MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET DES SCIENCES DE LA TERRE DEPARTEMENT DES SCIENCES BIOLOGIQUES



Réf :/UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

Domaine : SNV **Filière** : Sciences Biologiques

Spécialité : Biochimie Appliquée

Présenté par :

M^{elle} CHEFIRAT Assia & M^{elle} MOSTEFAOUI Raouya

Thème

Inactivation bactérienne par photocatalyse : Application à certaines souches pathogènes

Soutenu le : 29/09/2020

Devant le jury composé de :

Grade		
МСВ	Univ. de Bouira	Président
MAA	Univ. de Bouira	Examinatrice
MAA	Univ. de Bouira	Encadreur
Doctorante	Univ. de Bouira	Invitée
	Grade MCB MAA MAA Doctorante	GradeMCBUniv. de BouiraMAAUniv. de BouiraMAAUniv. de BouiraDoctoranteUniv. de Bouira

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

Nous tenons à remercier tout d'abord notre Dieu **Allah**, le tout puissant de nous avoir donné la bonne santé, la patience, la force et la volonté pendant toutes ces années d'étude et pour réaliser ce travail.

«Louange à Allah qui nous a guidés à ceci. Nous n'aurions pas été guidés, si Allah ne nous avait pas guidés» (Sourate Al-Araf verset 43).

Nous adressons notre vive gratitude et nos sincères remerciements à notre encadreur **Mr IMESSAOUDENE Ali**, qu'il a bien voulu prendre en charge ce travail, on lui remercie chaleureusement pour sa formidable gentillesse, pour son aide et sa patience, pour ces précieux conseils et ses judicieuses orientations, pour son encouragement et pour sa disponibilité derrière nous jusqu'à la fin.

Nous exprimons nos remerciements aux membres du jury, **Mr CHERGUI Achour et M**^{elle} **HADADI Amina** qui ont honoré de leur présence notre soutenance et **M**^{me} **HAMRI Nadia** qui a consacré tout son temps pour l'examen de notre manuscrit.

Nous tenons à exprimer nos chaleureux remerciements à M^{elle} TEBBI Sara Oumenoune, M^{elle} CHEFIRAT Nawel et M^{elle} KASSOUAR Sabrina, celles, qui nous ont permis par leur soutien, leurs connaissances et leurs expériences la réalisation de ce travail avec une agréable gentillesse et un grand respect.

Nous tenons à exprimer nos chaleureux remerciements à tous nos enseignants, qui nous ont accompagné tout le long de notre cursus universitaire.

Ces remerciements vont également son particulier au corps professoral et administratif de la faculté SNV-ST de l'université de Bouira **Akli Mouhand Oulhadj** pour tous les efforts fournis pour assurer aux étudiants une formation actualisée.

Assia et Raouya

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes très chers parents, Makhlouf et Fatima, qui ont toujours été là pour moi, « vous avez tous sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique model de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fière. »

A mes frères et sœurs pour leur encouragement.

Spécialement, à mon adorable sœur : Nawel, mon âme sœur, pour m'avoir épaulé moralement, pour ses conseils et la confiance qu'elle m'accorde quotidiennement, pour son aide précieuse surtout dans cette période éprouvante.

A mon neveu, Yasser abdallah, la source de ma fièrté.

A ma chère amie Raouya, pour son amitié sincère et sa confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement. Je t'adore et merci d'avoir été là pour moi.

Du fond du cœur, à celui qui m'a supporté pendant toute cette tâche, celui qui m'a encouragé à aller de l'avant, celui qui m'a écouté quand j'en avais besoin.. Toufik, ton amitié et ton soutien m'ont permis de surmonter cette épreuve.

A tous ceux qui sont proche de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

A tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

... Assia...

Dédicaces

Je dédie ce travail avec amour

A mes chers parents, Radouane et Houria, ma vie de bonheur. Leur patience sans fin, leur compréhension et leur encouragement sont pour moi le soutien indispensable qu'ils ont toujours su m'apporter. Je vous dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester votre fierté. Que Dieu le tout puissant vous protège.

A mes chers grands-parents maternels Ahmed et Aïcha, ma source de tendresse. Que ce modeste travail, soit l'expression des vœux que vous n'avez jamais cessé de formuler dans vos prières. Que Dieu vous préserve santé et longue vie.

A la mémoire de mes chers grands-parents paternels M'hamed et baya, ceux qui restent toujours dans mon esprit et dans mon cœur, je vous dédie aujourd'hui ma réussite. Que Dieu, le miséricordieux, vous accueille dans son éternel paradis.

A mes chers frères Mohamed et Moumine, mes charmantes sœurs Belkis et Roaya, ma vie d'ambiance. Que Dieu le plus puissant vous garde.

A mes oncles, mes tantes, ma grande famille, mon cher trésor. Que Dieu vous bénit.

A ma chère binôme Assia, celle que je la considère comme une troisième sœur. Cinq ans d'amitié, cinq ans de tendreté, ça coute cher pour moi ma belle. Que Dieu le tout puissant exhausse tous tes vœux.

A mes très chères copines d'enfance, Bouchra, Djoumana et Sara, la bouffée d'oxygène qui me ressource toujours dans les moments pénibles, celles qui n'ont jamais m'oublié malgré le temps et la distance. Je prie Dieu le tout puissant pour qu'il vous donne bonheur et prospérité.

... Raouya...

Table des matières

Liste des abréviations
Liste des figures
Liste des tableaux
Introduction1
Chapitre I - Préambule sur le monde bactérien
I. La découverte du monde bactérien et l'évolution de son classification2
II. Morphologie et structure anatomique des bactéries
II.1. Taille, forme et arrangement
II.2. Prolongement cellulaire et structures de surface des bactéries
II.2.1. Les flagelles
II.2.2. Les pili et les fimbriae
II.2.3. Le glycocalyx
II.2.4. L'enveloppe et la paroi bactérienne
II.2.5. Les endospores
II.3. La structure interne des bactéries
II.3.1. La membrane plasmique
II.3.2. Le cytoplasme
II.3.3. Le nucléoïde
II.3.4. Les plasmides
III. Physiologie bactérienne10
III.1. Mode de nutrition bactérienne 10
III.2. Chimiotaxie bactérienne11
III.3. Mode de reproduction bactérienne

microbienne

I. Les bactéries pathogènes	. 14
I.1. Définition	. 14
I.2. Pathogénicité	. 14
II. Les processus d'inactivation bactérienne	. 18
II.1. La stérilisation	. 18
II.2. La désinfection	. 18
II.3. Les principaux agents physiques et chimiques antimicrobiens	19
II.4. Les procédés d'oxydation avancés	24
Chapitre III - La photocatalyse pour l'inactivation des bactérie	2S
I. La photocatalyse et son progrès sous l'œil des scientifiques	. 25
II. Principe générale de la photocatalyse	. 26
III. Mécanisme de la photocatalyse	. 26
IV. Les semi-conducteurs en photocatalyse	. 29
IV.1. Les oxydes métalliques comme photocatalyseurs	29
IV.2. Le semi-conducteur TiO ₂	30
IV.3. Méthodes d'augmentation de l'activité des photocatalyseurs	31
IV.3.1. Les nanoparticules en photocatalyse	31
IV.3.2. Le dopage des semi-conducteurs	31

V. La photocatalyse appliquée à l'inactivation des bactéries	
V.1. Les mécanismes d'action proposés pour l'inactivation photocatalytique	des bactéries
V.1.1. Inactivation directe endogène	
V.1.2. Inactivation indirect endogène et exogène	
V.2. Les paramètres influençant l'action photocatalytique	
V.2.1. Les paramètres biologiques	
V.2.1.1. La concentration bactérienne initiale	3
V.2.1.2. L'état physiologique des bactéries	3
V.2.2. Les paramètres opératoires physico-chimiques	
V.2.2.1. La masse du catalyseur	3
V.2.2.2. La longueur d'onde	3
V.2.2.3. La composition de milieu aqueux	3
V.2.2.4. Le flux lumineux (ϕ)	3
V.2.2.5. Le temps d'irradiation	3
V.2.2.6. La température	3
V.2.2.7. Le pH de la solution traitée	3
V.2.2.8. La concentration des oxydants (Accepteurs d'électrons)	4
V.2.3. Les paramètres structuraux du photocatalyseur appliqué	
V.2.3.1. La surface spécifique et la taille des particules TiO ₂	4
V.2.3.2. La structure cristalline (Anatase/Rutile)	4

bactérienne photocatalytique

I.2. Préparation de la matrice PDMS-ZnO/Au 42

I.3. Test antibactérien	
I.4. Test antiadhésif	
I.5. Résultats et discussion	
I.5.1. Activité antibactérienne	
I.5.2. Activité antiadhésive de la matrice PDMS-ZnO/Au	
II. Inactivation des bioaérosols (bactéries) par un réacteur chargé d'u	ın
photocatalyseur hybride, structuré à la base de mousse de polyuréthane 47	
II.1. Préparation du photocatalyseur	
II.2. Génération de l'échantillon de bioaérosol	
II.3. Test d'inctivation photocatalytique	
II.4. Résultats et discussion	
III. Inactivation photocatalytique de Klebsiella pneumoniae par TiO ₂ , dopé pa	ar
N/C et codopé par N-tourmaline / palladium-C, sensible à la lumière visible5	61
III.1. Préparation de photocatalyseurs sensibles à la lumière visible (N-TiO ₂ , N-T-TiO ₂ , C- TiO ₂ et Pd-C-TiO ₂)	-
III.2. Préparation de la suspension bactérienne	
III.3. Mise en place expérimentale	
III.3.1. Etude de l'effet des paramètres photocatalytiques sur l'inactivation	
III.4. Résultat et discussion	
III.4.1. Effet de la concentration des photocatalyseurs	
III.4.2. Effet de la concentration bactérienne initiale	
III.4.3. Effet de l'intensité de la lumière visible	
IV. Désinfection photocatalytique par lumière visible des eaux de surface brute	es
(300-5000 UFC/ml) à l'aide du composite Ru / WO ₃ / ZrO ₂ enduit et réutilisab	le

IV.1. Echantillonnage	

IV.2. Préparation des photocatalyseurs
IV.3. Mise en place expérimentale
IV.4. Résultats et discussion 58
IV.4.1. Identification de la dose optimale de Ru/WO ₃ /ZrO ₂
IV.4.2. Ru /WO ₃ /ZrO ₂ versus S-TiO ₂
IV.4.3. Performance antibactérienne de Ru/WO ₃ /ZrO ₂
IV.4.4. Inactivation de certaines espèces et de certains genres
IV.4.5. Rôle des EROs photogénérés dans la désinfection photocatalytique
Conclusion et perspectives
Références bibliographiques

Résumé

Liste des abréviations

Ags	Antigènes.
Ag	Argent.
Au	Or.
AT	Acide téichoïque.
BC	Bande de conduction.
BV	Bande de valence.
CAT	Catalase.
CdS	Sulfure de cadmium.
Cr	Chrome.
CeO	Oxyde de cérium.
Ε	Efficacité d'inactivation.
EE/O	Efficacité énergétique électrique.
Eg	Energie.
EROs	Espèces réactives de l'oxygène.
Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer III.
GAP	Bande gap/ interdite.
L _b	Taux de la mortalité des bactéries.
LP	Lipoprotéine.
LPO	Peroxydation lipidique.
LPS	Lipopolysaccharide.
MEB	Microscope électronique à balayage.
MgO	Oxyde de magnésium.
MO	Microscope optique.
MXene	Nanofeuille Ti3C2Tx monocouche.
Р	Polluant.
Pd	Palladium.

PDMS	Polydiméthylsiloxane.
PG	Peptidoglycane.
POA	Procédé d'oxydation avancé.
Pt	Platine.
PU	Polyuréthane.
PZC	Point zéro charge.
Rb	Taux d'élimination des bactéries.
Ru	Ruthénium.
S	Soufre.
SnO ₂	Dioxyde d'étain.
Sc	Semi-conducteur.
SOD	Superoxyde dismutase.
Т	Tourmaline.
TiO ₂	Dioxyde de titane.
UFC	Unité formant colonie.
UV	Ultraviolet.
WAC	Angle de contact avec l'eau.
WO ₃	Trioxyde de tungstène.
ZnO	Oxyde de zinc.
ZnS	Sulfure de zinc.
ZrO ₂	Dioxyde de zirconium.

