$$S_{BET} = \frac{A \cdot N \cdot V_m}{22414}$$

Avec :  $A$  : aire moléculaire de l'adsorbat ( $16,2 \text{ \AA}^2$  dans le cas de l'azote),  
 $N$  : nombre d'Avogadro.

La figure 19 représente le tracé de l'équation de BET dans le cas de la zéolithe NaY

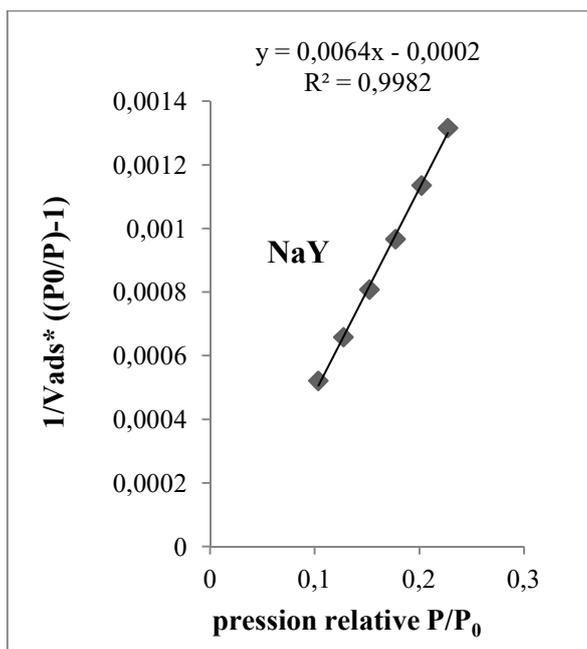


Figure 19 : modèle de BET pour la zéolithe NaY.

Les figures 20, 21, 22 et 23 représentent respectivement le tracé de l'équation de BET dans le cas des zéolites AgY, BaY, CuY et ZnY échangées.

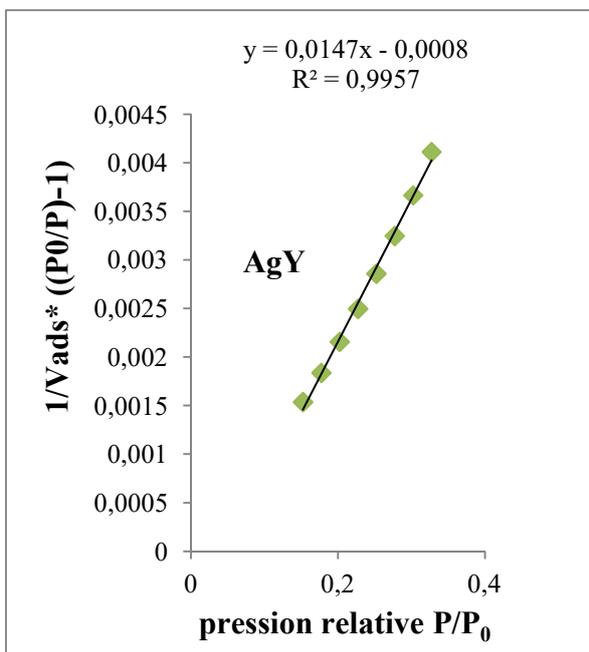


Figure 20 : Modèle de BET pour la zéolithe AgY échangée par voie solide.

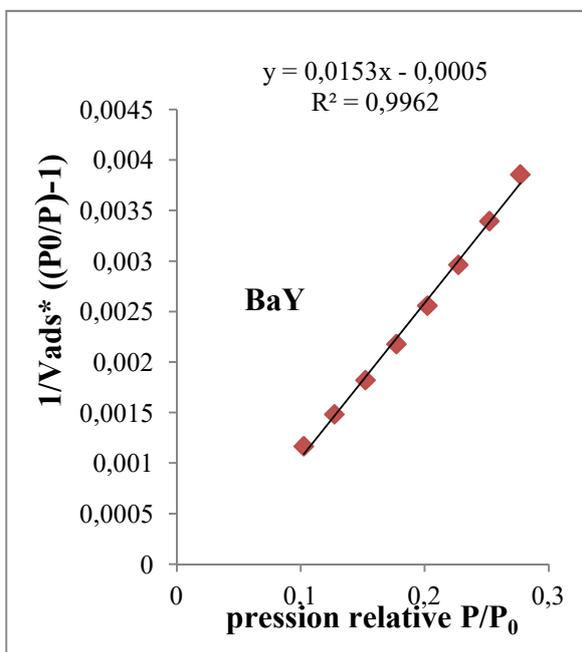
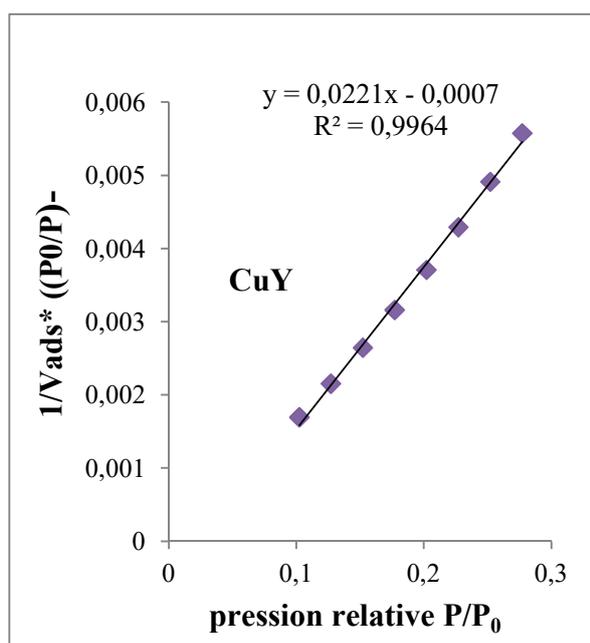
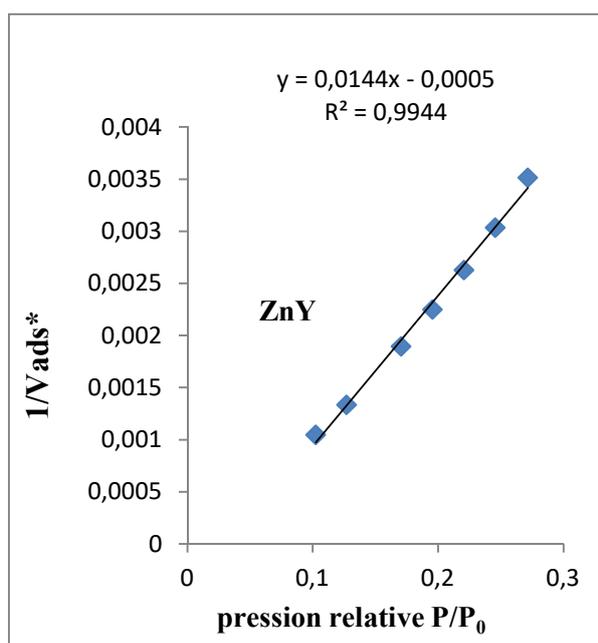


Figure 21 : Modèle de BET pour la zéolithe BaY échangée par voie solide.



**Figure 22 :** Modèle de BET pour la zéolithe CuY échangée par voie solide.



**Figure 23 :** Modèle de BET pour la zéolithe ZnY échangée par voie solide.

Le tableau 6 rassemble les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes ( $V_m$ ) obtenus pour les zéolithes NaY et les quatre autres zéolithes échangées avec les deux pourcentages suivant le modèles BET.

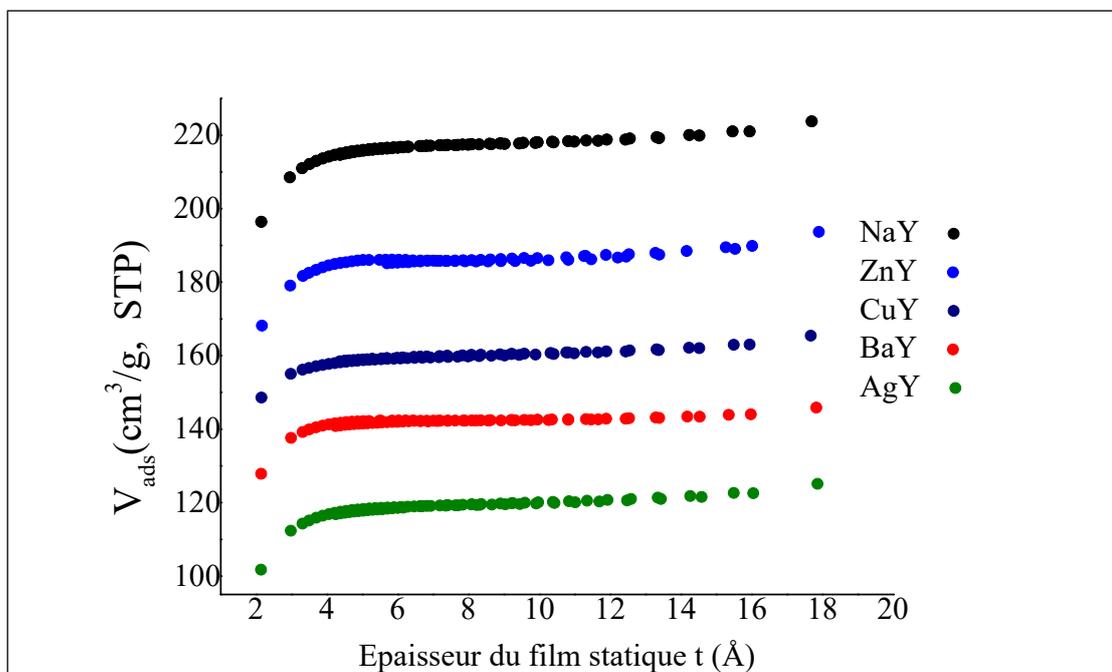
**Tableau 6 :** Valeurs des surfaces spécifiques obtenues selon le modèle BET de la voie solide.

Zéolithe	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g STP)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
NaY	161,290	702,128
AgY	71,942	313,179
BaY	67,567	294,135
CuY	46,728	203,240
ZnY	71,941	313,179

### II.2.1.3 Détermination des volumes microporeux par la méthode $t$ -plot

En traçant la courbe donnant le volume d'azote adsorbé dans les conditions standard de température et de pression (STP) en fonction de l'épaisseur statique du film «  $t$  » et en exploitant la deuxième région linéaire de cette courbe permet d'accéder à la valeur du volume microporeux (valeur de l'ordonnée à l'origine).

La figure 24 représente les isothermes d'adsorption des zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY, et ZnY par la méthode de  $t$ -plot.



**Figure 24** : Application de la méthode de  $t$ -plot aux zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY échangées par voie solide.

Les volumes mésoporeux sont donnés par la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux. Les volumes poreux totaux ont été déduits à partir des isothermes d'adsorption, ils correspondent au volume où la pression relative est maximale.

Les valeurs des volumes poreux obtenues pour chaque zéolithe sont reportées dans le tableau 7.

**Tableau 7** : Volumes poreux totaux, microporeux, mésoporeux des zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY de la voie solide.

Zéolithe	$V_{\text{total}}$ (cm <sup>3</sup> /g STP)	$V_{\text{microporeux}}$ (cm <sup>3</sup> /g STP)	$V_{\text{mésoporeux}}$ (cm <sup>3</sup> /g STP)
NaY	231,971	222,280	9,691
AgY	125,116	116,970	8,146
BaY	103,164	99,080	4,084
CuY	75,592	67,325	8,267
ZnY	108,904	105,730	3,174

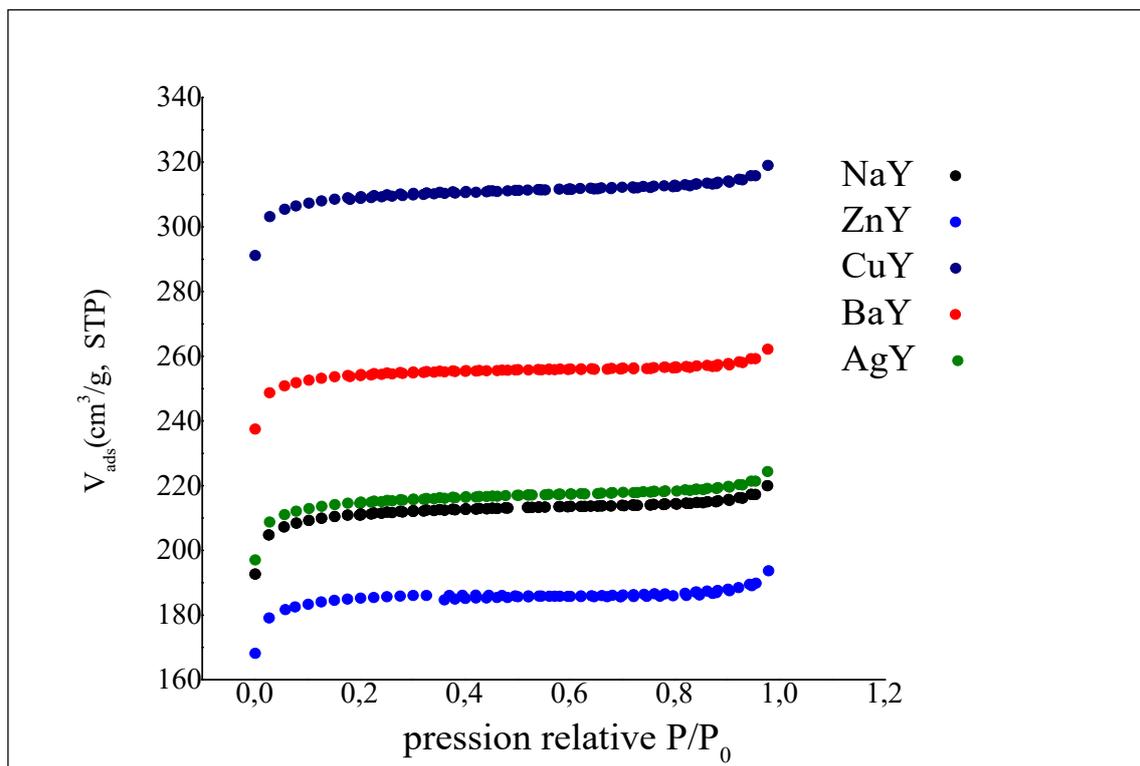
Après échange, il y'a eu une diminution du volume total et du volume microporeux ainsi que le volume mésoporeux.

### III.2.2. Echange par voie liquide

Les calculs et la détermination de surface spécifique et des différents volumes nécessaire pour l'étude effectuée sur les échantillons de zéolithe échangée par la voie liquide sont les mêmes que ceux effectuée sur les échantillons de la voie solide.

#### III.2.2.1. Isothermes d'adsorption et de désorption

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sur la zéolithe NaY et les zéolithes échangées AgY, BaY, CuY et ZnY sont présentées sur la figure 25



**Figure 25 :** Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sur les zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY, ZnY échangées par voie liquide.

Comme pour les résultats de la voie solide, Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote obtenu pour les cinq zéolithes sont de type I d'après la classification de l'IUPAC

#### III.2.2.2. Détermination des surfaces spécifiques selon le modèle de BET

La détermination de la surface spécifique passe par le tracé de l'équation de BET sous sa forme linéaire dans le même domaine de pression relative 0,05 à 0,35.

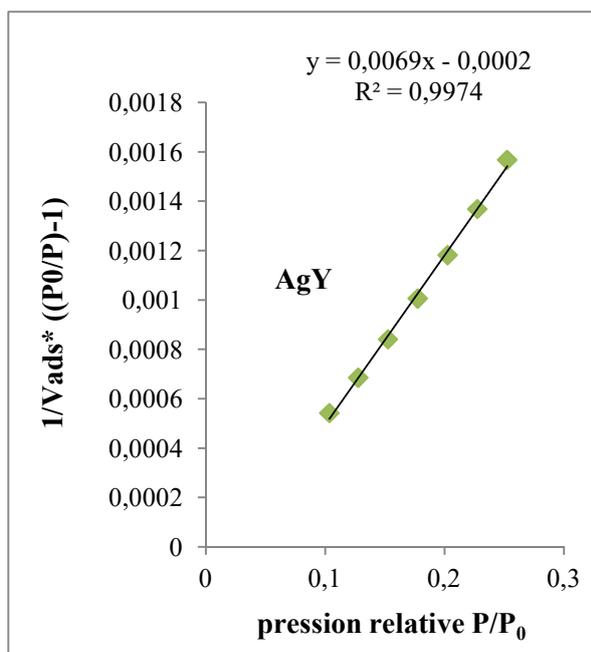


Figure 26 : Modèle de BET pour la zéolithe AgY échangée par voie liquide.

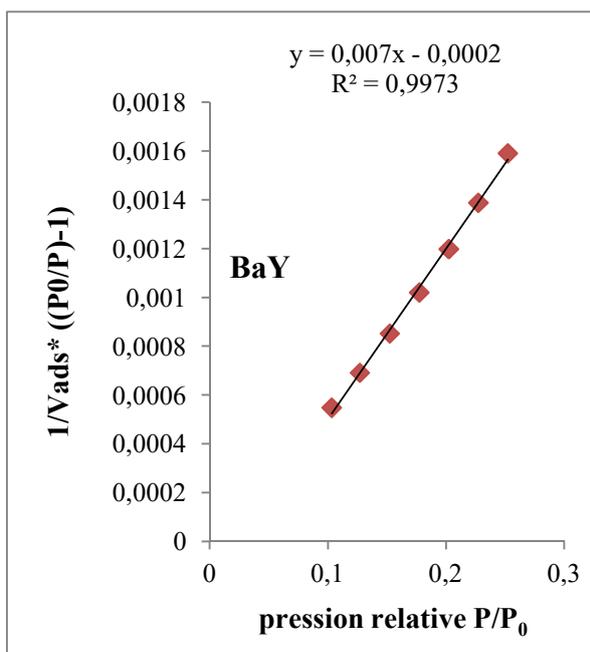


Figure 27 : Modèle de BET pour la zéolithe BaY échangée par voie liquide.

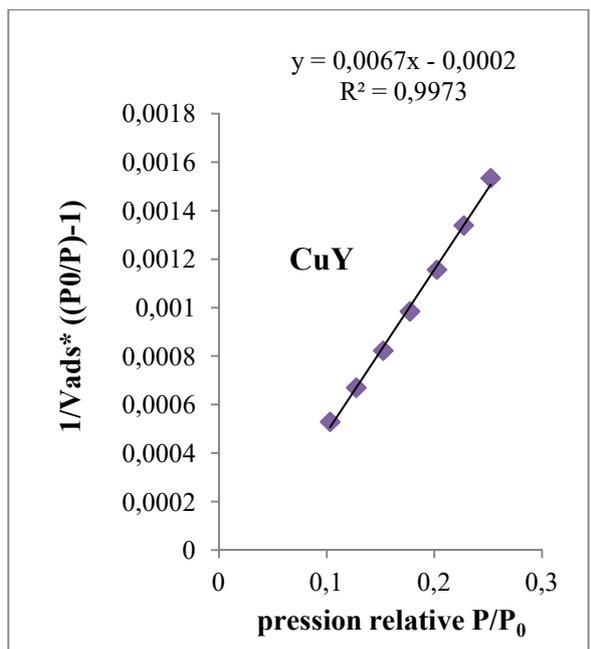


Figure 28 : Modèle de BET pour la zéolithe CuY échangée par voie liquide.

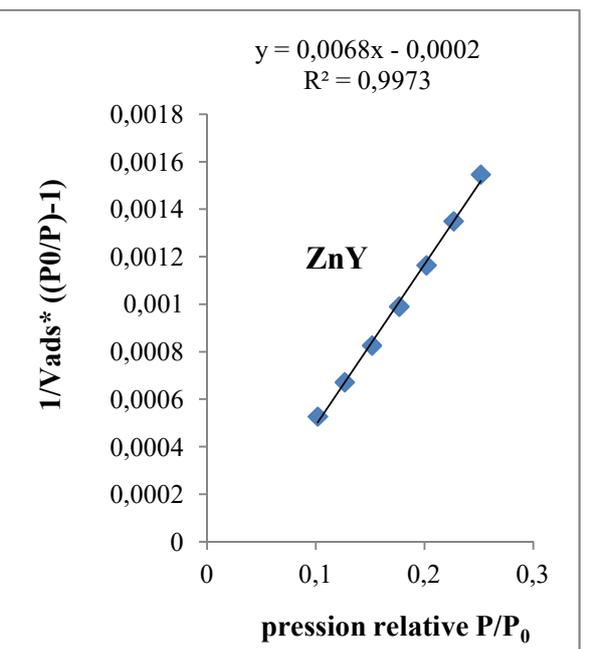


Figure 29 : Modèle de BET pour la zéolithe ZnY échangée par voie liquide.

Le tableau 8 rassemble les valeurs des surfaces spécifiques et des  $V_m$  obtenues pour les zéolithes NaY et les quatre autres zéolithes échangées suivant le modèle BET.

Tableau 8 : Valeurs des surfaces spécifiques obtenues selon le modèle BET de la voie liquide.

zéolithes	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g STP)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
AgY	149,253	649,731
BaY	147,058	640,176
CuY	153,846	669,722
ZnY	151,515	659,575
NaY	161,290	702,128

III.2.2.3. Détermination des volumes microporeux par la méthode *t*-plot

La figure 30 représente les isothermes d'adsorption des zéolithes NaY, NaY, BaY, CuY, et ZnY par la méthode de *t*-plot.

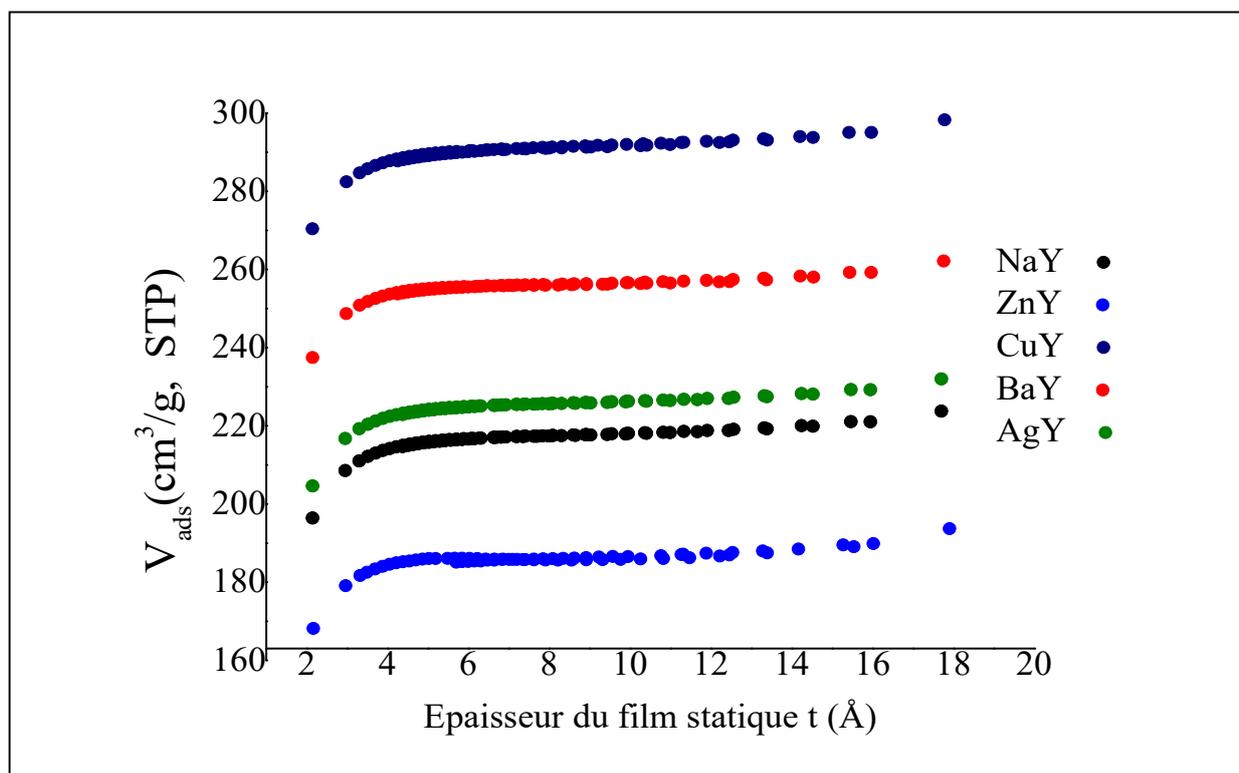


Figure 30 : Application de la méthode de *t*-plot aux zéolithes NaY, AgY, BaY, CuY et ZnY échangées par voie liquide

Les valeurs des volumes poreux obtenues pour chaque zéolithe sont reportées dans le tableau 9.

**Tableau 9 :** Volumes poreux totaux, microporeux, mésoporeux des zéolithes AgY, BaY, CuY et ZnY de la voie liquide.

Zéolithe	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g STP)	V <sub>microporeux</sub> (cm <sup>3</sup> /g STP)	V <sub>mésoporeux</sub> (cm <sup>3</sup> /g STP)
AgY	231,971	223,66	8,311
BaY	219,482	209,54	9,942
CuY	229,156	219,57	9,586
ZnY	225,975	218,45	7,525
NaY	231,971	222,280	9,691

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (-196°C) obtenues pour les toutes les zéolithes sont de type I(a) d'après la classification de l'IUPAC, avec une très faible condensation capillaire à pression de saturation.

Nous remarquons qu'après échange ionique, le volume adsorbé en azote a diminué légèrement par rapport au volume de NaY. Cette diminution pourrait être due à un léger rétrécissement du volume de la maille réduisant ainsi le volume poreux.

L'analyse de tous ces résultats montre que la texture des mélanges zéolitiques reste préservée.

### III.3 Analyse thermogravimétrique(ATG)

La thermobalance utilisée est de type IGA (hidensochema) d'une sensibilité de 10 à 8 g. L'échantillon est mis dans une nacelle porte-échantillon en verre et chauffé de la température ambiante jusqu'à 500°C avec une vitesse de 2°C/min. Les résultats de l'analyse ATG, incluant la variation de la masse ainsi que les dérivés de la thermogravimétrie (DTG).