Liste des figures

Chapitre I - Préambule sur le monde bactérien

Figure 01 : Comaparaison détaillée des enveloppes et des parois cellulaires entre les bactéries à Gram
positif et les bactéries à Gram négatif
Figure 02 : Structure d'une cellule bactérienne9
Figure 03 : Les différentes phases de la croissance bactérienne représentées graphiquement par la
courbe 'Taux de croissance en fonction du temps'
Chapitre II - Bactéries pathogènes versus Processus d'inactivation microbienne
Figure 04 : Mécanisme d'une infection bactérienne15
Figure 05 : La diversité des procédés d'oxydation avancés
Chapitre III - La photocatalyse pour l'inactivation des bactéries
Figure 06 : Processus physiques et chimiques du phénomène photocatalytique26
Figure 07 : Un schéma illustratif du principe de la photocatalyse
Figure 08 : Les structures cristallines du TiO ₂
Figure 09 : La réaction photocatalytique de TiO ₂
Figure 10 : Le mécanisme d'inactivation indirecte exogène proposé pour les bactéries Gram positives
Figure 11 : Le mécanisme d'inactivation indirecte exogène proposé pour les bactéries Gram négatives
Figure 12 : Le mécanisme d'inactivation bactérienne indirecte endogène par les EROs
Figure 13 : Peroxydation lipidique et modification de la perméabilité cellulaire par les EROs36

Chapitre IV- Exemples d'application pratique sur l'inactivation bactérienne photocatalytique

Figure 16 : Observation par MEB des nanopiliers présents sur une partie d'une aile de la libellule
Pantala flavescens
Figure 17 : La préparation du PDMS-ZnO/Au42
Figure 18 : Le nombre de colonies formées des bactéries E. coli traitées par des échantillons
différents pendant 30 min
Figure 19 : Nombre de colonies formées des bactéries E. coli liées aux surfaces rapporté après un
test de formation de colonies associé à un test de mouillage de surface
Figure 20 : L'efficacité de l'inactivation d' <i>E. coli</i> (concentration initiale ~10 ⁸ UFC/m ³) E exprimée
en log (a) et le rendement de l'EE/O (b) de l'UV seul, de la filtration par mousse PU/UV et de la
photocatalyse à une humidité relative 95% avec un temps de rétention de 4,27s49
Figure 21 : L'efficacité d'inactivation d' <i>E. coli, B. subtilis</i> et sa spore (log E) à une humidité relative
de 30% (a, c) et l'effet de l'humidité relative sur log E et sur l'EE/O sous une intensité d'irradiation
: 10 mW/cm ² avec un temps de rétention : 4,27s
Figure 22 : Effet de la concentration des photocatalyseurs (a) N-TiO ₂ , (b) N-T- TiO ₂ , (c) C-TiO ₂ , et
(d) Pd-C-TiO ₂ sur l'inactivation photocatalytique de <i>K. pneumoniae</i>
Figure 23 : Effet de la concentration initiale de K. pneumoniae sur l'inactivation photocatalytique
traitée par (a) N-TiO ₂ , (b) N-T- TiO ₂ , (c) C-TiO ₂ , et (d) Pd-C-TiO ₂
Figure 24 : Effets de l'intensité lumineuse sur l'inactivation photocatalytique de K. pneumoniae traité
par (a) N-TiO ₂ , (b) N-T-TiO ₂ , (c) C -TiO ₂ , et (d) Pd-C-TiO ₂
Figure 25 : Désinfection photocatalytique à différentes dose de catalyseur ; source : Ebshan58
Figure 26 : Inactivation photocatalytique des bactéries en quatre cycles ; (a) Fowwa ; (b) Elkeshla ;
(c) Ebshan
Figure 27 : Réduction du nombre de bactéries sur les boîtes de pétri ; catalyseur : Ru/WO ₃ /ZrO ₂ ;
source : Fowwa
Figure 28 : Inactivation photocatalytique de différentes espèces et genres à l'aide de Ru/WO ₃ /ZrO
Figure 29 : Analyse du mécanisme d'inactivation en employant différents piégeurs des EROs62

Liste des tableaux

Chapitre I - Préambule sur le monde bactérien
Tableau I : Progrès de la classification bactérienne au fil du temps
Tableau II : Les principales formes communes des bactéries
Tableau III : Les modes d'arrangement des bacilles et des coques selon leur mode de division4
Tableau IV : Catégorisation des bactéries en fonction de leurs types trophiques10
Tableau V : Les principales phases de la croissance bactérienne et leurs caractéristiques12
Tableau VI : Les principaux facteurs influençant la croissance bactérienne

Chapitre II - Bactéries pathogènes versus Processus d'inactivation microbienne

Tableau VII : Quelques espèces pathogènes et leurs caractéristiques biochimiques, mo	rphologiques,
physiologiques et cliniques	16
Tableau VIII : Ouelques agents physiques et chimiques antimicrobiens	20

Chapitre III - La photocatalyse pour l'inactivation des bactéries

Tableau IX : Energie et longeur	d'onde de bandes GAP	des semi-conducteu	rs métalliques les plus
utilisés en photocatalyse			

Chapitre IV- Exemples d'application pratique sur l'inactivation bactérienne photocatalytique

Tableau X : L'efficacité bactéricide de PDMS, PDMS-ZnO, PDMS-ZnO/Au dans les conditions de
l'obscurité ou sous l'irradiation de la lumière visible
Tableau XI : L'hydrophobicité estimée par l'WAC et l'efficacité antiadhésive des surfaces à analyser
exprimée par le taux R _b 45
Tableau XII: Résumé des conditions expérimentales correspondantes à l'étude des effets des
paramètres clés sur la désinfection photocatalytique de K. pneumoniae
Tableau XIII : Caractéristiques des eaux brutes de différentes sources 57

Introduction

Introduction

Les menaces biologiques liées à la diversité des agents biologiques pathogènes, définis essentiellement par les micro-organismes, identifiés depuis le XVII^e siècle jusqu'à nos jours, y inclus principalement les bactéries, contiennent un matériel biologique dont le déploiement est prévu pour affecter la communauté humaine et / ou l'environnement, en provoquant des maladies humaines et animales ou en abimant l'intégrité des plantes.

En conséquence, les menaces biologiques et les agents pathogènes méritent toujours une attention particulière (Sepel, Loreto *et al.*, 2009 ; Bielecka-Oder, 2018).

La désinfection et la stérilisation semblent la base principale des technologies antimicrobiennes physiques et chimiques. Regrettablement, pour la plupart des traitements classiques antimicrobiens, certains biocontaminants peuvent s'échapper, ainsi que des effets néfastes dont la génération de sous-produits toxiques ont été constatés.

Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces derniers, des stratégies de traitement combinées, efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies, les procédés d'oxydation avancée (POA) émergent comme une technologie prometteuse, y compris la photocatalyse, basées sur la production des espèces oxydantes à activité antimicrobienne plus puissante (Zaviska, Drogui *et al.*, 2009 ; McDonnell, 2017).

Vu la conjoncture sanitaire causée par la pandémie de covid-19, ce travail de mémoire a été réaménager en trois chapitres et une partie de synthèse bibliographique des résultats expérimentaux publiés par certains chercheurs dans la même thématique. Le premier chapitre accorde une vue d'ensemble sur le monde bactérien depuis sa découverte. Le deuxième chapitre traite en particulier les bactéries pathogènes et les pathologies infectieuses liées, ainsi que les processus antimicrobiens physiques et chimiques, traditionnels et avancés permettant le control de leur dissémination. Le troisième chapitre porte sur la photocatalyse destinée à l'inactivation des bactéries, sur son principe de fonctionnement, sur son mode d'action et sur les principaux facteurs impliqués lors de ce processus d'oxydation avancé antibactérien.

Notre travail qui a pour but d'évaluer expérimentalement l'efficacité de la photocatalyse appliquée pour l'inactivation bactérienne des souches pathogènes, en recourant à l'espèce *Escherichia coli* comme modèle pratique, n'a été plus accompli. C'est pour cela, on a adopté une autre partie de synthèse bibliographique notée 'Chapitre IV' qui traite les résultats expérimentaux des études pertinentes sur l'application de la photocatalyse dans le même domaine d'application, afin de substituer la partie expérimentale *'Matériel et méthodes/Résultats et discussion'*.

Préambule sur le monde bactérien

I. La découverte du monde bactérien et l'évolution de son classification

Un nouveau monde en entier de micro-organismes a été cerné par les contributions scientifiques apportées par les deux premiers microscopistes Hooke et Leeuwenhoek au XVII^e siècle. Robert Hooke, un physicien anglais, a été le premier à inventer le terme 'cellules' dérivé du '*Cella*' le mot latin signifiant 'une petite chambre' pour désigner les unités qu'il a vu au microscope dans les tranches de liège. En 1665, il a pu publié son ouvrage *Micrographia* décrivant un énorme ensemble de structures fines (Sepel, Loreto *et al.*, 2009). Antony van Leeuwenhoek, un commerçant de Delft, en Hollande, a été poussé et motivé par l'ouvrage de Hook pour mener des enquêtes sur le monde naturel à l'aide des microscopes. En 1676, il a eu la possibilité d'observer des micro-organismes unicellulaires de nombreuses formes y compris les bactéries, qu'il les a appelé à l'origine des 'animalcules', décrites et communiqués dans une longue série d'articles présentés à la *Royal Society* de Londres (Gest, 2004 ; Sepel, Loreto *et al.*, 2009).

La fin du XIX^e siècle marque le début de la taxonomie bactérienne qui a été lancé par Ferdinand Cohn en 1872, le premier à classer les bactéries en fonction de leur morphologie. À cette époque, la majorité des scientifiques se sont intéressés à la classification et la description des bactéries pathogènes non seulement selon la morphologie, mais aussi selon les besoins de croissance et le potentiel pathogène. Au début du XX^e siècle, les données physiologiques et biochimiques ont été aussi exploitées à des fins de classification et d'identification. Plus tard, les études fondées sur l'identification et la classification des bactéries ont été évoluées et clairement perfectionnées au fil du temps grâce à la disponibilité de nouvelles méthodes, pour y être principalement toutes recueillies dans *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology* (tableau I) (Schleifer, 2009).

L'époque	La classification principalement basée sur	
Fin du 19 ^e siècle	La morphologie, la physiologie et le potentiel pathogène	
1900–1960	La morphologie, la physiologie et les propriétés biochimiques	
1960–1980	La composition chimique, l'hybridation d'ADN-ADN et la	
	taxonomie basée sur l'ARN ribosomique 16S.	
1980 – aujourd'hui	Le typage de séquences multifocales, Matrice d'identité	
	nucléotidique moyenne et l'analyse de génome en entier.	

Fableau I : Progrès de la class	fication bactérienne au f	fil du temps (S	Schleifer, 2009).
--	---------------------------	-----------------	-------------------

II. Morphologie et structure anatomique des bactéries

En microbiologie, une bactérie est un micro-organisme unicellulaire, il s'agit d'une cellule procaryote simple (Engelkirk, Duben *et al.*, 2011), dépourvue de la compartimentation cellulaire qui définit toute forme de la vie supérieure (Passman, 2003).

II.1. Taille, forme et arrangement

Généralement, la taille des bactéries varie entre 0,3 et 5µm (Hart, 1996). Dans une bactérie les éléments du cytosquelette ainsi que la paroi bactérienne, définissent une vaste variété de tailles, de formes (tableau II) et d'arrangement coloniaux (Talaro, 2018).

Tableau II : Les principales formes communes des bactéries (Willey, Sherwood *et al.*, 2016 ;Talaro, 2018).

Forme de la cellule	Nom de la bactérie		Exemple
Sphérique ou ovale	Coque/Coccus		Staphylococcus aureus
Allongée en forme	Bacille	°8%	
de batolinet		PAR -	Legionella pneumophila
Bâtonnet légèrement	Vibrion	25	
incurvé en forme de		200	
virgule		0000	Vibrio cholerae
Hélicoïdale ou	Spirille	255	
spiralée, rigide et			
invariable			Spirillum minor
Hélicoïdale ou	Spirochète		
spiralée, flexible et		55	
variable		ade	Borrelia burgdorferi
Filamenteuse ou en	Fusiforme	-TX	
forme de fuseau		-	
		A Star	Streptomyces sp

Les bactéries également peuvent être particularisées en fonction de leur mode d'arrangement (tableau III) dont le plan de division des cellules est le facteur principal qui désigne ce dernier.

Tableau III : Les modes d'arrangement des bacilles et des coques selon leur mode de division (Talaro, 2018).

Type de bactéries	Plan de division	Mode d'arrangement	
	Pas de division.	Des cellules sphériques	
		isolées.	
	Division sur un seul plan.	Diplocoques (en paire).	
Cocci/coques	Division sur deux plans	Tétrades ou masses	
Cocci/coques	perpendiculaires.	cubiques.	
	Division sur plusieurs plans à	Grappes à plusieurs cellules	
	différentes directions.	coccoïdes.	
	Pas de division.	Des cellules allongées	
		isolées.	
Bacilles	Division sur un seul plan	Diplobacilles (en paire)/	
	transversal (perpendiculaire à	chaînettes ou en palissades.	
	l'axe).		

Par ailleurs, les spirilles peuvent se présenter parfois en chaînes courtes, par contre les spirochètes restent rarement attachées après la division (Talaro, 2018).

II.2. Prolongement cellulaire et structures de surface des bactéries

Le plus souvent, les bactéries portent à leur surface des appendices accessoires. Ces appendices se divisent principalement en deux groupes ; ceux assurant la mobilité (les flagelles) et d'autres fournissant les sites et les canaux d'attachement ou d'adhérence (les fimbriae et les pili) (Talaro, 2018).

II.2.1. Les flagelles

Les flagelles sont des appendices protéiques, filiformes, polymères de flagelline (Engelkirk, Duben *et al.*, 2011), allant de 3 à 12µm de longueur, avec un diamètre d'environ 12 à 30nm (Rohilla, 2013). Ils donnent aux bactéries la capacité de se déplacer activement (Hart, 1996).