#### III.3.1 Résultats de la voie solide

Les résultats obtenus pour les échantillons traités sont données sur les figures suivantes

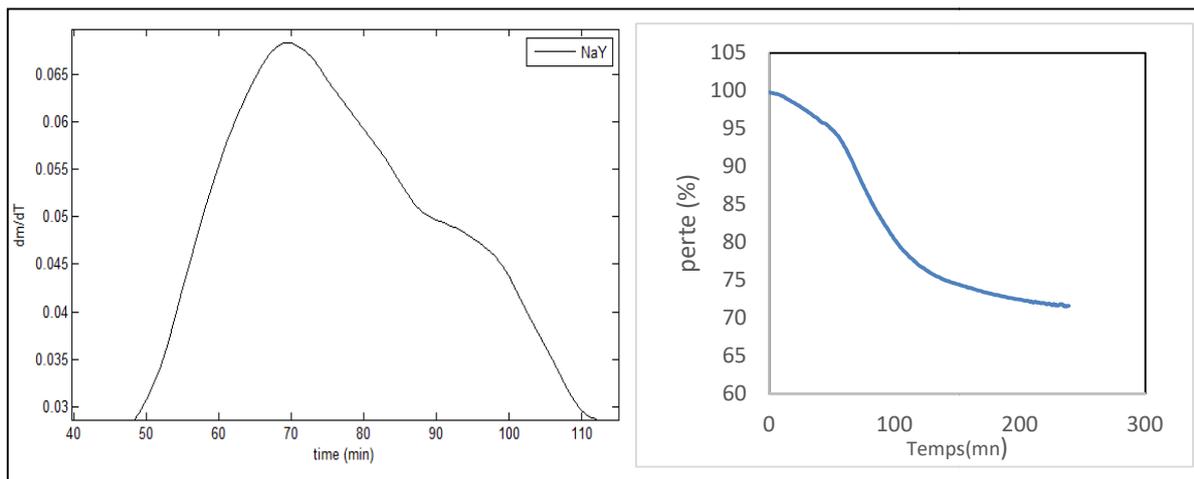


Figure 31 : Thermogrammes ATG/DTG de la zéolithe NaY.

Les courbes DTG permettent de mettre en valeur des sommets de pics de températures lors de la Thermodésorption de l'eau.

Tableau 10 : Résultats d'analyse thermogravimétrique obtenus pour les zéolithes NaY

Zéolithes	Taux de déshydratation(%)	T (°C) de déshydratation
NaY	28,5	140

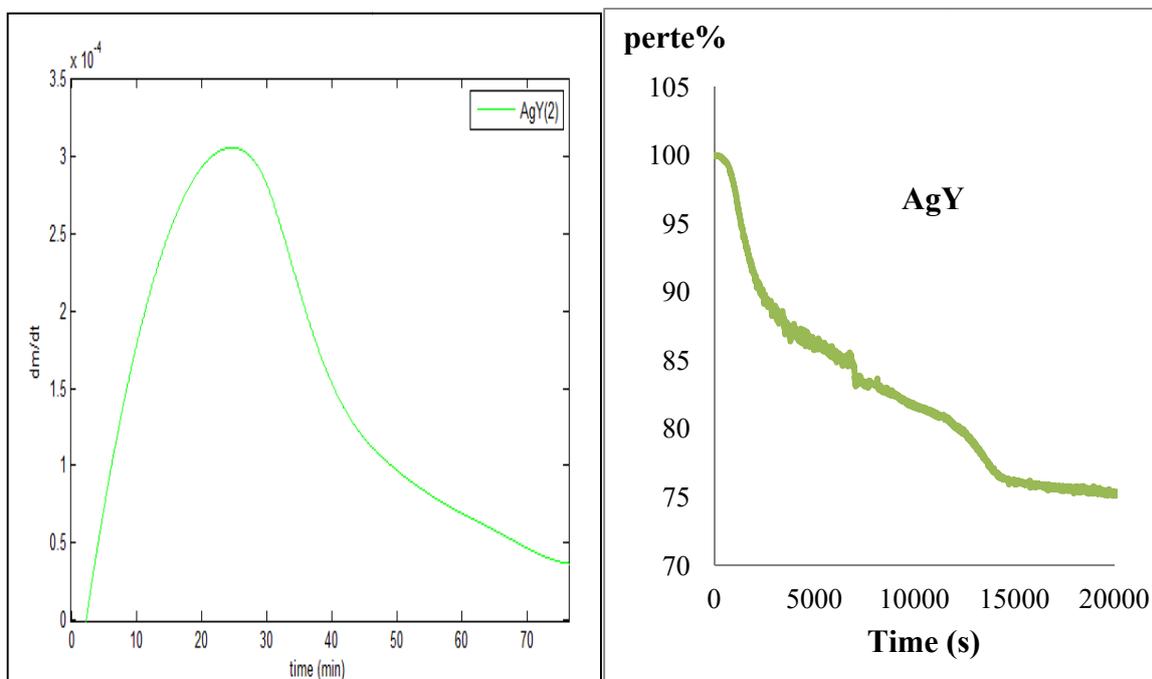
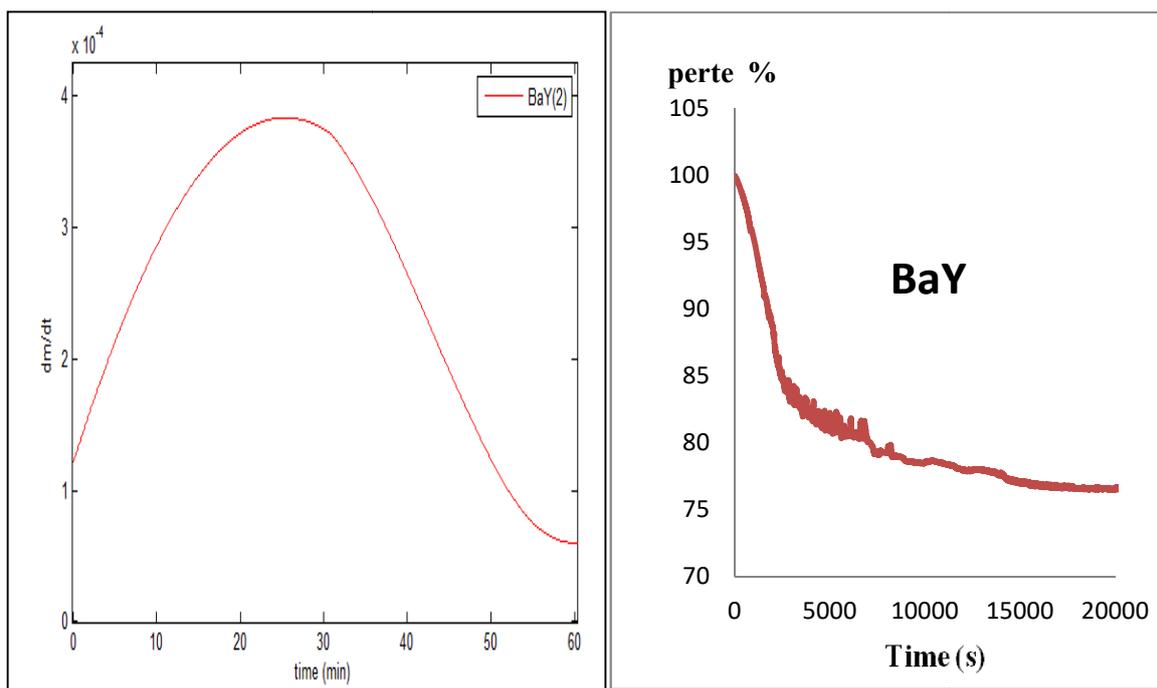
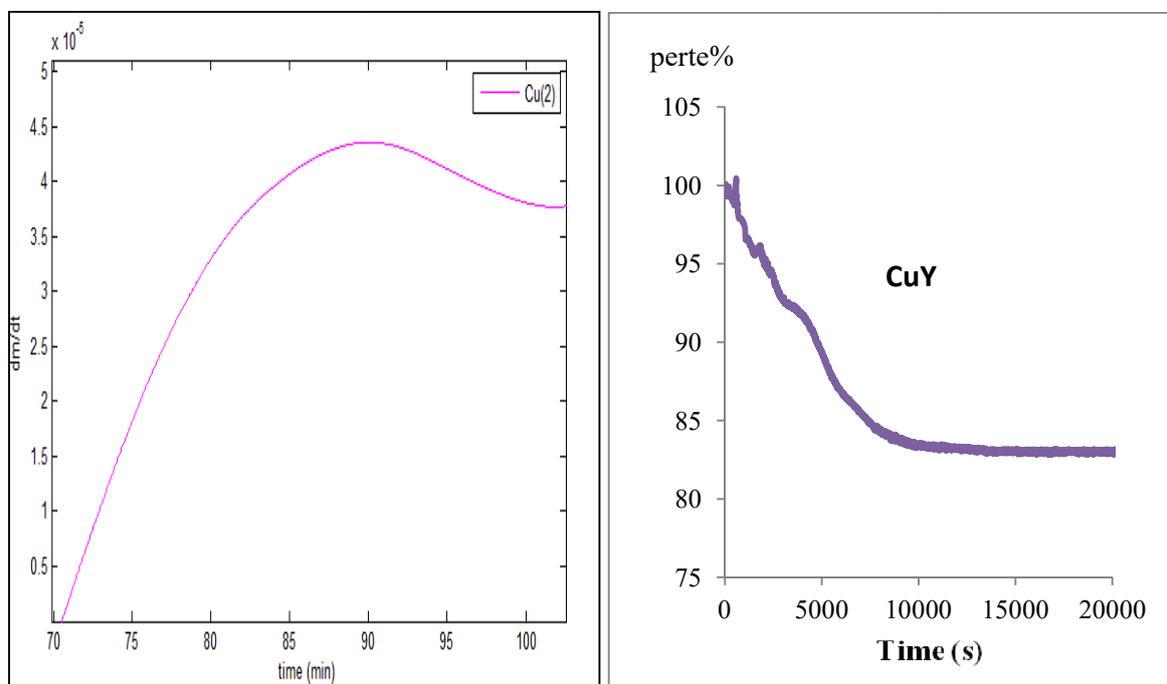


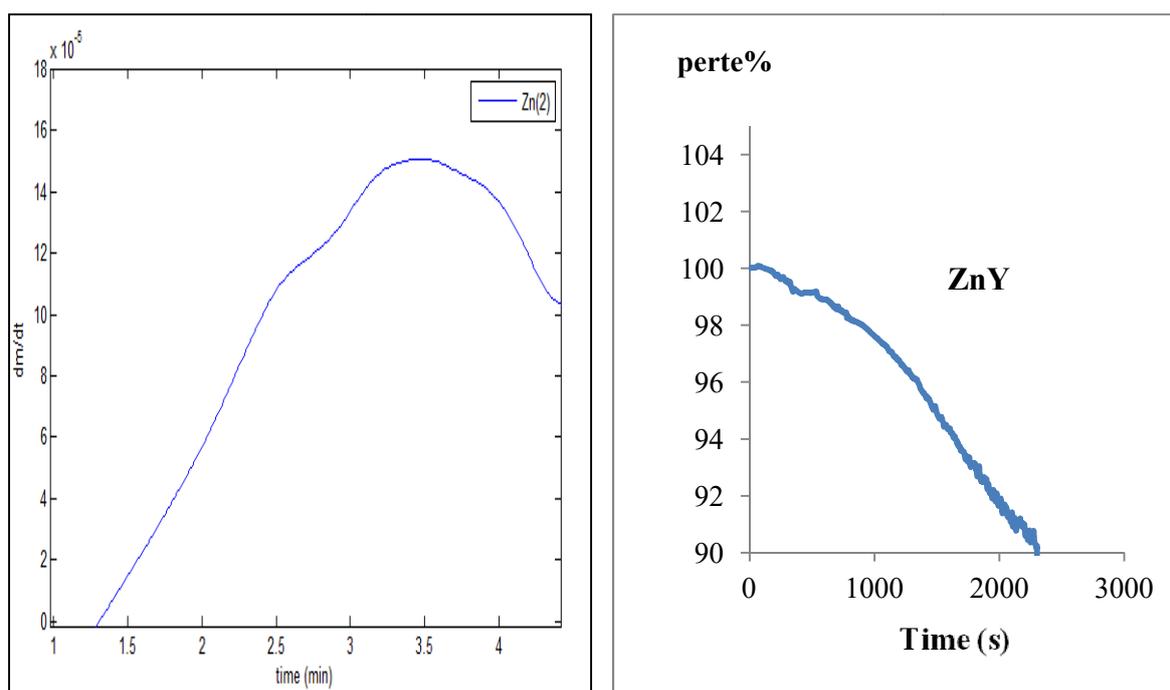
Figure 32 : Analyse thermogravimétrique et dérivée thermogravimétrique obtenues dans le cas de la zéolithe AgY échangées.



**Figure 33 :** Analyse thermogravimétrique et dérivée thermogravimétrique obtenues dans le cas de la zéolithe BaY échangées.



**Figure 34 :** Analyse thermogravimétrique et dérivée thermogravimétrique obtenues dans le cas de la zéolithe CuY échangées.



**Figure 35 :** Analyse thermogravimétrique et dérivée thermogravimétrique obtenues dans le cas de la zéolithe ZnY échangées.

**Tableau 11 :** Résultats d’analyse thermogravimétrique obtenus pour les zéolithes AgY, BaY, CuY et ZnY.

zéolithes	Taux de déshydratation (%)	T (°C) de déshydratation
AgY	25	65
BaY	24	80
CuY	18	250
ZnY	10	27,5

III.3.2 Résultats de la voie liquide

Les résultats obtenus pour les échantillons traités sont représentés dans les figures suivantes

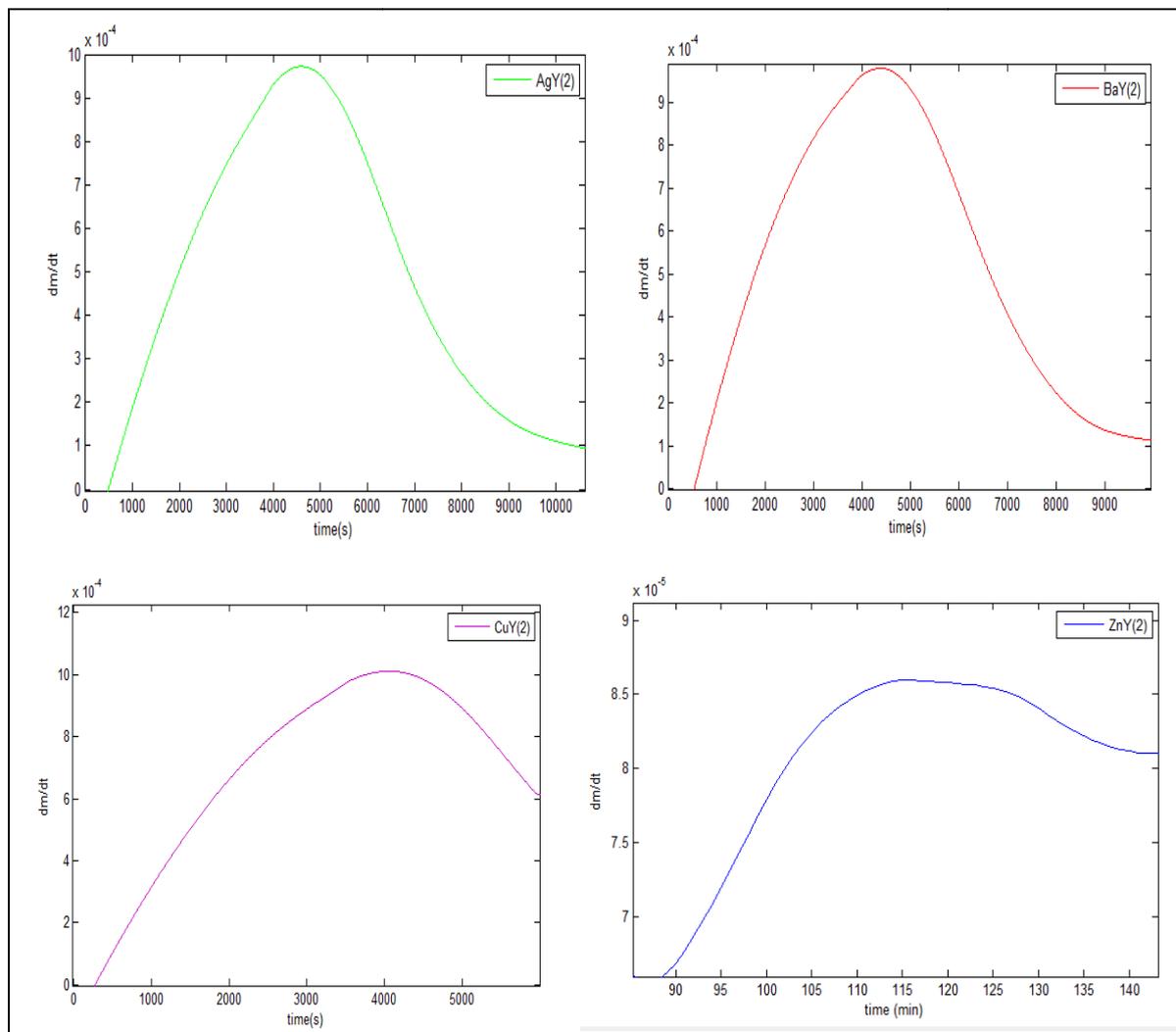


Figure 36 : Dérivée thermogravimétrique obtenues dans le cas de la zéolithe AgY, BaY, CuY et ZnY échangé.

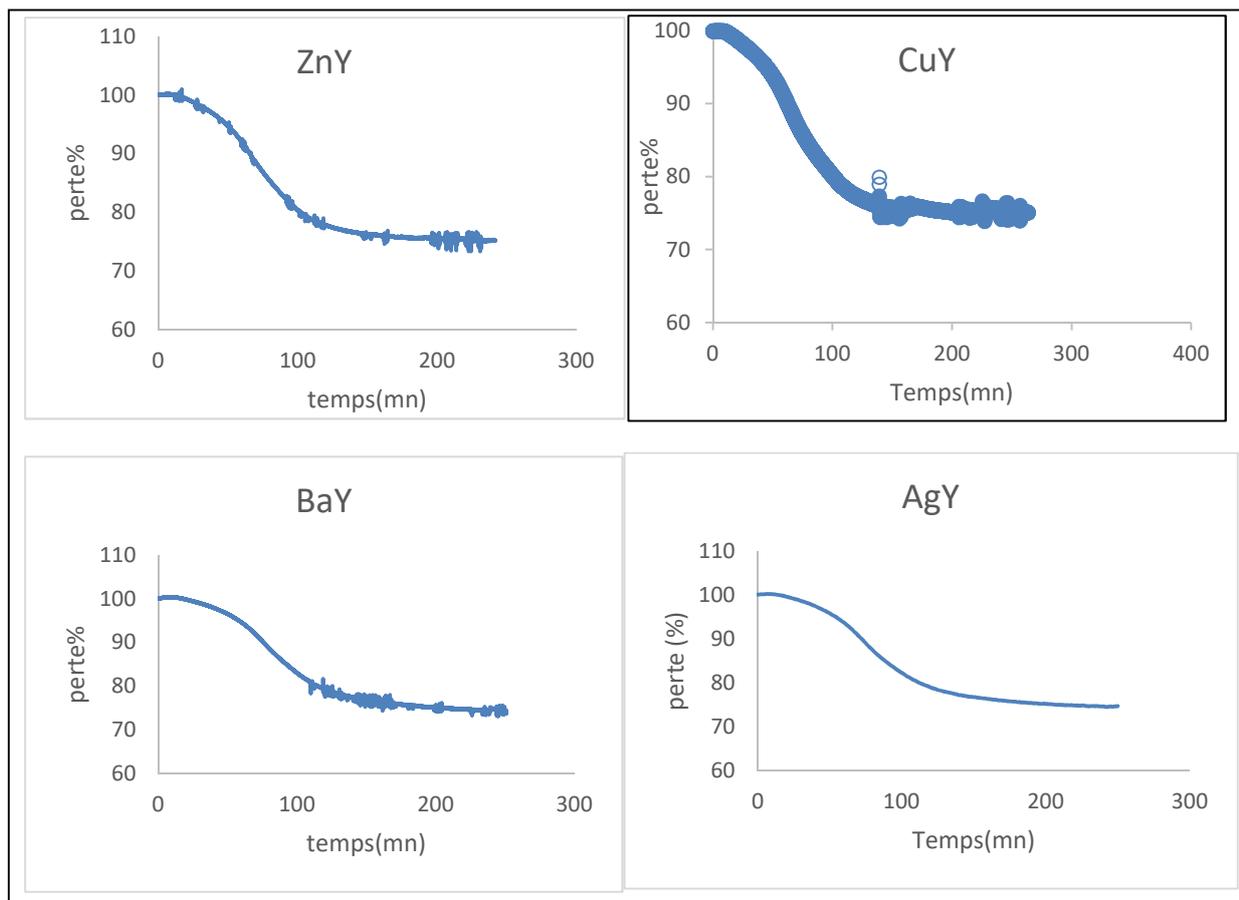


Figure 37 : Analyse thermogravimétrique des mélanges préparés par voie liquide

Tableau 12 : Résultats d’analyse thermogravimétrique obtenus pour les zéolites AgY, BaY, CuY et ZnY.

zéolites	Taux de déshydratation (%)	T (°C) de déshydratation
AgY	25,5	166
BaY	26	167
CuY	25	133
ZnY	25	224

D’après les résultats DTG obtenus, nous remarquons qu’il y a un seul pic caractéristique de la liaison eau-zéolithe, pour tous les échantillons, soit pour la NaY, ou bien pour les zéolites échangées avec les quatre cations par les deux voies ;liquide et solide. Les

faibles valeurs de température de déshydratations attribuées à l'eau faiblement liée et les valeurs de 130 à 224°C sont attribuées à l'eau localisée dans les cavités de la zéolithe.

Les courbes d'ATG des matériaux étudiés montrent une élimination rapide et continue avec des vitesses quasi identiques pour tous les échantillons. Les quantités désorbées sont de l'ordre de 25% pour la totalité des échantillons.

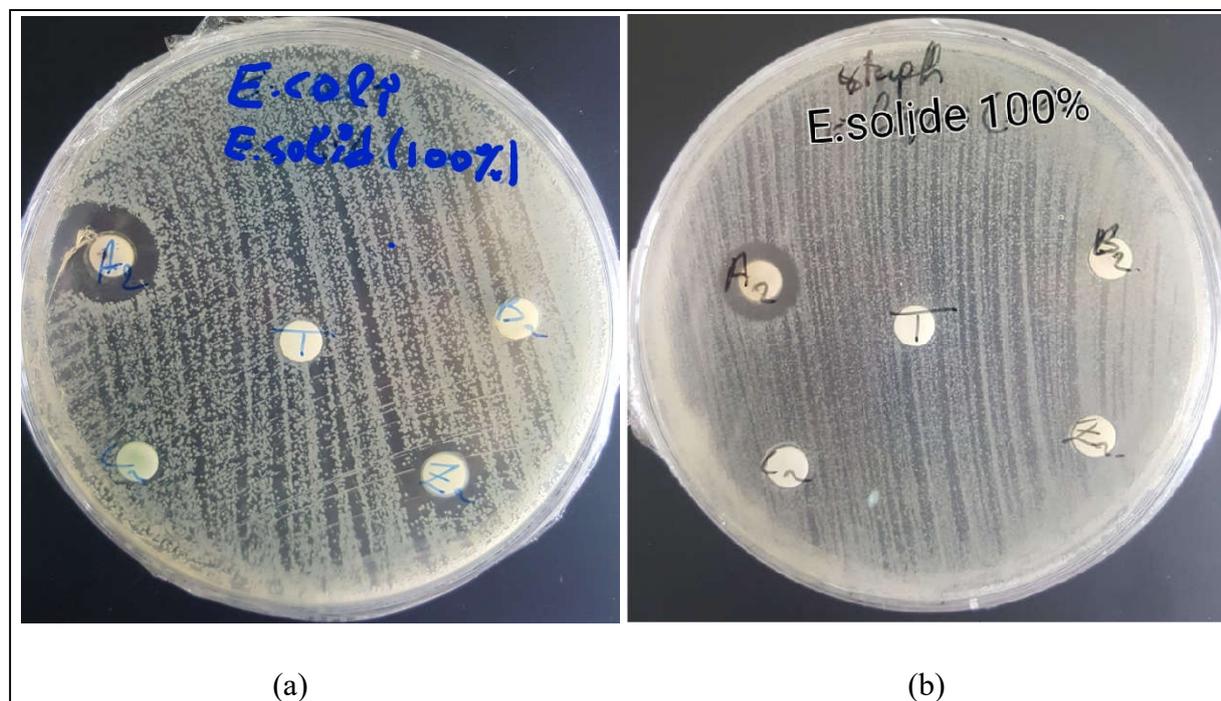
### III.4 Analyse bactérienne

Dans cette partie on compare les résultats des échantillons de l'échange ionique à 100% avec ceux des échantillons de taux de 50% d'échange préparé pour des études antérieures avec les mêmes méthodes de préparations pour les deux voies d'échange ionique solide et liquide.

Les résultats sont représentés avec les figures et les tableaux pour les différents échantillons de zéolithe échangé à différent pourcentage à 100% et 50% ainsi avec différente méthode d'échange solide et liquide.