Les bactéries flagellées sont dites mobiles, tandis que les bactéries non flagellées sont généralement non mobiles. Plus qu'un appareil locomoteur, les flagelles comportent comme appendices sensoriels qui peuvent détecter et répondre aux signaux environnementaux (Talaro, 2018).

II.2.2. Les pili et les fimbriae

Les deux termes pili et fimbriae sont couramment interchangeables en microbiologie. Par contre en bactériologie, ils se distinguent en termes de la fonction remplie par chacun des deux. Ils s'agissent des appendices de surface protéiques rigides, constitués de sous unités de piline structurées en hélice formant des filaments en forme de poils, plus courts que les flagelles (Tortora, Funke *et al.*, 2018), proviennent du cytoplasme et s'étendent à travers la membrane plasmique, la paroi et la capsule (Engelkirk, Duben *et al.*, 2011).

Ils demeurent absolument chez les bactéries Gram négatif et rarement trouvés chez les bactéries Gram positif (Rohilla, 2013). Ils sont communément subdivisés en deux principaux groupes : les pili ordinaires et les pili sexuels (Kim et Gadd, 2008 ; Riedel, Hobden *et al.*, 2019).

Les pili ordinnaires ou fimbriae soit se limitent aux pôles, soit se répartissent uniformément sur toute la surface de la cellule. Ils comportent dans leur composition des adhésines localisées aux extrémités (Riedel, Hobden *et al.*, 2019) permettant aux bactéries d'adhérer les unes aux autres ou à un substrat et de se fixer aux surfaces. C'est ainsi, ils participent à la formation des biofilms et contribuent à la pathogénicité de certaines bactéries où ils jouent le rôle des facteurs de virulence car ils aident à coloniser et à infecter les hôtes cibles (Tortora, Funke *et al.*, 2018).

Contrairement aux pili sexuels, ils sont plus longs, plus larges et en nombre plus restreint. Ils sont codés par les plasmides conjugatifs ou le facteur F, trouvés seulement chez les bactéries Gram négatif et sont impliqués dans le transfert génétique via la conjugaison bactérienne comme intermédiaire entre deux cellules bactériennes en contact physique direct (Kim et Gadd, 2008 ; Willey, Sherwood *et al.*, 2016).

II.2.3. Le glycocalyx

Le terme 'glycocalyx' englobe toute substance visqueuse, consistante, élaborée par certaines bactéries à l'intérieur de la cellule et sécrétée à la surface.

Il n'est pas essentiel à la viabilité (Rottem et Kahane, 2012), mais il confère à la bactérie un vaste éventail d'atouts, y compris la protection, l'adhérence et la communication entre les bactéries, l'adhésion aux substrats d'environnement et la formation des biofilms.

Selon sa nature chimique et physique le glycocalyx désigne trois structures principales : la capsule, le slime et la couche S (Costerton, Irvin *et al.*, 1981 ; Tortora, Funke *et al.*, 2018).

La capsule bactérienne est une structure externe étroitement liée à la cellule, aisément observée avec un microscope optique (MO) (Willey, Sherwood *et al.*, 2016).

Elle est hautement organisée et constituée principalement de polymères glucidiques à longues chaînes linaires ou ramifiées (Paulson, 1999 ; Willis et Whitfield, 2013) qui garantissent aux bactéries pathogènes l'évasion de la phagocytose et de la destruction médiée par la voie du complément. Ils limitent la dessiccation de la cellule lorsqu'ils seront saturés et faire face aux conditions environnementales défavorables y compris la pression (Cress, Englaender *et al.*, 2014), ainsi qu'ils bannissent les virus et la plupart des molécules toxiques hydrophobes telles que les détergents (Willey, Sherwood *et al.*, 2016).

Le slime ou la couche mucoïde (Raven, Mason *et al.*, 2020), est une structure fluide anarchique, à aspect gélatineux, constituée habituellement de polysaccharides, couramment sécrétée par les bactéries glissantes pour faciliter leur motilité. Elle est légèrement liée à la paroi bactérienne et son observation par MO se révèle onéreuse (Paulson, 1999; Willey, Sherwood *et al.*, 2016).

La couche S est la matrice cristalline la plus superficielle décelée chez la plus part des bactéries, structurée en monocouche d'un ensemble de sous-unités protéiques ou glycoprotéiques (Mayer, 1988). Elle attribue aux bactéries la protection contre les fluctuations ioniques et le changement du pH. Elle fait face aux stress osmotique, aux enzymes et aux bactéries prédatrices. En outre, la couche S a également la capacité de favoriser la pathogénicité et la rigidité de l'enveloppe d'une cellule bactérienne (Willey, Sherwood *et al.*, 2016).

II.2.4. L'enveloppe et la paroi bactérienne

L'agencement stratifié à plusieurs couches complexes qui protège les bactéries de leur environnement hostile, identifie l'enveloppe bactérienne.

Par ailleurs, la paroi cellulaire est la structure semi-rigide complexe responsable de la forme de la cellule et le maintien de la membrane plasmique fragile sous-jacente (Tortora, Funke *et al.*, 2018), qui est comprise dans l'enveloppe bactérienne (Schaechter, 2009).

La quasi-totalité des cellules bactériennes portent des enveloppes appartenant à l'un des deux principaux groupes : les bactéries à Gram positif et les bactéries à Gram négatif, obtenue par la coloration de Gram, établie par Christian Gram en 1884. Cette différenciation de base est fondée sur la nature de la composition chimique de la paroi (Tortora, Funke *et al.*, 2018).

Le trait distinctif principale en commun chez la majorité des parois bactériennes est le peptidoglycane (Willey, Sherwood *et al.*, 2016), à l'exception des mycoplasmes et quelques autres espèces qui n'ont pas de paroi (Scheffers et Pinho, 2005).

Le peptidoglycane (PG) est une macromolécule extrêmement dynamique, située à la face externe de la membrane plasmique et sert de bâti d'ancrage d'autres éléments inclus dans l'enveloppe bactérienne (Irazoki, Hernandez *et al.*, 2019).

La majeure partie de la paroi cellulaire des bactéries à Gram positif est une gaine épaisse de PG allant de 20 à 80 nm d'épaisseur. En outre, elle contient de l'acide téichoïque (AT) directement incorporé dans la gaine du PG et de l'acide lipotéichoïque (LTA) associé à la membrane plasmique. Cette paroi s'adhère légèrement à la membrane plasmique, mais à leur jonction se trouve un infime compartiment appelé espace périplasmique (figure 01). Ce dernier délimite le site de stockage temporaire des enzymes et le siège principale de la synthèse des PG.

La paroi cellulaire des bactéries à Gram négatif est plus complexe en corpulence par rapport à la paroi des bactéries à Gram positif, car elle est composée d'une membrane externe et d'une fine couche de PG à une épaisseur allant de 1 à 3 nm avec un espace périplasmique bien développé au-dessous et au-dessus le PG (figure 01).

De quelque sorte, la membrane externe est un petit peu similaire à la membrane plasmique en structure, sauf qu'elle contient certains types spécialisés de lipopolysaccharides (LPS) et de lipoprotéines (LP), localisés au niveau de sa couche supérieure, y compris les protéines structurelles et les porines qui ont pour rôle le contrôle sélectif de la perméabilité. Par contre, sa couche inférieure se trouve typiquement semblable à celle de la membrane plasmique dans sa constitution globale composée essentiellement de phospholipides et de LP (Talaro, 2018).



Figure 01 : Comaparaison détaillée des enveloppes et des parois cellulaires entre les bactéries à Gram positif et les bactéries à Gram négatif (Talaro, 2018).

II.2.5. Les endospores

Les endospores ou également spores bactériennes sont des formes de vie dormantes à structure sphérique ou ovale, dotées d'une paroi épaisse à un haut niveau de résistance aux conditions défavorables chimiques ou physiques y inclus la dessiccation, la chaleur et les agents chimiques (Hart, 1996). Le déclenchement de leur biogenèse est initié en réponse à l'épuisement des nutriments notamment le carbone, l'azote ou le phosphore par la sporulation (Riedel, Hobden *et al.*, 2019).

II.3. La structure interne des bactéries

II.3.1. La membrane plasmique

L'organisation structurelle de la membrane plasmique suit un modèle mosaïque composé de grosses molécules (Engelkirk, Duben *et al.*, 2011), orchestrées en bicouche phospholipidique fluide, imprégnée de nombreuses molécules de protéine à plusieurs fonctions, notamment les perméases, les enzymes de la biosynthèse de la paroi, les protéines de transfert, les récepteurs et les enzymes de la chaîne respiratoire (Hart, 1996).

Comme toutes les membranes des cellules eucaryotes, la membrane plasmique bactérienne a la capacité de séparer le contenu de la cellule de l'environnement extérieur. Au même titre, elle gouverne le passage de toutes substances pouvant entrer ou sortir de la cellule via la propriété de la perméabilité sélective (Engelkirk, Duben *et al.*, 2011).

II.3.2. Le cytoplasme

Dans une cellule bactérienne, le cytoplasme fait référence à la constitution interne enfermée par la membrane plasmique (figure 02), morcelée en cytosol et protoplasme.

Le cytosol est défini par son aspect élastique, dense et aqueux, qui semble semitransparent. Il se compose d'environ 80% d'eau dominés par des protéines (enzymes), des glucides, des lipides, des acides nucléiques (ADN et ARN) et des ions inorganiques. Par ailleurs, les principales structures du cytoplasme dont le nucléoïde, les ribosomes, les inclusions et les fibres d'actine cytosquelettiques, déterminent le protoplasme (Willey, Sherwood *et al.*, 2016).





II.3.3. Le nucléoïde

En essence, le nucléoïde est une grosse molécule d'ADN double brin longue, contenant toutes les informations nécessaires aux structures et aux fonctions de la cellule, appelé couramment 'chromosome bactérien' (Tortora, Funke *et al.*, 2018). Il se trouve associé à des chaînes d'ARN naissant (Kim et Gadd, 2008), lié à la membrane plasmique, disposé d'une façon circulaire ou des fois linéaire (Schaechter, 2009) et non entouré d'une enveloppe nucléaire, comme il ne figure plus des histones (Tortora, Funke *et al.*, 2018).

II.3.4. Les plasmides

Les plasmides sont des petits morceaux circulaires d'ADN extrachromosomique accessoires qui se répliquent indépendamment, responsables de la transmission des gènes chargés de conférer à la bactérie certains caractères pertinents favorisant l'évolution rapide et l'adaptation environnementale et autres caractères de virulence, notamment la résistance aux antibiotiques, la tolérance aux métaux toxiques et la production des toxines (Shintani, Sanchez *et al.*, 2015 ; Tortora, Funke *et al.*, 2018).

III. Physiologie bactérienne

III.1. Mode de nutrition bactérienne

La nutrition bactérienne est un processus complexe par lequel les bactéries acquièrent de leur environnement des éléments chimiques essentiels dits nutriments afin de maintenir leur survie. Les besoins nutritionnels et énergétiques peuvent provenir de plusieurs sources définissant à leur tour plusieurs catégories de bactéries (tableau IV) (Talaro, 2018).

Tableau IV : Catégorisation des bactéries en fonction de leurs types trophiques (Slonczewski,2009 ; Talaro, 2018).

Besoin	Source	Catégorie de	Caractéristiques
		bactérie	
En	Minérale	Autotrophe	Fixe le CO ₂ inorganique et produit les
carbone			composés organiques nécessaires.
	Organique	Hétérotrophe	Exigent des composés organiques pour son
			développement.
En	Lumineuse	Phototrophe	Effectue la photosynthèse pour produire les
Energie			molécules organiques nécessaires.
	Chimique	Chimiotrophe	Exploite l'énergie issue de l'oxydation d'un
			composé chimique pour produire les
			molécules organiques nécessaires.
En	Inorganique	Litotrophe	Le donneur d'électrons dans le processus de la
électrons			synthèse organique est un composé minéral.
	Organique	Organotrophe	Le donneur d'électrons est un composé
			organique.

Y compris l'eau, la nourriture bactérienne est essentiellement subdivisée en macronutriments notamment les sucres et les acides aminés, en micronutriments (oligoéléments), tel que le manganèse, le zinc, le nickel trouvés dans les minéraux dissouts dans le sol ou l'eau, et en besoins spécifiques appelés principalement facteurs de croissance indispensables à la croissance des bactéries qui doivent être présents dans l'environnement (Talaro, 2018).

III.2. Chimiotaxie bactérienne

Dans leur environnement, les bactéries motiles peuvent réagir par chimiotaxie (chimiotactisme) à la variation de divers stimuli chimiques. Elles captent ces derniers via leurs récepteurs puis elles les transmettent aux flagelles conférant à leur tour aux bactéries la faculté de s'attirer ou de se repousser de certains stimuli. Si le signal chimiotactique est attractif comme le cas des nutriments, les bactéries vont s'attirer et le chimiotactisme se dit positif. Néanmoins, si le signal chimiotactique est répulsif, les bactéries s'éloignent et évitent les stimuli répulsifs tels que certaines conditions défavorables du pH, et le chimiotactisme dans ce cas se dit négatif (Adler, 1975 ; Tortora, Funke *et al.*, 2018).