#### III.4.1 Les échantillons de l'échange par voie solide

❖ les résultats des différentes zéolithes de l'échange par voie solide (E.solid) pour un même pourcentage :

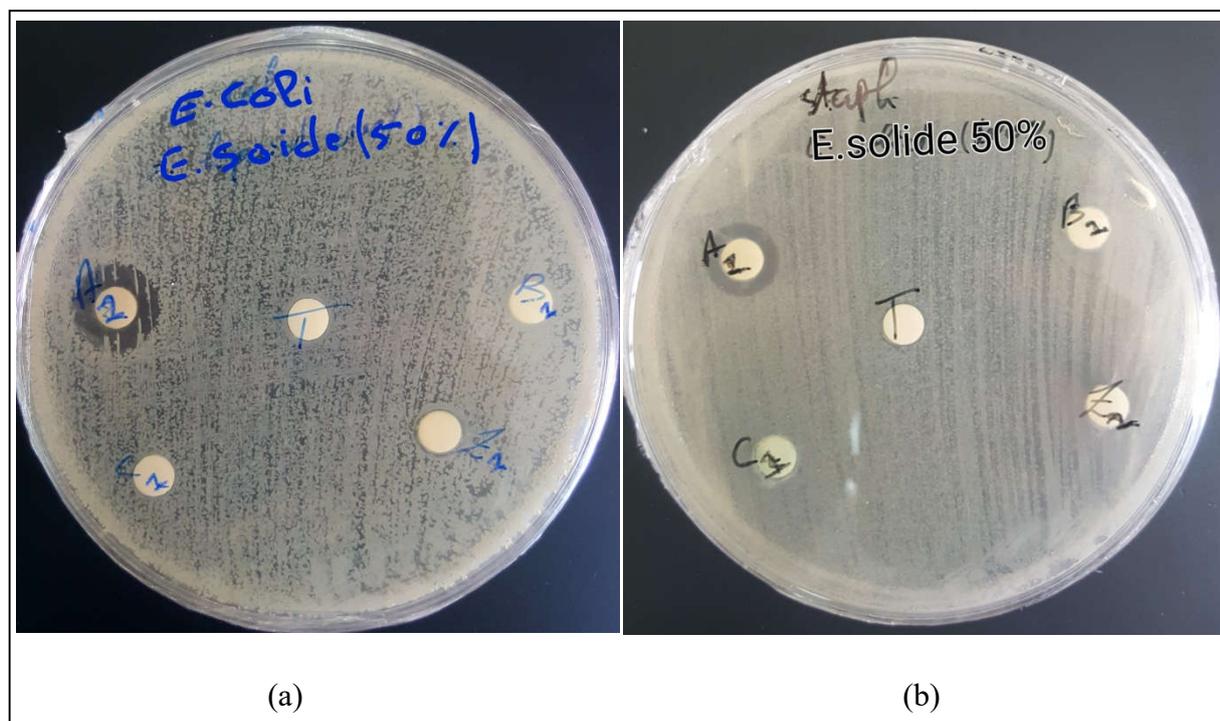


**Figure 38** : Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne des zéolithes AgY, BaY, CuY et ZnY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph).

$A_1 \Rightarrow AgY$ ,  $B_1 \Rightarrow BaY$ ,  $C_1 \Rightarrow CuY$ ,  $Z_1 \Rightarrow ZnY$  échange à 100% et  $T \Rightarrow NaY$ .

**Tableau 13:** Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes pour un échange par voie solide à 100%.

Les souches Les zéolithes	Escherichia coli (E.coli)	Staphylococcus (staph)
AgY (100%)	1,5 cm	1,2 cm
BaY (100%)	-	-
CuY (100%)	-	-
ZnY (100%)	1, 3 cm	-
NaY (témoin)	-	-



**Figure 39 :** Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne des zéolithes AgY, BaY, CuY et ZnY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph).

$A_1 \Rightarrow AgY$ ,  $B_1 \Rightarrow BaY$ ,  $C_1 \Rightarrow CuY$ ,  $Z_1 \Rightarrow ZnY$  échange à 50% et  $T \Rightarrow NaY$ .

**Tableau 14:** Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes pour un échange par voie solide à 50%.

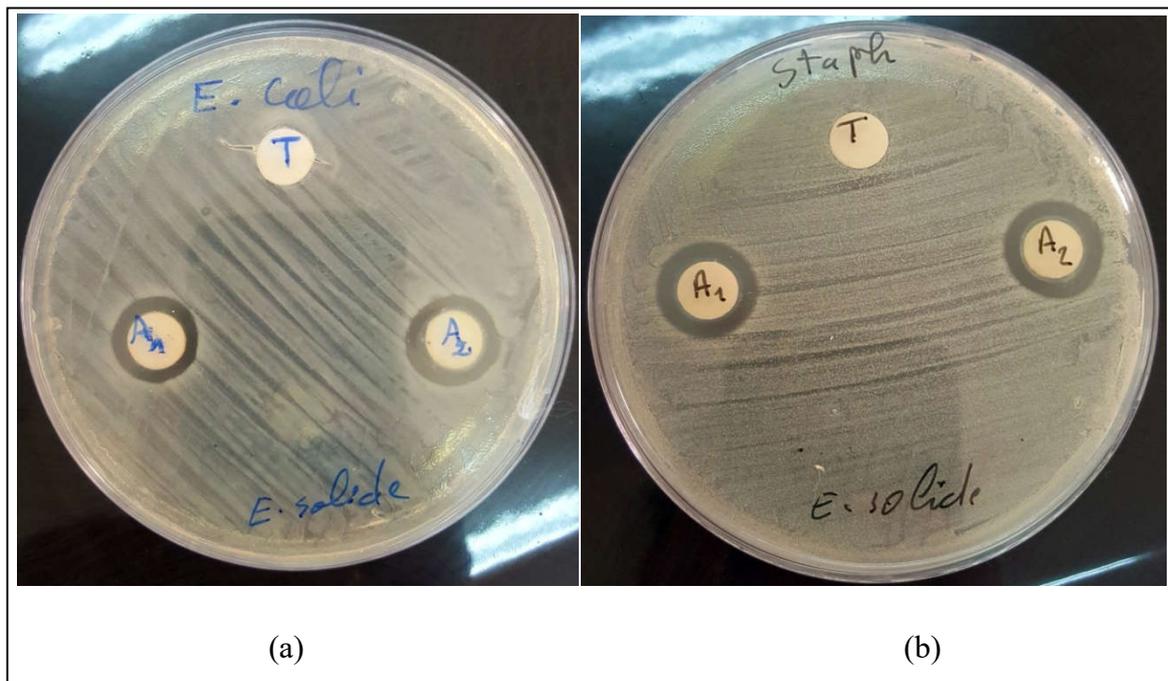
Les souches Les zéolithes	Escherichia coli (E.coli)	Staphylococcus (staph)
AgY (50%)	1,3 cm	1,0 cm
BaY (50%)	-	-
CuY (50%)	-	-
ZnY (50%)	-	-
NaY (témoin)	-	-

Les résultats obtenus avec ce test montrent que la zéolithe NaY de base qui représente le témoin ne montre aucun effet inhibitoire chez les deux souches bactériennes et pour les deux pourcentages d' échange.

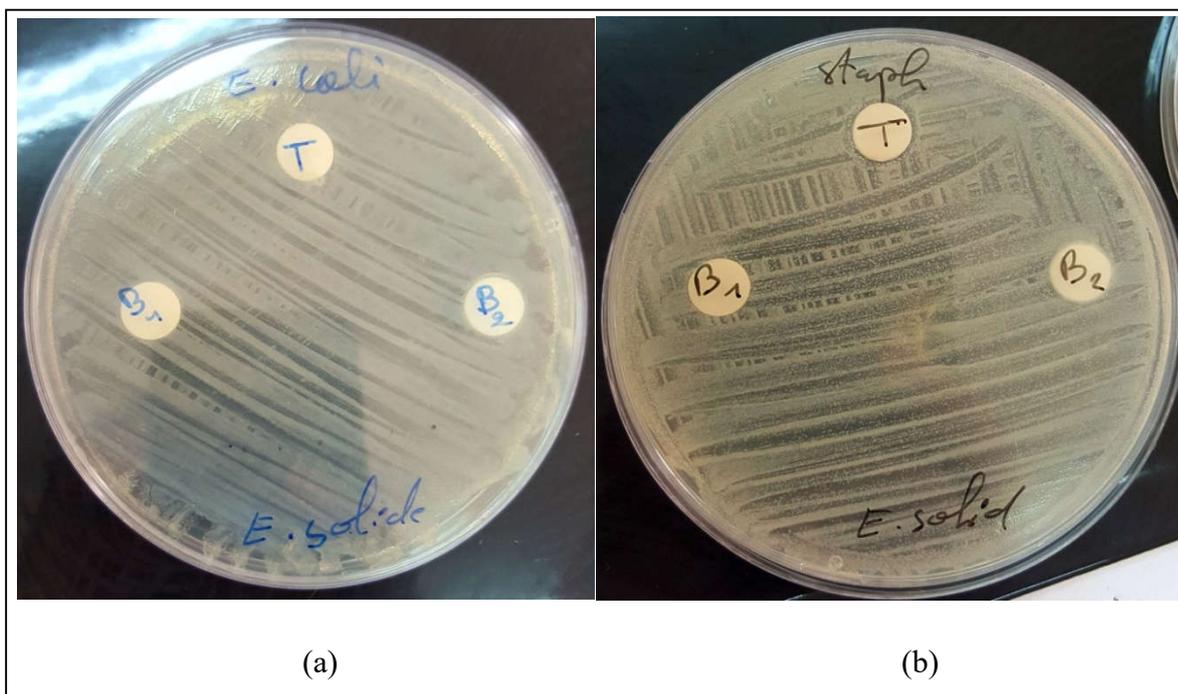
Les résultats démontrent aussi que la zéolithe échangée AgY forme une zone d' inhibition bien visible au tour du disque antibiogramme chez les deux bactéries et pour les deux pourcentages d' échange ionique contrairement à la zéolithe BaY et CuY qui ne présente aucun effet sur aucune des deux bactéries et pour aucun pourcentages.

Pour la zéolithe ZnY à 100% d' échange on remarque un effet inhibitoire chez la souche E.colie et aucun effet à 50%, et pas d' effet non plus sur la deuxième souche S.aureus pour les deux pourcentages.

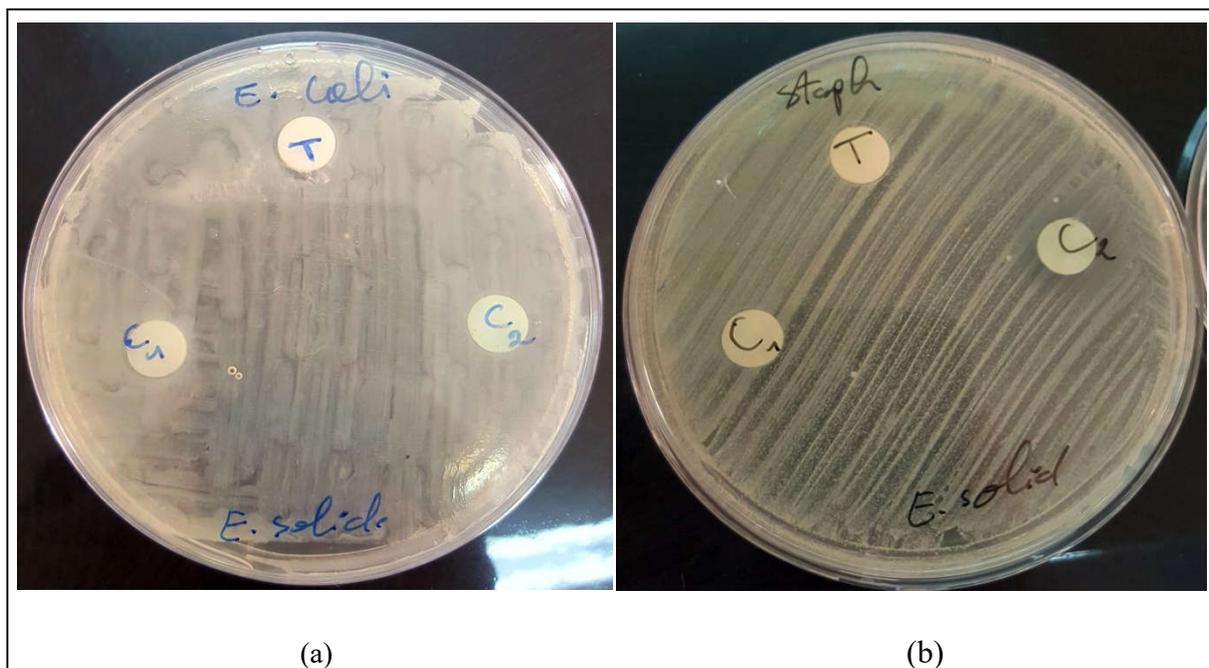
❖ Résultats de l'échange par voie solide (E.solid) pour une même zéolithe à deux pourcentages différent :