III.3. Mode de reproduction bactérienne

La plupart des bactéries se reproduisent d'une manière asexuée par la fission binaire, un simple mode de division qui consiste à la formation de deux cellules filles identiques à partir d'une cellule mère. Cette dernière s'accroit au départ et réplique son matériel génétique, puis elle le disperse de sorte qu'il y aura une copie dans chaque moitié de la cellule. Enfin un septum formé par la paroi cellulaire vient de se placer à la région médiane divisant la cellule mère en deux cellules descendantes (Willey, Sherwood *et al.*, 2016).

III.4. La croissance bactérienne

Contrairement aux eucaryotes supérieurs, la croissance bactérienne ne signifie pas l'augmentation de la taille, elle fait référence à la multiplication du nombre de cellules bactériennes, qui vont se regrouper en colonies plus ou moins visible à l'œil nue. Même s'il a été constaté que les cellules individuelles doublent de la taille au cours de leur vie, ce changement n'a pas été vraiment significatif (Tortora, Funke *et al.*, 2018).

III.4.1. Dynamique de la croissance bactérienne

La croissance bactérienne est un processus complexe impliquant de nombreuses réactions anaboliques et cataboliques (Maier, 2009). Dans certaines conditions optimales, les bactéries tendent à se diviser extrêmement, et les populations bactériennes peuvent se doubler aussi rapidement (Tucker et Featherstone, 2011).

La dynamique de la croissance bactérienne adopte toujours une courbe standard qui figure en quatre principales phases (figure 03), une phase de latence, une phase exponentielle, une phase stationnaire et une phase de déclin (tableau V) (Wang, Fan *et al.*, 2015).





Tableau V : Les principales phases de la croissance bactérienne et leurs caractéristiques(Tucker et Featherstone, 2011 ; Wang, Fan *et al.*, 2015).

Phases de croissance bactérienne	Caractéristiques
Phase de latence	Adaptation des bactéries à l'environnement avec très peu de multiplication cellulaire.
Phase exponentielle	Multiplication rapide, à rythme exponentiel avec un taux de croissance maximal.
Phase stationnaire	Nombre de cellules vivantes en division semble égal à celui des cellules mortes, en raison de l'épuisement des nutriments.
Phase de déclin	Perte de la capacité de division et le nombre de cellules mortes dépasse celui des cellules vivantes.

III.4.2. Les facteurs influençant la croissance bactérienne

La croissance bactérienne est influencée par plusieurs paramètres physiques et chimiques, notamment ceux nutritionnels mettant en place une sorte de catégorisation bactérienne bien distincte (tableau VI) (Willey, Sherwood *et al.*, 2016).

Tableau VI : Les principaux facteurs influençant la croissance bactérienne (Tucker etFeatherstone, 2011 ; Willey, Sherwood *et al.*, 2016 ; Tortora, Funk *et al.*, 2018).

Paramètre		Catégorie	Caractéristiques
		Psychrophile	Son optimum de croissance varie entre 10 et 15°C.
	ture	Mésophile	Son optimum de croissance varie entre 20 et 45°C.
	péra	Thermophile	Son optimum de croissance varie entre 55°C et 65°C.
	Tem	Hyper-	Son optimum de croissance varie entre 80 et 113°C.
	-	thermophile	
		Acidophile	Se multiplie mieux à un pH varie de 0 à 5,5.
ue	Hq	Neutrophile	Se multiplie mieux à un pH varie de 5,5 à 8.
ysiq		Alcalophile	Se multiplie mieux à un pH varie de 8 à 11,5.
Ph		Halophile	Exige une concentration importante en sel NaCl
	ue/		(0,2M).
	iotiq ique	Osmophile	Exige une forte concentration en sucres.
	Pression osm hydrostati	Halotolérant	Accepte des concentrations modérées du sel NaCl.
		Osmotolérant	Tolère les pressions osmotiques élevées.
		Xérophile	Se développe dans les milieux à faible activité d'eau.
		Barophile	Exige la haute pression hydrostatique pour se croître.
		Aérobie stricte	Ne se développe qu'en présence d'air.
		Microaérophile	Exige une faible concentration d'oxygène.
	gène	Aéro-anaérobie	Se développe avec ou sans air.
ique	Jxyg	Facultative	
him	Ũ	Anaérobie	Ne se développe qu'en absence totale ou presque
C		stricte	d'oxygène.
	s	Prototrophe	Se prolifère en absence de certains facteurs de
	oins ïque		croissance particuliers.
	Best	Auxotrophe	Exige la présence de certains facteurs de croissance
	sl		particuliers.

Bactéries pathogènes

versus

Processus d'inactivation microbienne

I. Les bactéries pathogènes

Par nature, les bactéries peuvent s'adapter à une variété d'environnements. Elles peuvent nicher dans le sol, l'eau, les matières organiques et également dans les plantes, les insectes, les animaux et les humains. Chez les vertébrés, de nombreuses bactéries commensales sont normalement présentes sur la peau et les muqueuses formant dans l'ensemble 'les flores bactériennes résidentes'. A titre exemple, les bactéries hébergées par l'intestin constituent 'le microbiote intestinal' bénéfique pour le système digestif.

Certaines bactéries transmises provenant de plusieurs sources exogènes, notamment de l'eau, l'air et de la nourriture, sont habituellement dangereuses à certaines conditions car elles agissent comme des parasites mettant en danger la survie des humains ou des animaux, elles sont appelées 'bactéries pathogènes' (Ryan, Ray *et al.*, 2014 ; Riedel, Hobden *et al.*, 2019).

I.1. Définition

Les bactéries pathogènes sont des biocontaminants (Seltzer, 1994) ayant la capacité de provoquer des maladies infectieuses, portant dans leur génome des 'îlots de pathogénicité' comportant un ou plusieurs gènes associés généralement aux éléments génétiques mobiles qui codent pour certains facteurs de virulence nécessaires à persister et à maintenir leur cycle de vie, mais également à blesser leurs hôtes. Parfois elles sont caractérisées par la résistance aux antibiotiques et aux désinfectants, qui contribue à accentuer leur virulence (Ryan, Ray *et al.*, 2014 ; Riedel, Hobden *et al.*, 2019).

I.2. Pathogénicité

Des preuves significatives indiquent que malgré le mécanisme de pathogénicité moléculaire de plusieurs bactéries se diffère, les bactéries peuvent partager des stratégies communes en termes de la capacité à s'adhérer, à envahir et à endommager les cellules et les tissus hôtes, ainsi que la capacité à s'échapper aux divers systèmes de défense de l'hôte pour établir une infection apte à entraîner un état pathologique (Wilson, Schurr *et al.*, 2002 ; Ryan, Ray *et al.*, 2014).

La première étape à effectuer pour n'importe quelle bactérie pathogène est toujours l'adhérence, l'adaptation et la persistance du germe sur le site auquel il accède. Cela implique généralement des molécules ou les structures de surface spécialisées qui correspondent aux récepteurs des cellules hôtes. Pour certaines bactéries productrices de toxines, l'adhérence seule peut suffire à provoquer une maladie, alors que pour la plupart des autres pathogènes, cela leur permet juste de persister assez longtemps pour passer à l'étape suivante : 'l'invasion' (figure 04) (Ryan, Ray *et al.*, 2014). Cette dernière se traduit par la multiplication et la propagation des bactéries à travers les tissus ou via le système lymphatique vers la circulation sanguine en détériorant les cellules hôtes (Ryan, Ray *et al.*, 2014 ; Riedel, Hobden *et al.*, 2019).

La détérioration des cellules hôtes se fait par la production d'enzymes digestives tels que les lipases, les protéases et les nucléases ainsi que par l'élaboration des toxines protéiques dites 'exotoxines' notamment les toxines porogènes comme les hémolysines, ou également des endotoxines non protéiques qui sont principalement les LPS des bactéries à Gram négatif et les ATs des bactéries à Gram positif. La multiplication intracellulaire contribue aussi à la destruction cellulaire. D'autres agents pathogènes agissent en perturbant seulement la fonction des cellules sans blessure pour induire des troubles pathologiques (tableau VIII) (Wilson, Schurr *et al.*, 2002 ; Ryan, Ray *et al.*, 2014).



Figure 04 : Mécanisme d'une infection bactérienne (Rayan, Ray et al., 2014).

(a) Une bactérie se fixe à la surface d'une cellule hôte, se multiplie et se propage à travers la cellule vers la circulation sanguine. (b) Une bactérie se fixe et injecte des exotoxines dans la cellule hôte via son système de sécrétion et endommage la cellule tout en restant à la surface. Tableau VII : Quelques espèces pathogènes et leurs caractéristiques biochimiques, morphologiques, physiologiques et cliniques.

Espèse pathogène	Caractéristiques	Transmission	Facteurs de virulence	Pathologie associée
Bacillus subtilis	Bacille ubiquiste, sporulé,	Les eaux et les	Les hémolysines III, les cytolysines, les	L'infection des yeux,
	Gram positif, aérobie stricte,	aliments	endopeptidases Clpc, les entérobactines,	les infections génito-
	opportuniste.	contaminés.	les pyoverdines, les auryolysines, et les	urinaires et les
			uréases	méningites.
Référence	(Winstein	et Colburn, 1950 ; Gu	, Sun et al., 2019; Riedel, Hobden et al., 2	019)
Enterococcus	Coccus, Gram positif,	Les infections	Les protéines de surfaces et	Les sepsis néonatales,
faecalis	anaérobie facultatif, non	nosocomiales et les	d'agrégation, les cytolysines, les	les endocardites et les
	sporulé non mobile.	eaux contaminées.	hémolysines et les métalloprotéases à	infections urinaires.
			zinc (gélatinases).	
Référence		(Hoskisson, 201	8; Riedel, Hobden et al., 2019)	
Escherichia coli	Bacille intestinal, Gram	Néonatale, ou une	-La multiplication des bactéries elles-	Les infections des
	négatif, anaérobie facultatif,	propagation extra-	mêmes (invasion).	voies urinaires, le
	opportuniste.	intestinale, via les	-Les Ag capsulaires K.	syndrome urémique,
		fèces des animaux	-Les entérotoxines cytotoxiques	les colites hémo-
		ou par ingestion	(protéolytiques).	rragiques, les
		des eaux et des	-Les hémolysines et les sidérophores.	méningites et les
		aliments		sepsis.
		contaminés		
Référence	(Hufnagel, Depas et al., 2015; Riedel, Hobden et al., 2019; Sarowska, Futoma-Koloch et al., 2019)			

Klebsiella	Bacille, Gram négatif,	Ingestion des	Les Ags capsulaires O, les LPS les	Les infections
pneumoniae	anaérobie facultatif, non	aliments et des	sidérophores et les entérobactines.	respiratoires, les
	mobile, opportuniste.	eaux contaminés		méningites et les
				entérocolites.
Référence	(Ryan, Ray et al., 2014; Khaertynov, Anokhin et al., 2018)			
Salmonella typhi	Bacille entérique, anaérobie	Ingestion des eaux	L'invasion, l'Ag capsulaire Vi de la	La fièvre entérique ou
	facultatif, Gram négatif,	et des aliments	résistance à l'activité bactéricide du	la fièvre typhoïde
	mobile, catalase positive,	contaminés ou	sérum, les endotoxines LPS, le lipide A,	
	non sporulé.	également via les	les entérochélines et les entérotoxines.	
		animaux.		
Référence	(Popoff et Norel, 1992; Riedel, Hobden et al., 2019)			
Shigella	Bacille, Gram négatif,	Ingestion des eaux	Les toxines Shiga (Stx).	La shigellose
dysenteriae	anaérobie facultatif, non	et des aliments		
	sporulé, non mobile.	contaminés.		
Référence	(Ryan, Ray et al., 2014; Madsen, Skov et al., 2017)			
Vibrio cholerae	Bacille en forme de virgule,	Ingestion des	Les toxines ADP-ribosylante de type A-	Choléra (diarrhée
	Gram négatif, anaérobie	aliments et des	B cholériques.	aqueuse)
	facultatif, mobile, oxidase	eaux contaminés.		
	positive, non sporulé.			
Référence	(Ryan, Ray <i>et al.</i> , 2014)			

II. Les processus d'inactivation bactérienne

La lutte contre les bactéries pathogènes étant des biocontaminants dangereux impliqués dans plusieurs domaines notamment le domaine médical, vétérinaire, dentaire, industriel, pharmaceutique, environnemental et agroalimentaire, présente une préoccupation importante qui fait appel à la décontamination basée sur l'inactivation ou l'élimination totale des micro-organismes (bactéries, champignons, virus, etc.) en termes du contrôle de contamination ou de la prévention des infections notamment nosocomiales, liée à un nettoyage préliminaire (Seltzer, 1994 ; McDonnell, 2017).

Diverses méthodes physiques et chimiques sont utilisées à ces fins dans les applications d'antisepsie, de désinfection et de stérilisation. La désinfection et la stérilisation sont utilisées généralement pour contrôler les micro-organismes sur tous les milieux inertes tels que les surfaces ou les liquides, tandis que l'antisepsie est particulièrement associée à la réduction microbienne de la peau ou des muqueuses (Rodier, Legube *et al.*, 2009; McDonnell, 2017).

II.1. La stérilisation

La stérilisation est définie comme un processus d'élimination ou de destruction totale de toutes les formes de vie microbienne y inclue les spores des bactéries et les formes végétatives, par diverses méthodes physiques et chimiques. Par définition, le stérilisant chimique est un produit utilisé pendant une durée plus longue de 3 à 12 heures pour détruire toute forme microbienne. Communément, la stérilisation approuve une réduction $\geq 10^{-6} \log$ UFC (unité formant colonie) des spores les plus résistantes, obtenue à la moitié du temps d'un cycle régulier (Mohapatra, 2017).

II.2. La désinfection

La désinfection est le procédé d'élimination relative ou d'empêchement de développement de toutes les formes de vie microbienne à l'exception des spores bactériennes, accompli par plusieurs méthodes physiques et chimiques appliquée à une durée plus courte (Rodier, Legube *et al.*, 2009 ; Mohapatra, 2017). En principe, la désinfection aboutit à une réduction $\geq 10^{-3}$ log UFC des micro-organismes (Mohapatra, 2017) et d'après l'association française de normalisation AFNOR (norme NFT 72-101), le résultat de cette opération est limité aux micro-organismes présents au moment de l'opération (Steinmetz et Larcher-Micouin, 2005).

II.3. Les principaux agents physiques et chimiques antimicrobiens

L'ensemble des agents physiques et chimiques marqués par la propriété antimicrobienne létale, déterminent le groupe des 'germicides' qui est généralement synonyme des désinfectant et le groupe des 'biocides' signifiant par essence les stérilisants (Ingraham et Fleischer, 2003).

Couramment, ces antimicrobiens prennent une autre appellation lorsque l'activité létale devient spécifique au cible. À titre exemple, les 'bactéricides' sont des antimicrobiens agissant essentiellement contre les bactéries, les 'sporocides' également font face aux spores des bactéries et les 'fongicides' ciblant en particulier les champignons.

Dans certains cas l'activité antimicrobienne parue juste inhibitrice et non létale, elle ralentit temporairement la croissance et la multiplication des micro-organismes, c'est pourquoi l'agent antimicrobien se dit 'microbiostatique'.

Au même titre que les germicides et les biocides, une fois cette activité est dirigée spécifiquement contre le micro-organisme cible, l'appellation de l'agent responsable se change respectivement, par exemple, un 'bactériostatique' se dit pour un antimicrobien à activité inhibitrice de la croissance des bactéries, alors qu'un 'fongistatique' se dit pour un microbiostatique destiné essentiellement pour retarder la croissance les champignons.

Conformément à la nature et au mode d'action réactionnel, les processus antimicrobiens sont diversifiés et se particularisent ainsi souvent (McDonnell, 2017).

Le tableau VIII ci-dessous traite comme exemples quelques agents physiques et chimiques fréquemment utilisées dans les occupations de stérilisation et de désinfection.
	Agent	Utilisation	Mode d'action	Avantages	Inconvénients
	La stérilisation	stérilisation des La chaleur associée à		-Pouvoir antimicrobien à large	-Ne convient pas aux
	à la vapeur ou	matériaux	l'humidité provoque la	spectre, et à un facteur de	matériaux sensibles à la
	la chaleur	médicaux,	destruction des germes en	sécurité important.	température ou à la pression.
	humide	dentaires et	provoquant la dénaturation	provoquant la dénaturation -Fiable et efficace avec des -I	
		vétérinaires.	des protéines et des lipides	coûts faibles.	des matériaux stérilisés avant
			constituant les cellules.		de les utiliser.
	La réfrigération	Conservation des	Un effet bactériostatique se	- Au minimum, les conditions	-Elle permet le développement
Ie	ou la basse T°	aliments.	distingue notamment après	froides inhibent l'activité des	des bactéries psychrophiles et
siqu			l'inhibition de certaines	enzymes ce qui empêche la	certains champignons.
Phy			enzymes bactériennes.	croissance microbienne.	
	Le	Désinfection des	Un germicides induisant	-Facile à manipuler et	-Avec le temps il provoque des
	rayonnement	liquides, de l'air et	l'altération des acides	n'engendre pas des sous-	dommages sur les surfaces
	ultraviolet non des surfaces. nucléiques surtout l'ADN		nucléiques surtout l'ADN	produits c'est pourquoi il	traitées et des brûlures cutanées
	ionisant		par la création des liaisons	s'utilise à large spectre comme	ainsi que des lésions ir-
			covalentes entre les bases	alternative au chlore pour la	réversibles des tissus oculaires
			azotées adjacentes.	désinfection de l'eau.	chez les manipulateurs.

Tableau VIII: Quelques agents physiques et chimiques antimicrobiens (Sharma et Bhattacharya, 2017; Barba, Koubaa et al., 2017; McDonnell, 2017).

	La filtration	Contrôle,	-En principe elle vise	- Simple, économique et autant	-Elle n'éliminer et n'inactive
		désinfection et	seulement à éliminer	agent physique stérilisant, elle	pas forcément tous les micro-
		stérilisation des	physiquement via les pores	est efficace.	organismes surtout ceux à très
		liquides et de l'air	des filtres à taille spécifique	- Adaptée pour réduire les	petite taille, ainsi qu'avec le
		surtout dans les	les contaminants des	charges microbiennes dans les	temps elle perd son efficacité.
		industries	liquides ou de l'air.	matériaux sensibles à la	- L'intégrité des filtres doit être
		pharmaceutiques	-Dans certains cas le filtre	chaleur comme les	régulièrement vérifiée en se
		et bio-	devient stérilisant par	préparations pharmaceutiques.	référant à l'échantillonnage
ysique		technologiques. l'intégration des agents			microbiologique ou les tests de
			biocides dans sa conception.		rétention.
Ph	L'ultrason		La vibration mécanique des	-Facile à utiliser.	-N'est pas entièrement
		Desinfection de	ondes ultrasoniques peut	-Ne nécessite pas une attention	autosuffisant.
		l'eau et certains	être amenée à endommager	constante.	- La repousse des micro-
		aliments.	les structures cellulaires des		organismes est également
			micro-organismes		possible
			notamment les bactéries en		
			se basant sur le phénomène		
			de la cavitation.		

L'acide Désinfe	ection des -Un ox	ydant qui agit surtout	- Il a une activité	-A forte concentration il est
peracetique eaux, de	es surfaces sur la	a paroi bactérienne,	antimicrobienne à large spectre	irritant pour les yeux et les
$(C_2H_4O_3)$ et les r	natériaux pertu	rbe la perméabilité	à des concentrations	muqueuses des systèmes
médica	aux, ainsi membr	anaire et dénature les	relativement faibles.	respiratoires.
explo	oité dans protéir	nes et les enzymes en	- Il se décompose en sous-	-La compatibilité avec les
l'indus	trie agro-	particulier.	produits non toxiques (l'eau et	matériaux peut être un
alime	ntaire et -Entr	raîne la rupture des	l'acide acétique).	problème, en particulier le
pharma	aceutique. brins	d'ADN et d'ARN.		cuivre et certains plastiques.
Le dioxyde de -Désinf	ection des Pertu	rbe les parois et les	-A un large spectre d'activité	-Il peut être irritant pour les
ع chlore eaux p	otables et membra	anes microbiennes en	antimicrobienne, à faible	manipulateurs, ainsi
. de la constant de l	ainsi que réagis	sant avec les acides	concentration il peut être	qu'explosif à > 10% dans l'air.
les surfa	aces, aussi gras e	et les acides aminés	bactéricide et virucide.	-Sensible à la lumière.
utilise	é dans le notam	ment le tryptophane,	-Utilisé comme nettoyant et	-Problème de compatibilité
blanchi	ment pour la cys	stéine et la tyrosine.	pour le contrôle des biofilms.	avec certains matériaux.
les in	dustries.			
Conser	vation des Provo	que l'oxydation et la	- Un agent efficace pour le	- Un agent oxydant très réactif
L'ozone alir	nents, dé	composition des	contrôle du goût et des odeurs	pose des problèmes de la
(O ₃) fumig	gation et cons	tituants cellulaires	dans le traitement des eaux.	compatibilité avec les
désinfe	ection des surtou	ut l'ADN et l'ARN,	-Considéré comme méthode	matériaux.
eaux p	otables et ainsi q	ue l'inactivation des	écologique de désinfection.	-Exige l'humidification pour
us	sées. enz	zymes cellulaires.		les applications de fumigation.

	Le peroxyde	peroxyde Antiseptie, -Un agent oxydant		- Un biocide puissant, efficace	- L'exposition directe à des
	d'hydrogène	conservation,	hautement réactif,	à faibles concentrations et	concentrations élevées de H ₂ O ₂
	(H ₂ O ₂)	désinfection,	responsable de l'oxydation	sporocide surtout à fortes	sous forme liquide peut
		fumigation des	et l'altération des composés	concentrations.	provoquer des brûlures
		aliments et	cellulaires.	-Considéré comme un agent	cutanées et sous forme
		stérilisation des	-Il vise notamment les	non toxique respectueux de	gazeuse, il induit une irritation
		surfaces en	liaisons peptidiques et les	l'environnement.	et des lésions des muqueuses
		industries et en	doubles liaisons des acides		même à des concentrations
		laboratoires.	gras.		plus faibles.
Je	Les métaux	-Désinfection des	-Ils perturbent l'intégrité et	- Sont des bactéricides	-A fortes concentrations le Cu
miq	lourds :	eaux potables et	la perméabilité cellulaire.	efficaces, puissants à des	devient toxique.
Chi	le cuivre (Cu)	ceux de piscines.	-Ils affectent les structures	faibles concentrations, surtout	- La surutilisation d'Ag
	et l'argent (Ag)	-Dans les	protéiques et empêchent	le cuivre qui est stable	provoque des brûlures de la
		applications	leurs fonctions en	considéré comme fongistatique	peau et des muqueuses et peut
		agricultures et la	interagissant avec les	ou fongicide au même temps.	empêcher la cicatrisation des
		conservation des	groupements amines,	- Les méthodes d'ionisation	plaies.
		aliments.	carboxyles et thiols.	cuivre-argent ne sont pas	-Egalement certaines bactéries
		-Désinfection des	-Ils se lient au squelette	corrosives.	comme E. coli, peuvent
		surfaces des	d'ADN et entrave son	-Elles sont faciles à installer et	développer une résistance aux
		dispositifs	fonctionnent.	économiques, peuvent être	ions du Cu et de l'Ag.
		médicaux.		alternatives à la chloration.	

II.4. Les procédés d'oxydation avancés

Les processus d'oxydation dépolluants à activité antimicrobienne se répertorient majoritairement, en procédés d'oxydation traditionnels et procédés d'oxydation avancés (POA) (Sylvie et Pierre, 2010).

Les POA, sont des éco-traitements combinés, développés à la base des oxydants primaires dits traditionnels tels que l'O₃ et le H_2O_2 , afin d'avoir des oxydants secondaires puissants possédant un potentiel d'oxydo-réduction plus élevé, vis-à-vis les polluants organiques, inorganiques et microbiens.

La mise en valeur de divers POA est généralement liée à de nombreux systèmes d'activation sophistiqués basés essentiellement sur l'activation chimique, photochimique ou catalytique, l'électrolyse de l'eau, la sonolyse, la décharge plasma et le bombardement électronique, destinés à dynamiser les oxydants primaires et induire la formation d'entités radicalaires notamment les radicaux hydroxyles (HO•) (figure 05).

Par définition, un radical hydroxyle (HO•) est une espèce chimique instable hautement réactive à une demi-vie de l'ordre de 10⁻⁹ seconds, composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène portant un électron célibataire non apparié sur son orbital externe. Sur le fond, les radicaux hydroxyles (HO•) sont des molécules issues de la rupture homolytique des liaisons covalentes, aptes à initier une chaîne de réactions radicalaires capables d'oxyder la plupart des polluants organiques jusqu'à leur minéralisation complète (CO₂, H₂O) (Zaviska, Drogui *et al.*, 2009 ; Sylvie et Pierre, 2010), ainsi qu'elle peut endommager les cellules bactérienne en attaquant la paroi cellulaire, la membranes cytoplasmique et les structures intracellulaires (Robertson, Robertson *et al.*, 2012).



Figure 05 : La diversité des procédés d'oxydation avancés (Zaviska, Drogui *et al.*, 2009 ; Sylvie et Pierre, 2010).

La photocatalyse pour l'inactivation des bactéries

I. La photocatalyse et son progrès sous l'œil des scientifiques

D'apres Mokhbi, Korichi *et al.* (2019), le terme 'photocatalyse' a été introduit dans les années 1930. Etymologiquement, ce terme est issu de trois mots grecs : 'phôtos' (lumière), 'kata' (vers le bas ou l'arrière) et 'lysis' (dissolution ou décomposition) (Chantal, Benoit *et al.*, 2011). La photocatalyse peut donc être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur est activé par l'absorption de photons d'énergie adaptés au solide (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques et d'inactiver des bactéries (Liou et Chang, 2012).

Il existe deux types de réactions photocatalytiques à savoir la photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène (Khan, Adil *et al.*, 2015). La photocatalyse se dit homogène, lorsque les réactifs et les photocatalyseurs se trouvent dans la même phase (Wu et Chang, 2006). Par contre, la photocatalyse est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, dont il ne doit être ni consommé ni altéré (Mei, Han *et al.*, 2018).