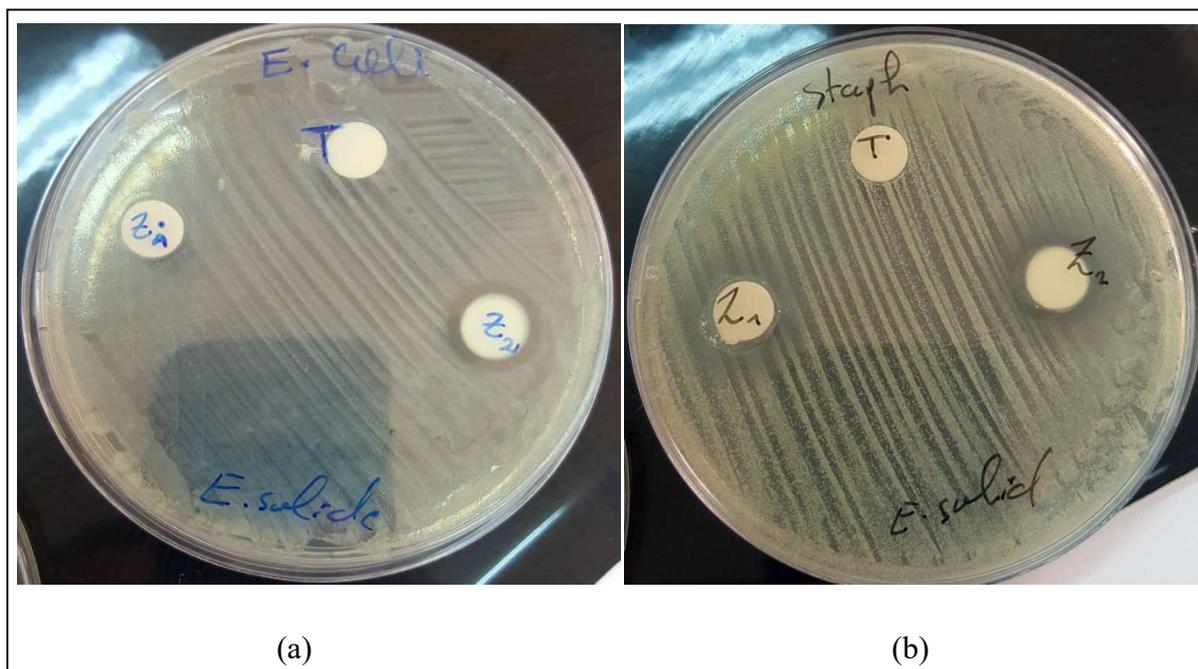
**Figure 40:** Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe AgY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) ;  
*A<sub>1</sub>*=> AgY échange à 50%, *A<sub>2</sub>*=> AgY échange à 100% et *T*=> NaY.



**Figure 41:** Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe BaY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) ;  
*B<sub>1</sub>*=> BaY échange à 50%, *B<sub>2</sub>*=> BaY échange à 100% et *T*=> NaY.



**Figure 42 :** Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe CuY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) ;  
 $C_1 \Rightarrow$  CuY échange à 50%,  $C_2 \Rightarrow$  CuY échange à 100% et  $T \Rightarrow$  NaY.



**Figure 43:** Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe ZnY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) ;  
 $Z_1 \Rightarrow$  ZnY échange à 50%,  $Z_2 \Rightarrow$  ZnY échange à 100% et  $T \Rightarrow$  NaY.

Sur cet essai les mêmes résultats sont remarqués que le précédent, l'apparition d'une zone d'inhibition avec la zéolithe AgY pour les deux pourcentages et chez les deux souches

bactériennes et l'absence de cet effet est remarqué avec la zéolithe témoin NaY ainsi avec BaY et CuY.

Pour la zéolithe ZnY le résultat est le même pour la souche bactérienne E.colie un effet inhibitoire à 100% et on remarque un changement chez la souche bactérienne S.aureus où une zone d'inhibition est visible pour les deux pourcentages.

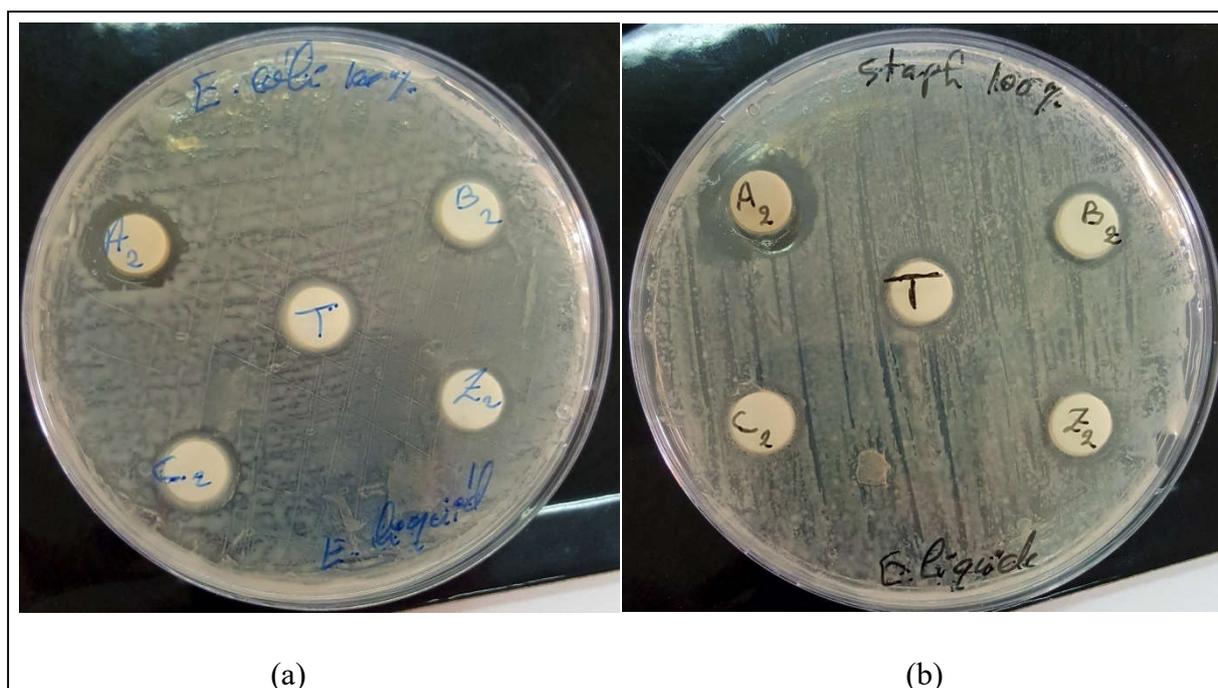
**Tableau 15:** Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes.

Les souches Les zéolithes	Escherichia coli (E.coli)	Staphylococcus (staph)
AgY (100%)	1,5 cm	1,6 cm
AgY (50%)	1,4 cm	1,5 cm
BaY (100%)	-	-
BaY (50%)	-	-
CuY (100%)	-	-
CuY (50%)	-	-
ZnY (100%)	1,4 cm	1,4 cm
ZnY (50%)	-	1 cm
NaY (témoin)	-	-

D'après les mesures des zones d'inhibitions présentées dans le tableau précédent, les diamètres d'inhibition sont légèrement différent pour les deux pourcentages et aussi pour les deux bactéries, en effet à 100% d'échange il est un peu plus important par rapport à 50% pour les zéolithes qui possèdent la capacité d'inhiber la croissance des deux bactéries.

### III.4.2 Les échantillons de l'échange par voie liquide

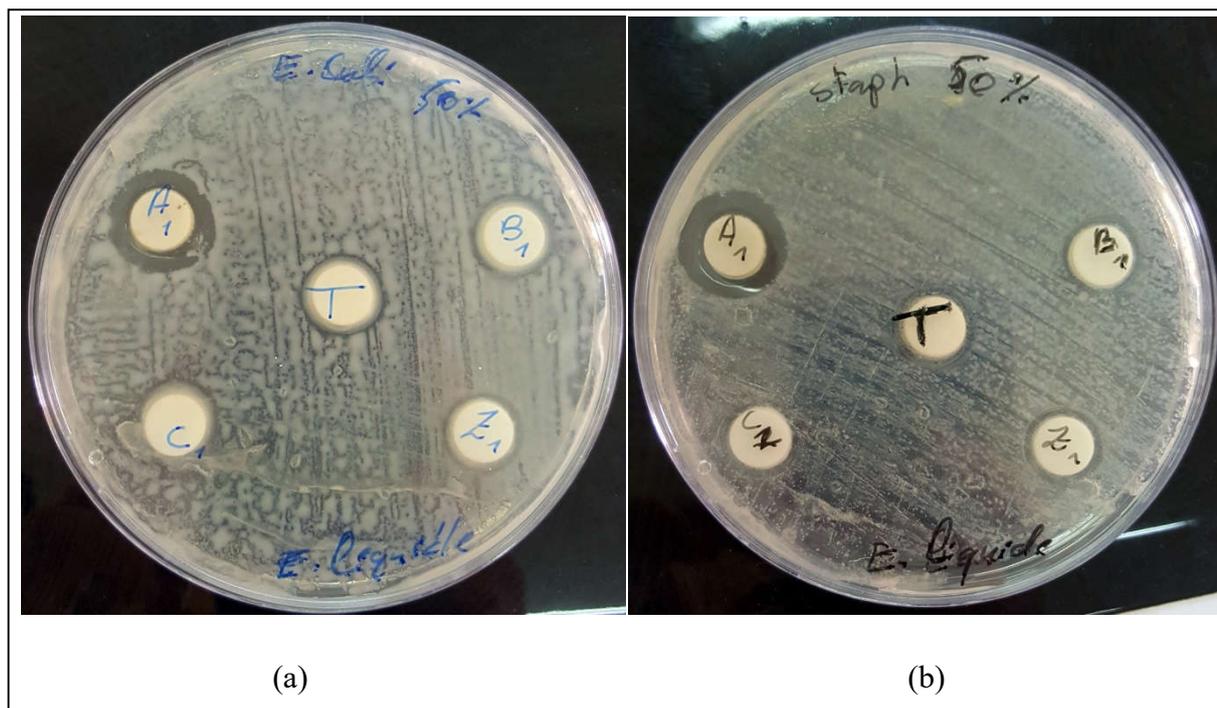
❖ Comparaison entre les différentes zéolithes de l'échange par voie liquide (E. liquide) pour un même pourcentage



**Figure 44:** Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne des zéolithes AgY, BaY, CuY et ZnY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) ;  
 $A_2 \Rightarrow AgY$ ,  $B_2 \Rightarrow BaY$ ,  $C_2 \Rightarrow CuY$ ,  $Z_2 \Rightarrow ZnY$  échange à 100%.

**Tableau 16:** Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes pour un échange par voie liquide à 100%.

Les souches / Les zéolithes	Escherichia coli (E.coli)	Staphylococcus (staph)
AgY (100%)	1,4 cm	1,7 cm
BaY (100%)	1,3 cm	1,3 cm
CuY (100%)	1,3 cm	-
ZnY (100%)	1,2 cm	1,2 cm
NaY (témoin)	1,2 cm	1 cm



**Figure 45:** Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne des zéolithes AgY, BaY, CuY et ZnY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) ;  $A_1 \Rightarrow AgY, B_1 \Rightarrow BaY, C_1 = CuY, Z_1 \Rightarrow ZnY$  échange à 50%.

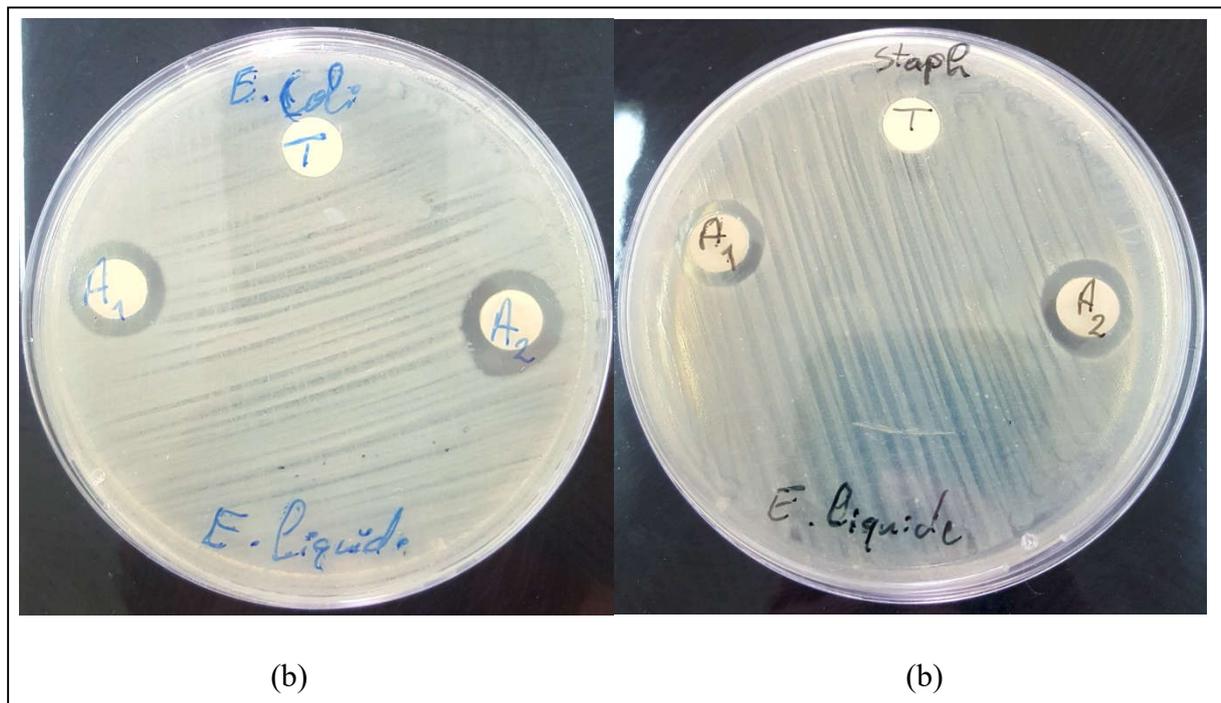
**Tableau 17:** Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes pour un échange par voie liquide à 50%.

Les souches / Les zéolithes	Escherichia coli (E.coli)	Staphylococcus (staph)
AgY (50%)	1,6 cm	1,6 cm
BaY (50%)	1,2 cm	1,2 cm
CuY (50%)	1,2 cm	-
ZnY (50%)	1,2 cm	1,2 cm
NaY (témoin)	1 cm	1 cm

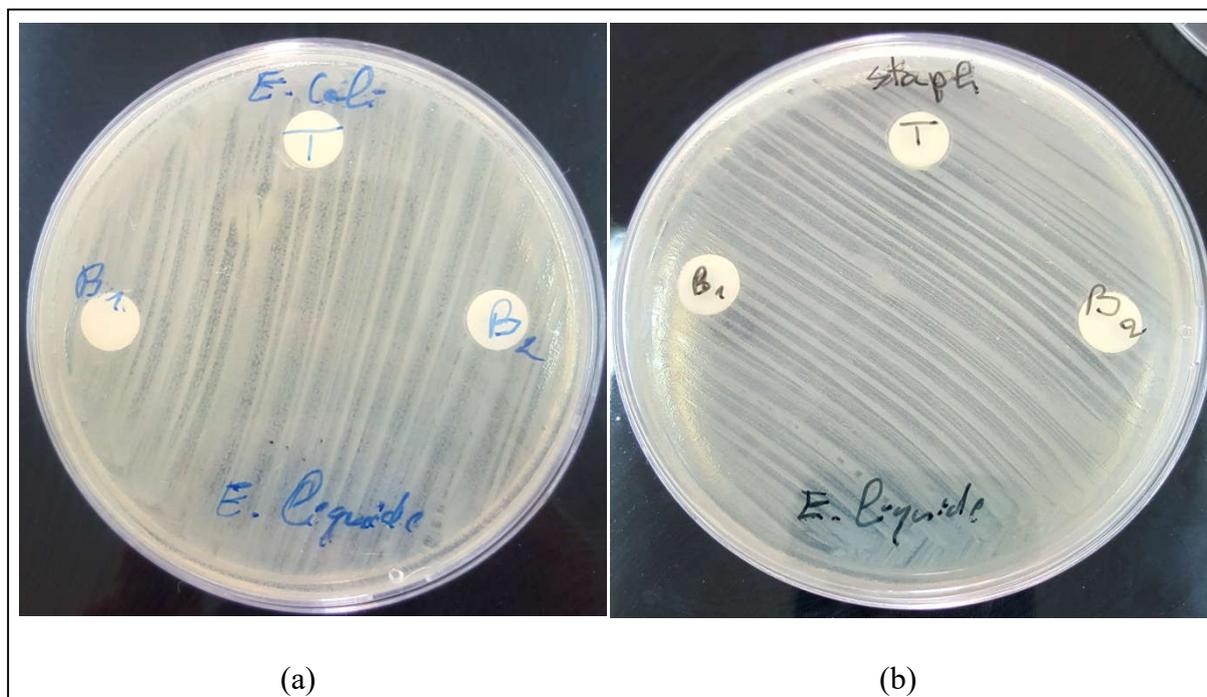
Les résultats obtenus avec ce test pour la voie liquide montrent que les quatre zéolithes ont un effet visible avec l'apparition des zones d'inhibitions qui se forment au tour des disques pour la souche bactérienne Escherichia coli, pour la staphylococcus il y a que la zéolithe CuY qui n'a pas inhibé la croissance de cette dernière contrairement aux autres zéolithes.

La zéolithe témoin NaY présente tout aussi un effet sur les deux bactéries qui nous amène à penser qu'il y a eu une interférence entre les échantillons ou une contamination; ces résultats sont valables pour les deux pourcentages d'échanges (100% et 50%).

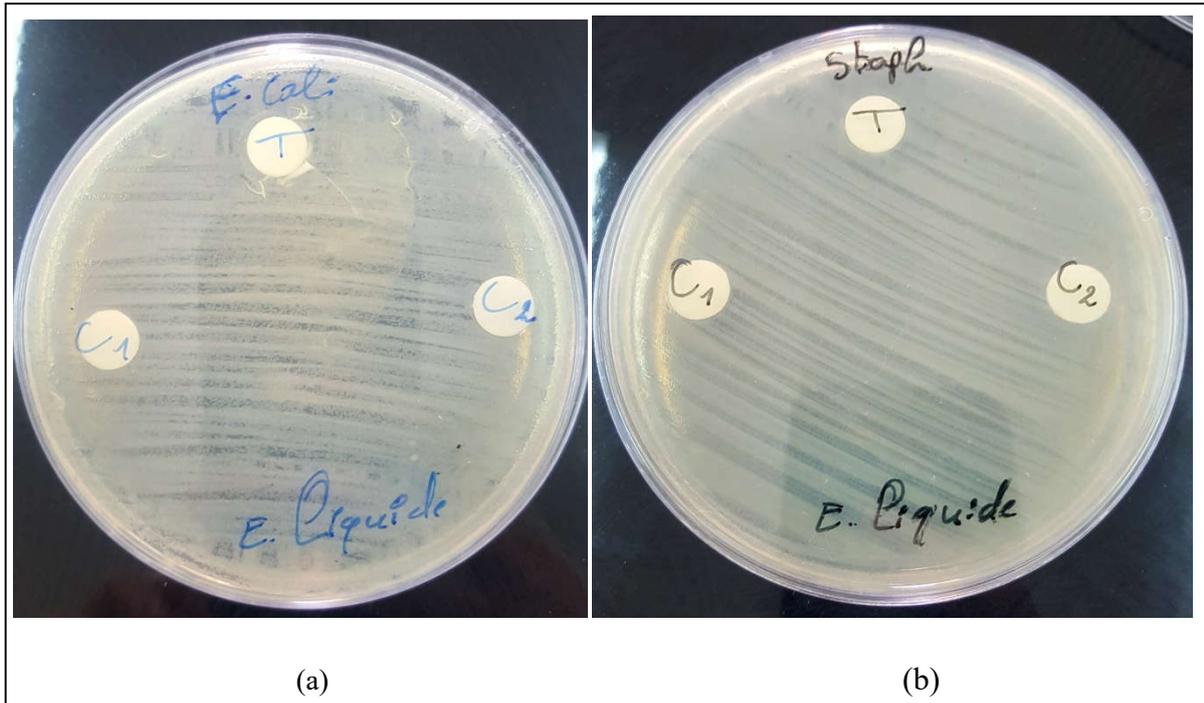
❖ Comparaison entre les deux pourcentages de l'échange par voie liquide (E. liquide) pour une même zéolithe :



**Figure 46 :** Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe AgY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) ;  
 $A_1 \Rightarrow$  AgY échange à 50% et  $A_2 \Rightarrow$  AgY échange à 100%.

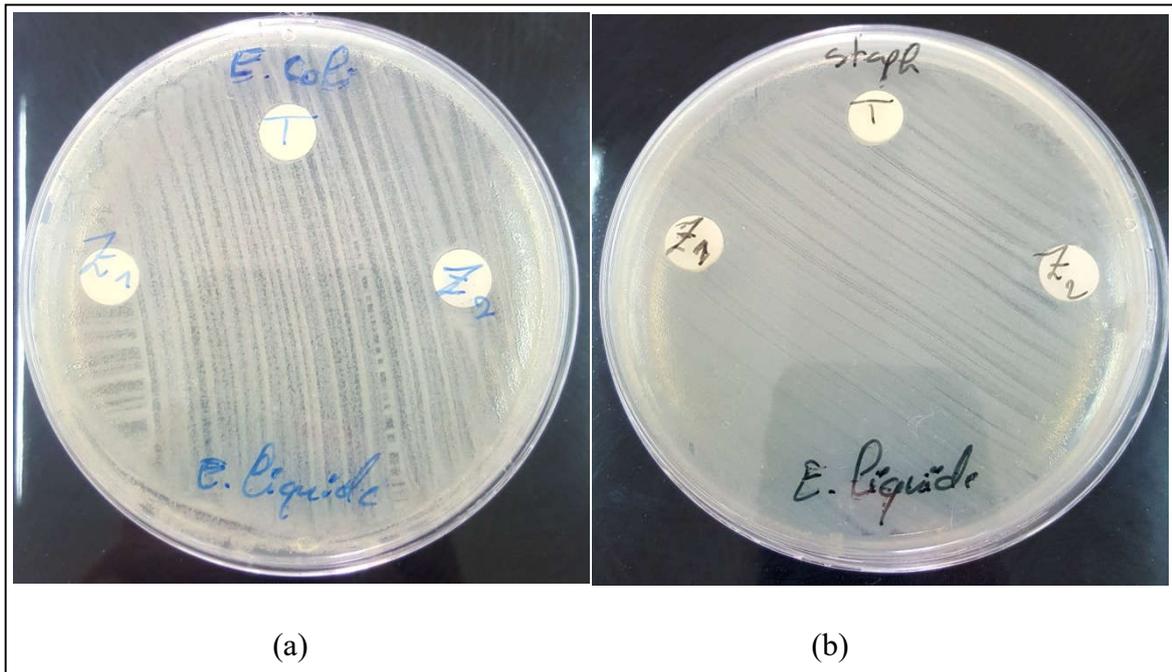


**Figure 47:** Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe BaY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) ;  
 $B_1 \Rightarrow$  BaY échange à 50% et  $B_2 \Rightarrow$  BaY échange à 100%.



**Figure 48:** Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe CuY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) ;

$C_1 \Rightarrow$  CuY échange à 50% et  $C_2 \Rightarrow$  CuY échange à 100%



**Figure 49:** Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de la zéolithe ZnY sur (a) E.coli, (b) S. aureus (staph) ;

$Z_1 \Rightarrow$  ZnY échange à 50% et  $Z_2 \Rightarrow$  ZnY échange à 100%.

Contrairement aux résultats de l'échange par voie solide, les zéolithes de l'échange par voie liquide et la zéolithe témoin NaY ne donnent aucun effet d'inhibition de la croissance

des deux souches bactériennes pour les deux pourcentages sauf la zéolithe AgY qui montre un effet bien visible dans tous les cas de figure.

**Tableau 18:** Diamètres (cm) des zones d'inhibition des différentes zéolithes.

Les souches Les zéolithes	Escherichia coli (E.coli)	Staphylococcus (staph)
AgY (100%)	1,5 cm	1,5 cm
AgY (50%)	1,4 cm	1,4 cm
BaY (100%)	-	-
BaY (50%)	-	-
CuY (100%)	-	-
CuY (50%)	-	-
ZnY (100%)	-	-
ZnY (50%)	-	-
NaY (témoin)	-	-

D'après les mesures des zones d'inhibitions présentées dans ce tableau, il n'est noté aucune différence dans les diamètres d'inhibitions avec la zéolithe AgY et bien sûr l'absence d'aucun effet pour les autres zéolithes.

Tous ces résultats montrent que :

- Les échantillons à base d'Ag<sup>+</sup> ont un effet antibactérien par apport aux deux souches.
- La comparaison des quatre cations à la fois, montre des zones d'inhibitions pour tous les échantillons échangées, avec les deux souches bactériennes et par les deux méthodes, ce qui explique une interférence entre ces échantillons. Ce résultat nous a amené à tester les échantillons séparément.
- La comparaison entre deux pourcentages d'échange pour deux échantillons de la même nature (même cation) donne le même résultat, c.-à-d. soit il y a une apparition d'une zone d'inhibition soit il n'y a pas pour les deux.

- les échantillons préparés par voie solide donne les mêmes résultats que les échantillons préparés par voie liquide.

## *Conclusion générale*

---

### **Conclusion générale**

Le but de ce travail était d'étudier les propriétés antibactériennes de la zéolithe NaY (CBV100) échangée avec quatre cations ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ), l'échange s'est fait par deux voies ; liquide et solide.

L'intégrité structurale de la zéolithe faujasite tout au long de l'échange effectué a été confirmée par la diffraction des rayons X (DRX).

Les propriétés texturales sont étudiées par l'analyse de surface par adsorption d'azote à  $-196^\circ\text{C}$  et par analyse thermogravimétrique (ATG) ; tous ces analyses effectués montrent que les matériaux préparés conservent les propriétés d'adsorption d'une façon générale.

Les résultats obtenus avec les tests antibactériens montrent que l'argent échangé dans une structure de zéolithe faujasite synthétique NaY joue un rôle important dans l'inhibition des bactéries (*E.coli* et *S.aureus*), contrairement aux autres cations échangés qui n'ont aucun effet inhibitoire comme le baryum ou un effet pas très prononcé tels que le zinc et le cuivre. Les deux pourcentages d'échange ont montré de bonnes propriétés antimicrobiennes et les meilleurs résultats ont été obtenus avec AgY pour tous les tests et sur les deux souches bactériennes.

Ces résultats nous ont amené à penser dans des travaux ultérieurs d'augmenter la concentration des échantillons, et de préparer des mélanges binaires au tertiaire avec de l'argent.