Depuis la découverte du pouvoir photocatalytique du dioxyde de titane (TiO₂), un énorme intérêt est porté à la photocatalyse. Historiquement, on se réfère toujours à 1972, quand Fujishima et Honda ont démontré que l'eau pouvait se décomposer en H₂ et O₂ sur des électrodes de TiO₂ en subissant des réactions d'oxydoréductions (Hashimoto, Irie *et al.*, 2005). Cette découverte a marqué le début des études approfondies pour comprendre et développer des applications pour ce matériau. L'un des intérêts de recherche était lié à son application dans la dépollution de l'environnement par Frank et Bard en 1977. Un autre domaine de recherche était l'application possible dans le renouvellement et le stockage d'énergie initié par Bard en 1982 (Liou et Chang, 2012). En 1985, Matsunaga, Tomoda *et al.*, ont été les premiers à signaler la destruction de cellules bactériennes dans l'eau par des particules semi-conductrices de TiO₂ chargées de platine irradiées par la lumière ultraviolette (Carré, Hamon *et al.*, 2014). Cela est devenu depuis l'un des aspects les plus étudiés de la photocatalyse à la base TiO₂.

Récemment, la recherche s'est étendu à l'application potentielle de la photocatalyse à base de TiO_2 dans le domaine de l'environnement, y compris les surfaces autonettoyantes, la stérilisation, les systèmes de purification de l'air et de dépollution de l'eau, essentiellement pour la dégradation des micro-organismes pathogènes, entre autres les bactéries, fournissant ainsi une nouvelle approche de la désinfection (Chantal, Benoit *et al.*, 2011 ; Nakata et Fujishima, 2012 ; Sharma et Bhattacharya, 2017).

II. Principe générale de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène, celle qui désigne principalement le terme photocatalyse de nos jours, est une technologie basée sur l'excitation d'un semi-conducteur (généralement le TiO₂) par la lumière (UV-A : 315 à 400 nm ou visible).

Sous l'action de photons, le semi-conducteur (Sc) ou le catalyseur produit des radicaux libres très oxydants permettant la destruction de composés adsorbés sur sa surface (Zong, Mukherji *et al.*, 2011 ; Mokhbi, Korichi *et al.*, 2019). Le Sc TiO₂ convertit l'énergie photonique en énergie chimique par réaction d'oxydo-réduction. Cela provoque les sites d'activation du TiO₂ et la dégradation moléculaire des composés présents (Saeed, Sadiq *et al.*, 2018). Le processus de dégradation consiste alors en une succession d'oxydations radicalaires initiées par des oxydants forts comme l'OH• directement généré par la photolyse des molécules d'eau adsorbées sur les sites actifs de TiO₂ (Chong, Jin *et al.*, 2010).

Les polluants et les constituants organiques des bactéries adsorbés sur le catalyseur sont ensuite dégradés par des réactions radicalaires successives conduisant à la formation des espèces minérales non toxiques (Malato, Fernández-Ibáñez *et al.*, 2009). La figure 06 résume tous les processus physiques et chimiques créant le phénomène photocatalytique.



Figure 06 : Processus physiques et chimiques du phénomène photocatalytique (Mokhbi, Korichi *et al.*, 2019).

III. Mécanisme de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est basée sur le principe de génération d'une paire électron (e^{-}) / trou (h^{+}) lors de l'absorption d'un photon par un Sc.

Lors de l'absorption d'un photon d'énergie suffisamment élevée, un électron est excité et passe de la bande de valence (BV ou dernière bande totalement ou partiellement occupée par des électrons dans la théorie des bandes) vers la bande de conduction (BC ou première bande non occupée par des électrons) du Sc (Zaviska, Drogui *et al.*, 2009 ; Chantal, Benoit *et al.*, 2011).

La différence d'énergie ou la distance entre la bande BV et la bande BC est appelée bande interdite (GAP). La valeur de GAP détermine l'énergie (Eg) minimale que le photon doit avoir pour exciter un électron vers la bande BC (Chantal, Benoit *et al.*, 2011).

Pendant le processus d'absorption d'un photon, il y a déplacement d'un électron sur la bande BC (e_{BC}) et formation d'une lacune, qu'on nomme 'trou' sur la bande BV (h_{BV}) (Eq.1). On considère l'électron et le trou comme des porteurs de charges. Les charges e^{-}/h^{+} migrent à la surface de Sc ou elles servent de sites redox pour la destruction des polluants adsorbés (Shan, Ghazi *et al.*, 2010 ; Laxma Reddy, Kavitha *et al.*, 2017).

$$Sc + hv \rightarrow e^{-}BC + h^{+}BV$$
 (1)

La figure 07 montre comment les espèces oxydantes sont générés quand un photocatalyseur est irradié par une lumière dont l'Eg est supérieure ou égale à l'Eg de sa GAP ($hv \ge E_g$) et leur mode d'action sur l'eau et les polluants.





L'électron peut ainsi participer à des réactions de réduction (photo-réduction) et le trou à des réactions d'oxydation (photo-oxydation). Le trou h⁺ peut donc par exemple oxyder une molécule d'eau ou un anion hydroxyle OH⁻ adsorbé à la surface du photocatalyseur pour former un radical hydroxyle OH[•] très réactif (Eq.2-3) (Josset, Keller *et al.*, 2008 ; Foster, Ditta *et al.*, 2011).

 $h^+ + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^+ (2)$ $h^+ + OH^- \rightarrow OH^{\bullet} (3)$

L'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbé et former un radical d'anion superoxyde O_2^{\bullet} (Eq.4) capable de participer à son tour à des réactions d'oxydation et de générer des radicaux per hydroxyles HO_2^{\bullet} et hydroxyles OH^{\bullet} (Eq.5-6-7) (Rauf et Ashraf 2009).

 $O_{2} + e^{-} \rightarrow O_{2}^{\bullet} \qquad (4)$ $O_{2}^{\bullet} + H^{+} \rightarrow HO_{2}^{\bullet} \qquad (5)$ $2H_{2}O^{\bullet} \rightarrow O_{2} + H_{2}O_{2} \qquad (6)$ $H_{2}O_{2} \xrightarrow{h\nu} 2 OH^{\bullet} \qquad (7)$

Selon Zhao et Yang (2003), les polluants présents peuvent alors réagir avec ces espèces oxygénées réactives, en particulier les radicaux hydroxyles selon l'équation suivante (Eq.8) :

Polluant (P) + OH[•]
$$\rightarrow$$
 CO₂ + H₂O (8)

Cependant, beaucoup de composés organiques (P) sont susceptibles d'être oxydés directement par les trous photo-générés en formant le radical cation $P^{+}(Eq.9)$:

$$P + h^+ \rightarrow P^{+\bullet}$$
 (9)

Les radicaux-cations P^{+•} peuvent ensuite réagir par exemple avec H₂O, O₂ et, O₂^{••} pour conduire aux produits d'oxydation finaux (Chantal, Benoit *et al.*, 2011).

D'après Malato, Fernández-Ibáñez *et al.* (2009) et Herrmann (2010), il est possible de décomposer le processus de photocatalyse en quatre étapes:

1. Absorption de la lumière.

2. Séparation de la paire électron (e-) / trou (h+) (migration vers la surface du matériau).

3. Réaction redox à la surface (étape où se déroule la réaction photocatalytique à proprement dite).

4. Migration diffusionnelle des produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide.

IV. Les semi-conducteurs en photocatalyse

Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs, activés via l'adsorption de photons à haute Eg et ont la capacité d'accélérer la réaction de photodégradation sans être consommés (Saeed, Sadiq *et al.*, 2018). Un photocatalyseur idéal doit être non toxique, résister à la photocorrosion, économique et facilement disponible. Il doit également être thermodynamiquement stable, activé sous lumière visible et/ou proche UV, capable de générer des paires électron(e-) / trou (h+) hautement énergétiques et à durée de vie élevée (Carp, Huisman *et al.*, 2004).

IV.1. Les oxydes métalliques comme photocatalyseurs

Divers semi-conducteurs ont été testés en photocatalyse hétérogène. On peut citer parmi eux les oxydes et les sulfures : TiO_2 , MgO, ZnO, CeO₂, ZrO₂, WO₃, SnO₂, Fe₂O₃, CdS, ZnS, etc. Outre le TiO₂, ces photocatalyseurs présentent en général des efficacités bien plus faibles que celles du TiO₂ et souvent sont instables, voire toxiques (Mills, Davies *et al.*, 1993 ; Hoffmann, Martin *et al.*, 1995 ; Vinu et Madras, 2010).

En raison de leur résistance à la photocorrosion, les oxydes métaliques semiconducteurs qui possèdent une structure électronique à large GAP ont été largement utilisés dans le processus d'oxydation photocatalytique (tableau IX) (Shokoohi, Poureshgh *et al.*, 2018).

Tableau IX : Energie et longeur d'onde de bandes GAP des semi-conducteurs métalliques les plus utilisés en photocatalyse (Malato, Fernández-Ibáñez *et al.*, 2009 ; Vinu et Madras, 2010 ; Mozia, 2010).

Semi-conducteur (Sc)	Egap (eV)	Longueur d'onde $\lambda_{gap}(nm)$
WO ₃	2,8	443
TiO ₂ (rutile)	3,0	410
TiO ₂ (anatase)	3,2	380
ZnO	3,2	440

Les photocatalyseurs à base de TiO_2 et d'oxyde de Zinc (ZnO) ont été largement employés pour décomposer des polluants hautement toxiques et non biodégradables ainsi que pour inactiver des bactéries pathogènes, présents dans l'air et dans l'eau (Fujishima, Rao *et al.*, 2000 ; Pigeot-Rémy, Simonet *et al.*, 2012). Jusqu'à présent, les meilleures performances photocatalytiques avec un maximum de rendement quantique ont été obtenues avec le TiO₂ de structure cristalline anatase (Carré, Hamon *et al.*, 2014 ; Rodríguez-González, Obregón *et al.*, 2020).

IV.2. Le semi-conducteur TiO₂

L'oxyde de titane (TiO₂) est un excellent candidat comme matériau photocatalytique. Cet oxyde métallique est presque le seul matériau adapté à une utilisation industrielle pour des applications environnementales à l'heure actuelle et probablement à l'avenir (Hashimoto, Irie *et al.*, 2005 ; Malato, Fernández-Ibáñez *et al.*, 2009). Cela se justifie par son abondance, sa stabilité chimique élevée qui le rend non toxique, sa capacité d'oxydation excellente, sa photo-activité la plus efficace, son faible coût de production ainsi que ses propriétés physicochimiques et de structure (Liou et Chang, 2012 ; Song, Jung *et al.*, 2014).

Il est relativement peu abondant mais aisément productible à partir de minerais d'ilmenite (FeOTiO₂) et de rutile (TiO₂) (Lu, Wu *et al.*, 2011). Il peut être trouvé dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques : l'anatase, le rutile et la brookite (figure 08) (Carp, Huisman *et al.*, 2004). Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques de TiO₂ (Chantal, Benoit *et al.*, 2011).





(a) Représente la forme anatase. (b) Représente la forme rutile. (c) Représente la forme brookite. Les grandes sphères vertes représentent les atomes de Ti et les petites sphères rouges représentent les atomes d'O.

Le TiO₂ absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 410 et 385 nm respectivement pour les formes rutile et anatase (Chantal, Benoit *et al.*, 2011). Cependant, le TiO2 ayant une GAP d'environ 3.2 eV (l'anatase) n'absorbe que des photons dans l'UV limitant ainsi ses applications sous la lumière visible et solaire (Liou et Chang, 2012).

IV.3. Méthodes d'augmentation de l'activité des photocatalyseurs

IV.3.1. Les nanoparticules en photocatalyse

D'après Takanabe (2017), l'utilisation des oxydes sous forme de nanoparticules permet d'augmenter l'activité catalytique. En effet, la petite taille permet de limiter la recombinaison des électrons et des trous. D'abord, cela limite la récurrence de défauts dans la structure cristalline et diminue ainsi les sites de recombinaison. De plus, la surface active du matériau est augmentée. Pour favoriser au maximum l'activité photocatalytique et diminuer la recombinaison des porteurs de charge, on augmente la surface du matériau le plus possible et on diminue le volume interne. C'est donc pourquoi les nanoparticules sont largement étudiées comme photocatalyseurs (Mei, Han *et al.*, 2018).

Il existe des défis dans l'utilisation à grande échelle de nanoparticules telles que TiO₂ et ZnO dans le traitement de l'eau en raison de la difficulté de leur séparation et de leur récupération après traitement (Martins, Cazetta *et al.*, 2017 ; Lei, Pi *et al.*, 2017). Cependant, des mesures ont été adoptées pour surmonter ces lacunes. Il s'agit notamment du dopage des nanomatériaux d'oxyde métallique et de l'immobilisation des nanomatériaux sur des matrices appropriées (Mustapha, Ndamitso *et al.*, 2020).

IV.3.2. Le dopage des semi-conducteurs

Dans le cas de TiO₂ et de ZnO, deux facteurs majeurs limitent leur large utilisation comme photocatalyseurs. Ce sont des Sc avec, respectivement, une GAP de 3,0-3,2 eV (380-415 nm) et 3,2-3,6 eV (350-380 nm). Ils utilisent donc seulement environ 3- 4% de la lumière du spectre solaire et nécessitent des irradiations UV pour leur utilisation comme catalyseurs. Le deuxième facteur est le fait que les paires électron (e-) / trou (h+), générées par irradiation UV, se recombinent facilement. Ce qui les rend moins efficaces vis-à-vis de la photodégradation des polluants dans le visible (Dozzi, Prati *et al.*, 2009).

Le dépôt des métaux nobles tels que le Pt, l'Au et l'Ag sur la surface de TiO₂, et d'Ag et d'Au sur ZnO et leur dopage par des ions métalliques (Fe^{3+,} Cr³⁺) ont montré une réduction de la vitesse de recombinaison des paires électron (e-) / trou (h+) et l'augmentation de l'activité photocatalytique dans le visible. Cela est dû à l'absorption de la lumière visible suite au déplacement de la bande d'absorption de TiO₂ et de ZnO vers des grandes longueurs d'onde (figure 09) (Mei, Han *et al.*, 2018).



Figure 09 : La réaction photocatalytique de TiO₂ (Liou et Chang, 2012).

(a) La réaction photocatalytique TiO_2 sensible aux ultraviolets (UV). (b) Réaction photocatalytique TiO_2 sensible à la lumière visible.

Liou et Chang (2012) expliquent qu'en raison de la grande GAP, seuls les photons de haute Eg (UV, hv) peuvent exciter le TiO₂ pour générer une paire d'électrons libres (e⁻) et un trou d'électrons (h⁺). Après le dopage des impuretés, les photocatalyseurs restent excitables par les photons UV, à cause des intra-bandes créées par l'impureté. Cependant, les photons de faible Eg, tels que la lumière visible (hv2, hv3, hv4 et hv5) peut également exciter les électrons du photocatalyseur en plusieurs étapes.

V. La photocatalyse appliquée à l'inactivation des bactéries

La photocatalyse au TiO₂ a été intensivement appliquée à l'inactivation d'un large spectre de micro-organismes (Sontakke, Modak *et al.*, 2011 ; Rtimi, Nesic *et al.*, 2015 ; Gao, An *et al.*, 2012). Les espèces réactives de l'oxygène telles que (OH• et O₂•-), produites par l'activité photocatalytique du TiO₂ sous irradiation UV, sont hautement réactifs et aptes à tuer ou inactiver les bactéries notamment, d'une manière plus efficace que les UV seuls (Song, Jung *et al.*, 2014 ; Laxma Reddy, Kavitha *et al.*, 2017). Dès 1985, plusieurs études intéressées à l'inactivation des bactéries ont démontré les propriétés antibactériennes de la photocatalyse hétérogène vis-à-vis de différentes espèces (*Lactobacillus acidophilus, Escherichia coli, Proteus mirabilis, Pseudomonas aeruginosa*) (Matsunaga, Tomoda *et al.*, 1985 ; Poulios, Spathis *et al.*, 1999 ; Foster, Ditta *et al.*, 2011). Dans leur article, Carré, Hamon *et al.* (2014) signalent qu' à l'heure actuelle, l'effet antimicrobien de la photocatalyse n'est plus à démontrer, mais quant au mode d'action régissant ce phénomène, des questions demeurent, notamment en ce qui concerne les EROs réellement impliqués dans l'effet bactéricide et dans les phénomènes de peroxydation lipidique (LPO) ou bien les modifications protéiques majeures pouvant résulter de la photocatalyse à la base de TiO₂.

V.1. Les mécanismes d'action proposés pour l'inactivation photocatalytique des bactéries

Le premier mécanisme d'action proposé dans la littérature implique une oxydation de la coenzyme A intracellulaire (CoA), qui inhibe la respiration cellulaire et provoque ensuite la mort de la bactérie par contact direct entre les particules de TiO_2 et la cellule bactérienne cible.

Le deuxième mode de destruction proposé par Saito et ses partenaires en 1992, est basé sur un trouble important de la perméabilité cellulaire et la décomposition des parois cellulaires provoquant la mort de la cellule bactérienne (Pichat, 2013).

Imlay (2003) met en avant que les dommages liés aux parois cellulaires ont lieu avant ceux liés à la membrane cytoplasmique. De ce fait, le traitement photocatalytique augmente progressivement la perméabilité cellulaire et permet ensuite l'efflux de constituants intracellulaires, qui finissent par entraîner la mort des cellules.

Le mécanisme de l'inactivation bactérienne par photocatalyse est toujours en discussion. En effet, ce processus se produit par différents mécanismes généralement définis comme une inactivation endogène directe et indirecte et une inactivation exogène indirecte (Fouad, Gar Alalm *et al.*, 2020).

V.1.1. Inactivation directe endogène

L'inactivation directe endogène coïncide avec les dommages de l'ADN résultant des photons de l'irradiation UV sans aucune contribution des espèces réactives de l'oxygène (EROs) (Fouad, Gar Alalm *et al.*, 2020).

La lumière UV-A n'affecte pas que l'ADN ; cependant, plusieurs études ont rapporté que des enzymes antioxydantes telles que la superoxyde dismutase (SOD) et la catalase (CAT) peuvent être désactivées par l'irradiation UV-A. En outre, les protéines contenant du fer peuvent également subir une dégradation partielle libérant des ions Fe²⁺ dans la cellule (Pichat, 2013).

V.1.2. Inactivation indirect endogène et exogène

Les EROs générés sont responsables de la photo-inactivation indirecte, qui implique un transfert d'énergie ou d'électrons avec les composants internes (endogènes) ou externes (exogènes) des cellules bactériennes (Fouad, Gar Alalm *et al.*, 2020).

Dans la phase initiale d'inactivation, les EROs attaquent les composants simples des membranes extérieures des bactéries gram négatives tels que les pentoses, les hexoses, les heptoses et les sucres aminés, et de la paroi cellulaire des bactéries gram positives (les figures 10 et 11).



Figure 10 : Le mécanisme d'inactivation indirecte exogène proposé pour les bactéries Gram positives (Laxma Reddy, Kavitha *et al.*, 2017).



Figure 11 : Le mécanisme d'inactivation indirecte exogène proposé pour les bactéries Gram négatives (Laxma Reddy, Kavitha *et al.*, 2017).

A ce stade, l'affrontement entre les EROs et les cellules se déroule à l'extérieur de leur corps, et par conséquent, les bactéries peuvent avoir encore la capacité de se défendre par un mécanisme d'autoréparation si le traitement d'oxydation avancée s'arrêterait (Fouad, Gar Alalm *et al.*, 2020).

La détérioration de l'enveloppe extérieure de la bactérie entraîne une fuite du cytoplasme et du ribosome (Figure 12), ce qui perturbe les fonctions de la cellule.



Figure 12 : Le mécanisme d'inactivation bactérienne indirecte endogène par les EROs (Fouad, Gar Alalm *et al.*, 2020).

La peroxydation lipidique et la perturbation des porines par les radicaux hydroxyles OH• et autres EROs peut également contribuer à l'inactivation des bactéries (Figure 13). Les porines, étant des protéines de transport membranaire, leur perturbation pourrait entraîner un manque de nutriments et de substrats nécessaires à la survie des cellules.

De plus, les toxines et les déchets peuvent s'accumuler à l'intérieur de la cellule, après la perturbation des porines, ce qui peut bloquer les fonctions cellulaires. En outre, la défaillance des porines entraîne des changements incontrôlés de perméabilité membranaire et des taux élevés de lyse cellulaire, ce qui conduit à une fuite plus rapide des composants intracellulaires (Laxma Reddy, Kavitha *et al.*, 2017 ; Fouad, Gar Alalm *et al.*, 2020).



Figure 13 Peroxydation lipidique et modification de la perméabilité cellulaire par les EROs (Laxma Reddy, Kavitha *et al.*, 2017).

Cependant, en raison de la réactivité élevée et de la courte durée de vie des radicaux OH•, ils ne peuvent pas pénétrer dans la cellule et attaquer les parties vitales de la bactérie, comme l'ADN (Pichat, 2013).

Bien que le radical-anion superoxyde O_2^{\bullet} induit par la photocatalyse puisse jouer un rôle dans les réactions de LPO à des valeurs de pH proches de la neutralité, il peut subir des réactions rapides et disproportionnées en produisant du H₂O₂ (Eq.5 -6), mais son effet direct sur l'inactivation photo-induite par TiO₂ bactéricide peut être négligé.

Cependant, les radicaux superoxydes peuvent avoir un rôle indirect en produisant du H_2O_2 qui a la capacité de modifier la perméabilité de la membrane cellulaire externe et de pénétrer vers l'intérieure de la cellule (figure 14). Parallèlement, les H_2O_2 peuvent participer aux réactions intracellulaires appelées 'réactions de Haber-Weiss' avec les ions Fe²⁺ précédemment libérés par la destruction des protéines contenant du fer induite par les UV-A, et produire des radicaux OH• intracellulaires attaquant l'ADN ou l'ARN et entraînant la mort de la cellule (Kruszewski, 2003 ; Pichat, 2013).



Figure 14 : Représentation schématique de la distance d'action des EROs sur les bactéries (Foster, Ditta *et al.*, 2011).

Le radical hydroxyle généré, agit à proximité des particules des photocatalyseurs, tandis que le H_2O_2 peut diffuser et agir à distance.

L'oxygène singulet ¹O₂, à une durée de vie plus longue que celle de radical OH[•] (de microseconds à nanosecondes), est l'un des EROs produites par photocatalyse hétérogène. Il peut réagir avec les acides gras et les protéines composant la membrane cellulaire et conduit à l'initiation des réactions de la LPO sur les membranes externes, comme il peut endommager les enzymes respiratoires le long de la suppression de la formation d'ATP (Pichat, 2013).

V.2. Les paramètres influençant l'action photocatalytique

Différentes études en littérature ont montré que les processus d'inactivation photocatalytique sur la base des particules TiO₂ dépendent principalement des paramètres biologiques régissant la cinétique de la photocatalyse, des paramètres opératoires physicochimiques, et des paramètres structuraux du photocatalyseur appliqué (Malato, Fernández-Ibáñez *et al.*, 2009 ; Herrmann, 2010 ; Pichat, 2013 ; Tsydenova, Batoev *et al.*, 2015).

V.2.1. Les paramètres biologiques

V.2.1.1. La concentration bactérienne initiale

Une forte concentration bactérienne initiale signifie une concentration plus élevée de bactérie adsorbée à la surface du Sc, ce qui peut diminuer le rendement de la dégradation. En effet, un temps plus long est nécessaire pour l'inactivation bactérienne à une concentration initiale élevée (Tsydenova, Batoev *et al.*, 2015), car les cellules mortes et leurs composants intracellulaires excrétés peuvent entrer en compétition pour les EROs photogénérés ou filtrer la pénétration de la lumière protégeant les bactéries restantes en suspension lors de la désinfection photocatalytique (Pichat, 2013).

V.2.1.2. L'état physiologique des bactéries

L'inactivation bactérienne ne dépend pas seulement du type de bactéries mais aussi de leur phase de croissance. Un certain nombre d'études indiquent que la phase stationnaire de la bactérie est plus résistante à l'inactivation que les cellules en phase exponentielle. La réponse de la phase stationnaire aux changements environnementaux implique la synthèse d'un ensemble de protéines conférant à la bactérie une résistance au choc thermique, à l'oxydation (par exemple, par la lumière UV), à l'hyperosmolarité, à l'acidité et à la pénurie de nutriments (Pichat, 2013).

V.2.2. Les paramètres opératoires physico-chimiques

V.2.2.1. La masse du catalyseur

La vitesse initiale de la dégradation est directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Cependant, après atteinte d'une certaine valeur de masse, un excès de particules peut limiter la pénétration du rayonnement UV. Une masse optimale doit être donc choisie selon la géométrie du réacteur utilisé lors d'un processus d'inactivation photocatalytique (figure 15) (Herrmann, 2005 ; Plantard, Goetz *et al.*, 2011 ; Tsydenova, Batoev *et al.*, 2015).



Figure 15 : Illustration schématique du contact entre les bactéries et les particules de TiO₂ à deux différentes concentrations (A) et (B) lors d'un processus d'inactivation photocatalytique (Caballero, Whitehead *et al.*, 2009).

(A) Représente une faible charge en TiO_2 conférant un optimal contact pour une bonne transmission de la lumière (meilleurs taux de dégradation) ; (B) Représente une forte charge en TiO_2 (un excès) engendrant une mauvaise transmission de la lumière désadapté (effet photocatalytique moindre).

V.2.2.2. La longueur d'onde

L'activation d'un Sc est directement corrélée à son spectre d'absorption, avec un seuil correspondant à son Eg de GAP. Afin d'avoir une activation optimale du Sc ou du catalyseur, les polluants (les réactifs) ne doivent pas absorber de la lumière en faveur de conserver la photoactivation exclusive du catalyseur pour un véritable système catalytique hétérogène (Herrmann, 2010).