Ce potentiel antimicrobien indique que le potentiel de ces zéolites échangées peut être exploré autant qu'agents hémostatique.

*Références  
bibliographiques*

### Référence bibliographique

- [1] : BENREDOUANE Anissa Dalila, «Etude de l'activité pouzzolanique de la zéolithe X synthétisée à partir d'aluminosilicates naturels », thèse de magister, Université des Sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Algérie, Janvier 2012.
- [2] : BOUDIA ABDELKADER, «Synthèse et caractérisation de zéolithe à large pores (zéolithe Y et beta)», thèse de magister, Université d'Oran, Algérie, 2009.
- [3] : Nadjiba Djeflal, «Application de la zéolithe préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants», thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi (Oum El Bouaghi) Faculté Des Sciences Exactes Et S.N.V, Algérie, 2017.
- [4]: Daniela Ionela Tudorache Fertu, Maria Gavrilescu\* , «Application Of Natural Zeolites As Sorbents In The Clean-Up Of Aqueous Streams», April 2012, Vol.11, No. 4, 867-878.
- [5] : Karima MENAD, « Synthèse Et Modification Par Echange Ionique De Composite (CoreShell) », thèse de doctorat, l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- [6]: SCOTTM. AUERBAC, KATHLEENA. CARRAD, PRABIRK. DUTTA, « handbook of zeolite science and technology »
- [7] : BENAIS Née HAMIDI Fatiha, «Synthèse De Matériaux Mesoporeux Par Assemblage De Nanoparticules De Zéolithes. Application En Catalyse D'oxydation», thèse de doctorat, Université De Tlemcen.
- [8] : BELHOUARI HOURIA, « Etudes des propriétés absorbives et séparatives des matériaux minéraux synthétiques», thèse de magister, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2012.
- [9] : Marie Jeffroy. « Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales ». Université Paris Sud - Paris XI, Français.2010.
- [10] : C. Mve Mfoumou, «Piégeage du dioxyde de carbone sur solides à base de zéolithe faujasite X : adsorption seul, en mélange binaire et/ou en présence d'eau; étude en thermodésorption». Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2012.
- [11] : TEBANI HOUDA, «Elaboration et étude des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de PbS incorporées dans la zéolithe Y», thèse de magister, Université Constantine 1, 2015.
- [12] : J-R. BENSON, D-J. WOO, « Polymeric Columns for liquid chromatography », in *Journ. Of Chromatogr. Sci.*, vol. XXII, Preston Publications, Niles (Ill.), sept. 1984 pp. 386-399.

- [13]: F. Benaliouche, N. Hidous, M. Guerza, Y. Zouad, Y. Boucheffa, «Characterization and water adsorption properties of Agand Zn-exchanged A zeolites», *Microporous and Mesoporous Materials*, 209 p. 184.2015.
- [14]: A-A. Slinkin, M-I. Loktev, I-V. Michin, V-A. Plachtnik, A-L. Kmyachko, A-M. Rubinstein, *Kinet. Katal*, 20, 181.1979.
- [15]: J. Rabo, M-L. Poutsman, G-W. Skeels, *Proc. Int. Congr. On Catalysis, Miami Beach USA, Aug. J-H. HIGHTOWR ed. 1972, 1853.*
- [16]: J-A. Rabo « Zéolithe Chemistry and Catalysis » *Amer. Chem. Soc. ACS, Monograph .*
- [17]: A-V. Kucherov, A-A. SLINKIN, *Zeolites*5, 1985, 320.
- [18]: A-V. Kucherov, A-A. Slinkln, *Zeolites* 8, 1988, 110.
- [19]: H-K. Beryer, H-G. Karge, G, Borre Ly, *Zeolites*, 8, 1988, 79.
- [20]: H-G. Karge, H-K. Beryer, « Zéolithe Chemistry and Catalysi », P-A. Jacobbs et al. Ed., Amsterdam, 1991, 43.
- [21]: M-L. Occelli, H. Kessler, « Synthese of porous matériaux » M. Dakker in New York. Basel, HongKong, 1997, 335-340.
- [22] : A.Domart et J.Bourneuf, « Petit Larousse de la médecine»
- [23] : C.brooker ,«Le corps humain: Étude, structure et fonction, le role de l'infirmier dans la pratique clinique», DE BOECK Université , Bruxelles 2001.
- [24] : Hasan B. Alam, MD, Zheng Chen, MD et *all* «Application of a Zeolite Hemostatic Agent Achieves 100% Survival in a Lethal Model of Complex Groin Injury in Swine» , *J Trauma*. 2004;56:974–983.
- [25]: Todd A. Ostomel · Peter K. Stoimenov · Patricia A. Holden et *all* « Host-guest composites for induced hemostasis and therapeutic healing in traumatic injuries », *J Thromb Thrombolysis* (2006) 22:55–67.
- [26]: Author links open overlay panelJ. C Moïse<sup>a</sup>J P Bellat<sup>a</sup> A Méthivier<sup>b</sup>, «Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchanged with barium», *Microporous and Mesoporous Materials* 43 (2001) 91-101.
- [27] : LABIOD Ryma , «Valorisation des huiles essentielles et des extraits de Satureja calamintha nepeta : activité antibactérienne, activité antioxydante et activité fongicide», Université Badji Mokhtar-Annaba, 2015.
- [28] : Mogode D, « Etude phytochimique et pharmacologique de Cassia nigricansvahl (Caesalpiniaaceae) utilisé dans le traitement des dermatoses au Tchd » .Université de Bamako ,2005.

- [29] : Ophélie Zeyons. Etudes des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l'environnement. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français.
- [30]: Ogston A. Report upon Micro-Organisms in Surgical Diseases. Br Med J, 1881, 369-375.
- [31]: <http://www.ansespro.fr/eurl-staphylococci>.
- [32]: Lindsay, W. L. Silver (Chemical Equilibria in soils (p. 300-314). United States of america: John Wiley& Sons, Inc, 1979, p. 300-314.
- [33]: Smith, I.C. et Carson, B.L. Trace metals in the environment. Silver. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, MI 1977,2.
- [34]: Boyle, R.W. Geochemistry of silver and its deposits with notes on geochemical prospecting for the element. Bull. Comm. Géol. Can.1968, 160.
- [35] : Rachel Benoit « Spéciation chimique des nanoparticules d'argent dans les sols » Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales en vue de l'obtention du grade de Maîtrise en chimie. Université de Montréal, Aout 2012.
- [36] : Ratte, H. T. (1999). Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18, 89-108.
- [37] : Bernhardt, E. S., Colman, B. P., Hochella, M. F., Cardinale, B. J., Nisbet, R. M., Richardson, C. J., & Yin, L. Y. (2010a). An Ecological Perspective on Nanomaterial Impacts in the Environment. Journal of Environmental Quality, 2010, 39, 1954-1965.
- [38]: Lansdown A.B.G... Silver I: its antibacterial properties and mechanism of action, J. Wound Care, 2002, 11, 125.
- [39]: Silver S., Phung.L.T, Silver. G. Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds, J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 33 (2006), 627.
- [40]: Klasen H.J. Historical review of the use of silver in the treatment of burns I. Early uses, Burns, 2000, 26, 117.
- [41] : TIZAOUI Khadidja, «Elimination Des Métaux Lourds En Solution Aqueuse Par Des Argiles Algériennes», thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2013

- [42] : Yves Nzengue. Comparaison des mécanismes de toxicité redox du cadmium, du cuivre et du zinc : place des métallothionéines et de p53. Sciences du Vivant [q-bio]. Université Joseph-Fourier – Grenoble I, 2008. Français.
- [43] : Rodolphe Gilbin. Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité. Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France).. Autre. Université Montpellier I; University of Geneva, 2001. Français.
- [44] : Rakhmetova, A. A., Alekseeva, T. P., Bogoslovskaya, O. A., Leipunskii, I. O., Ol'khovskaya, I. P., Zhigach, A. N., & Glushchenko, N. N. (2010). Wound-healing properties of copper nanoparticles as a function of physicochemical parameters. *Nanotechnologies*, 5(3-4), 271-276. doi: 10.1134/s199507801003016x.
- [45]: Ruparelia, J. P., Chatterjee, A. K., Duttagupta, S. P., & Mukherji, S. (2008). Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, 4(3), 707- 716. doi : 10.1016/j.actbio.2007.11.006.
- [46] : K. Dhaou-Eldjabin, « Evaluation et comportement des métaux lourds dans les sols a vocation agricole et végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique », Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine-Algérie, (2005).
- [47] : Arris S « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous-produits de céréale » Thèse de doctorat de l'université de Constantine Algérie. (2008).
- [48] : Bahia Meroufel-Zenasni. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et noyaux de dattes. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français.
- [49] : Choudhury, R., Srivastava, S., 2001. Zinc resistance mechanisms in bacteria. *Current Science* 81 : 768-775.
- [50] : Elluin M, Host S, Krakowiak D, « evaluation et gestion de l'exposition au baryum », Atelier Santé Environnement- IGS-ENSP, 2005.
- [51] : <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/ba.htm#ixzz65i8nLCuL>.
- [52] : Desislava Staneva a, Tatyana Koutzarova b , Benedicte Vertruyen c , Evgenia Vasileva-Tonkova d , Ivo Grabchev e, « Synthesis, structural characterization and antibacterial activity of cotton fabric modified with a hydrogel containing barium hexaferrite nanoparticles », *Journal of Molecular Structure* 1127 (2017) 74-80.

[53]: <https://www.mercer-instruments.com/fr/applications/BET-surface-area-analysis.html>.

[54]: Mohamedou Isselmou Mohamed Habib. Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français.

## **RESUME**

De nombreux travaux ont montré qu'un agent hémostatique minéral à base de zéolithe peut contrôler les saignements agressifs par adsorption d'eau d'une manière à concentrer les éléments de la coagulation sanguine dans la plaie du blessé, mais ce processus est exothermique. Ce dégagement de chaleur peut causer des dommages thermiques au patient, par conséquent et pour résoudre ce problème, l'échange ionique est employé de manière à minimiser la chaleur dégagée.

Ce dernier a pour objet de remplacer les ions existants dans la charpente zéolitique, origine de la réaction d'hydratation de la zéolithe, par des ions ayant une enthalpie d'hydratation réduite par rapport à ceux existant dans la zéolithe. Ces ions doivent aussi présenter une activité antibactérienne pour une meilleure fiabilité de l'agent hémostatique.

Afin de répondre à cet objectif nous avons étudié dans ce mémoire les propriétés antibactériennes de la zéolithe NaY (CBV100) échangée avec quatre cations ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ), l'échange est fait par deux voies ; liquide et solide.

Les propriétés structurales ont été déterminées par la diffraction des rayons X (DRX), Les propriétés texturales sont étudiées par l'analyse de surface par adsorption d'azote à  $-196^\circ\text{C}$  et par analyse thermogravimétrique (ATG).

## **ABSTRACT**

Numerous studies have shown that a zeolite-based mineral hemostatic agent can control aggressive bleeding by water adsorption in a way that concentrates the elements of blood clotting in the wounded wound, but this process is exothermic. This release of heat can cause thermal damage to the patient, therefore and to solve this problem, ion exchange is used to minimize the heat released.

The purpose of the latter is to replace the existing ions in the zeolite framework, origin of the hydration reaction of the zeolite, with ions having a reduced hydration enthalpy by contribution to those existing in the zeolite. And these ions must also have antibacterial activity for better reliability of the hemostatic agent.

In order to bear in mind the antibacterial properties of the NaY zeolite (CBV100) exchanged with four cations ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ), the exchange is made by two routes; liquid and solid.

The structural properties were determined by X-ray diffraction (XRD). The textural properties were studied by surface analysis by nitrogen adsorption at -196 ° C and by thermogravimetric analysis (TGA).

### ملخص

وقد أظهرت دراسات عديدة أن العامل الهموستاتيك المعدني القائم على الزيوليت يمكنه التحكم في النزيف العدوانى عن طريق امتزاز المياه بطريقة تركيز عناصر تخثر الدم في جرح الشخص المصاب، ولكن هذه العملية طاردة للحرارة. يمكن أن يتسبب تحرير الحرارة هذا في تلف حراري للمريض، ولذلك ولحل هذه المشكلة، يتم استخدام تبادل الأيونات لتقليل الحرارة المنبعثة.

والغرض من هذا الأخير هو استبدال الأيونات الموجودة في إطار الزيوليتية، وهي أصل تفاعل الترطيب الزيوليتي، بأيونات ذات حرارة ترطيب منخفضة عن طريق المساهمة في تلك الموجودة في الزيوليت. ويجب أن تعرض هذه الأيونات أيضا النشاط المضاد للبكتيريا من أجل موثوقية أفضل للعامل الهموستاتيك.

في هذه الورقة تمت دراسة الخصائص المضادة للزيوليت (NaY (CBV100) تم تبادلها مع أربع كتيونات مختلفة (Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>), ويتم التبادل بطريقتين: السائل والصلب.

تم تحديد الخصائص الهيكلية بواسطة (DRX)، تتم دراسة خصائص المادة عن طريق تحليل سطح الامتزاز الازوت بالتحليل (ATG).