V.2.2.3. La composition de milieu aqueux

Plus la matrice aqueuse est complexe, plus la vitesse d'élimination des microorganismes est freinée, car les composants d'une matrice aqueuse compelxe (inorganiques et organiques) à titre exemple les ions inorganiques (HCO_3^- , SO_4^{-2-} , Cl^- , Cu^{2+}) interviennent souvent dans le piégeage des radicaux hydroxyles, le filtrage de la lumière, l'absorption compétitive des photons, l'adsorption à la surface du TiO₂ en modifiant son activité et dans les réactions avec les trous photogénérés (Tsydenova, Batoev *et al.*, 2015).

V.2.2.4. Le flux lumineux (ϕ)

La vitesse de la réaction photocatalytique est proportionnelle au flux ϕ (Tsydenova, Batoev *et al.*, 2015). Une inactivation photocatalytique accrue par le TiO₂ d'*E. Coli*, a été constatée lorsque la densité lumineuse est passée de 400 à 1 000 W/m². Au-delà, la vitesse devient constante due à une élévation du nombre des paires (e-/h+) photogénérées augmentant leur recombinaison. Il est donc conseillé de travailler dans le domaine où la proportionnalité est présente (Rincón et Pulgarin, 2004).

V.2.2.5. Le temps d'irradiation

L'activité antibactérienne et l'efficacité photocatalytique des nanomatériaux sont généralement proportionnelles à la durée d'irradiation (Tahir, Ahmad *et al.*, 2016).

V.2.2.6. La température

La température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation, cela permet de travailler à des températures ambiantes (optimum entre 20°C et 80°C). Par ailleurs, à des basses températures, la désorption des produits devient une étape limitante, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température ce qui diminue la vitesse de la dégradation (Herrmann, 2010).

V.2.2.7. Le pH de la solution traitée

Le pH de la solution traitée définit la charge de surface des particules de TiO₂ et affecte ainsi le degré d'attraction / répulsion entre les particules de catalyseur et les substrats polluants. La surface du TiO₂ est chargée positivement à pH < pH_{PZC}, chargée négativement à pH > pH_{PZC} et neutre quand le pH prend la valeur du point zéro charge (PZC) qui est de 6.5 (Rincón et Pulgarin, 2004).

À un pH < pH_{PZC} l'attraction électrostatique entre la surface TiO₂ chargée positivement et les groupes phosphates et carboxyliques localisés à la surface des bactéries chargés négativement conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption. À pH > pH_{PZC} la surface de TiO₂ devient électro-statiquement répulsive vis-à-vis les charges négatives des bactéries. L'adsorption est faible dans ce cas, c'est ainsi un taux de désinfection plus faible est souvent associé (Wilson, Wade *et al.*, 2001 ; Tsydenova, Batoev *et al.*, 2015).

V.2.2.8. La concentration des oxydants (Accepteurs d'électrons)

L'ajout d'un accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison électron/trou. C'est bien que, l'efficacité des procédés photocatalytiques à la base de TiO₂ d'inactivation des agents pathogènes peut être améliorée par l'ajout d'oxydants chimiques, tels que le peroxyde d'hydrogène, un meilleur accepteur d'électrons par rapport à l'oxygène, et le peroxodisulfate (Dionysiou, Suidan *et al.*, 2000 ; Tsydenova, Batoev *et al.*, 2015).

V.2.3. Les paramètres structuraux du photocatalyseur appliqué

V.2.3.1. La surface spécifique et la taille des particules TiO₂

L'activité photocatalytique augmente avec la diminution de la taille des particules. Cela est justifier par le fait que la diminution de la taille, augmente la surface spécifique et donc le nombre de sites actifs à la surface du Sc et vice-versa (Plantard, Goetz *et al.*, 2011 ; Pichat, 2013).

V.2.3.2. La structure cristalline (Anatase/Rutile)

L'anatase est supposé à être la forme la plus photoactive. La durée de vie des porteurs de charge, photo-électrons et photo-trous, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile. De ce fait, la vitesse de recombinaison électron/trou est significativement plus grande pour le rutile, ce qui limite la formation des OH[•], et donc la diminution de la vitesse de photodégradation des polluants (Zhang, Zhou *et al.*, 2014).

Exemples d'application pratique sur l'inactivation bactérienne photocatalytique

I. Développement d'une surface photocatalytique bioinspirée recouverte par des nanopiliers de ZnO/Au à propriété antibactérienne antiadhésive

Tang, Sun *et al.* (2020), une équipe chinoise, à travailler sur le développement d'une surface photocatalytique, recouverte de nanopiliers modifiés à la base de ZnO/Au pour renforcer les propriétés antibactériennes et antiadhésives, imitant les ails de la libellule qui se caractérisent par une surface super hydrophobe densément entassée de nanopiliers incurvés désordonnés (figure 16).



Figure 16 : Observation par MEB des nanopiliers présents sur une partie d'une aile de la libellule *Pantala flavescens* (Tang, Sun *et al.*, 2020).

Ils ont fabriqué une matrice de nanopiliers à la base de ZnO/Au sur le polydiméthylsiloxane PDMS, un antifouling à propriété autonettoyante, un substrat couramment utilisé pour les surfaces et les dispositifs à application médicale, afin de confectionner une stratégie synergique combinant l'activité bactéricide des nanohybrides ZnO/Au avec la propriété antiadhésive de la surface biomimétique PDMS-ZnO/Au (Tang, Sun *et al.*, 2020).

I.1. Préparation des films PDMS-ZnO

Les substrats PDMS (Sylgard 184; Dow Corning) ont été immergés dans une solution semence contenant les nanopiliers de ZnO déjà fabriqués par la synthèse hydrothermale pendant 30 s à température ambiante, suivis d'un séchage pendant 30 min à 90°C pour obtenir un enrobage adéquat de ZnO (figure 17).

Ensuite, les films PDMS-ZnO obtenus ont été plongés dans une solution de culture mixte de $Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$ (60 mM) et hexaméthylènetétramine HMTA (60 mM) et transférés dans un autoclave en acier inoxydable de 50 ml doublé de téflon à 90 ° C pendant 6 h. Après 6 h les films ont été refroidis à température ambiante, lavés avec de l'eau déminéralisée et séchés à 45 °C dans un four électrique.

I.2. Préparation de la matrice PDMS-ZnO/Au

Les matrice PDMS-ZnO/Au ont étés préparées via un protocole de photo-réduction. Les films PDMS-ZnO déjà préparés ont été placés dans un bêcher qui contient de la solution d'acide tétra chloraurique (10 mg / ml, 2 ml, pH = 9, ajusté avec une solution de NaOH 0,1 M), sous l'irradiation d'une lampe Xénon (350 - 780 nm) pendant 30 min pour réduire les ions Au³⁺ aux nanoparticules Au neutres (figure 17). Les échantillons résultants ont été lavés avec de l'eau déminéralisée et séchés à 45 ° C dans un four électrique pendant une nuit.





I.3. Test antibactérien

Pour évaluer l'activité antibactérienne, les bactéries *E. coli* (ATCC 25922) ont été cultivées dans un bouillon nutritif Luria-Burtani (LB) et incubées pendant 10 h à 37 ° C, puis elles ont été diluées à 10 ⁶ UFC / ml avec une solution saline stérilisée. Un volume de 100 μ l des suspensions diluées a ensuite été déposée et fixée sur la surface des PDMS, PDMS-ZnO et PDMS-ZnO/Au avec une lamelle stérilisée.

Les échantillons à analyser ont été irradiés avec une source de lumière visible située entre les longueurs d'ondes 420 et 780 nm pendant 30 min, tandis que les contrôles ont été recouverts par de papier d'aluminium et conservés à l'obscurité. Par la suite ils ont été lavés avec un volume de 10 ml de la solution saline.

Un volume de 200 μ l de suspension bactérienne a été collecté à partir de chaque échantillon après lavage et ont été répartis uniformément sur des boîtes de pétri. Les colonies bactériennes ont été comptées après une nuit d'incubation à 37 ° C. Les cellules bactériennes ont été récoltées par centrifugation et lavées trois fois par une solution de PBS (pH = 7,4). Par la suite, les bactéries recueillies ont été fixées avec 2,5% de glutaraldéhyde et déshydratées avec de différentes concentrations d'éthanol (10 - 100%) pendant 10 min.

Les contrôles et les échantillons ont été soumis à une observation par microscope électronique à balayage (MEB) pour compter les UFC. Le taux de la mortalité des bactéries (L_b) a été défini selon la formule suivante (Eq.1) :

$$L_{b} = (N_{1} - N_{2})/N_{1} \times 100\%$$
 (1)

N₁ : représente le nombre de colonies formé pour les contrôles sans irradiation.

N₂ : représente le nombre de colonies formé pour les échantillons.

I.4. Test antiadhésif

La propriété antiadhésive de trois surfaces préparées à la base de PDMS a été évaluée par un test de formation de colonies mesurant le nombre de bactéries fixées sur les surfaces. Les échantillons à tester ont été transférés sur une plaque à 6 puits.

Un volume de 10 μ l à concentration 10⁶ UFC / ml du bouillon LB contenant *E. coli* a été injecté sur les surfaces de chaque échantillon, puis ils ont été incubés à 37 °C pendant 24 h. Par la suite, les échantillons ont été retirés des puits et rincés avec de la solution PBS stérile pour éliminer les bactéries non liées.

Les bactéries attachées ont été extraites des surfaces par vortexage dans des tubes et elles ont été diluées par un volume de 5 ml de la solution PBS stérile. Après dilution, la suspension bactérienne a été étalée sur des boîtes de pétri à gélose LB et incubée à 37 °C pendant une nuit avant de compter les colonies. Le taux d'élimination des bactéries (R_b) a été défini comme suit (Eq.2) :

$$R_b = (N_3 - N_4)/N_3 \times 100\%$$
 (2)

N₃ : représente le nombre de colonies formé pour les contrôles.

N4 : représente le nombre de colonies formé pour les échantillons.

I.5. Résultats et discussion

I.5.1. Activité antibactérienne

La figure 18 présente le nombre de colonies formées des bactéries *E. coli* cultivées sur la gélose LB traitées par des échantillons différents, soit maintenus dans l'obscurité ou exposés à la lumière visible, correspondant aux taux de mortalité bactérienne désignant l'efficacité bactéricide de chaque échantillon affirmés par le tableau X.



Figure 18 : Le nombre de colonies formées des bactéries *E. coli* traitées par des échantillons différents pendant 30 min (Tang, Sun *et al.*, 2020).

(a) Le contrôle à l'obscurité ; (b) PDMS à l'obscurité ; (c) PDMS exposé à la lumière visible ; (d) PDMS-ZnO à l'obscurité ; (e) PDMS-ZnO exposé à la lumière visible ; (f) PDMS-ZnO/Au à l'obscurité ; (g) PDMS-ZnO/Au exposé à la lumière visible.

Tableau	X :	L'efficacité	bactéricide	de	PDMS,	PDMS-ZnO,	PDMS-ZnO/Au	dans	les
condition	s de	l'obscurité ou	ı sous l'irrad	liati	on de la l	umière visible	(Tang, Sun et al., 2	2020).	

L'échantillon	Conditions	L _b d' <i>E</i> . coli
PDMS seul	Obscurité	0,5%
PDMS seul	Irradiation	31,5%
PDMS-ZnO	Obscurité	64,3%
PDMS-ZnO	Irradiation	91,6%
PDMS-ZnO/Au	Obscurité	65,5%
PDMS-ZnO/Au	Irradiation	>99,9%

Ces résultats montrent que le nombre de colonies formées pour les bactéries traitées par le PDMS seul à l'obscurité ne révèle aucune différence significative par rapport au contrôle, indiquant que le PDMS seul ne détient aucune activité bactéricide contre *E. coli* ou juste une faible activité antibactérienne estimée par un taux de mortalité 0,5%.

Cependant, les bactéries traitées par le PDMS exposé à la lumière visible présente moins de colonies, ce qui signifie que la lumière visible peut entrainer un effet bactéricide évalué par un taux de mortalité qui égal à 31,5%. Le nombre de colonies formées pour les bactéries traitées par le PDMS-ZnO à l'obscurité est notablement réduit, comparé à celui du PDMS seul, où cet effet bactéricide obtenu avec un taux de mortalité d'environ 64,3% peut être provenu de la libération des ions Zn^{2+} toxiques.

D'autre part, les bactéries traitées par la matrice PDMS-ZnO/Au dans les conditions de l'obscurité donne un nombre de colonies presque similaire à celui du PDMS-ZnO, dont l'effet bactéricide a été mesuré à un taux d'environ 65,5%, ce qui peut également être attribuer à la structure biomimétique des nanopiliers qui entraine une interaction physique avec les parois cellulaires provoquant une déformation cellulaire.

Dans le cas où le PDMS-ZnO et la matrice PDMS-ZnO/Au ont été exposés à la lumière visible, des résultats significatifs ont été obtenus et un meilleur résultat a été corrélé à la matrice PDMS-ZnO/Au jugés par des taux de mortalité de 91,6% et >99,9% respectivement, vue que les nanopiliers ZnO peuvent agir comme photocatalyseurs générant les EROs qui endommagent les cellules bactériennes, sous l'effet de l'irradiation.

De plus, le ZnO pure a une absorption limitée dans les longueurs d'onde visible, tandis que le nanohybride ZnO/Au est caractérisé par une haute capacité d'absorption associée à la présence des nanoparticules d'Au, ce qui a fait par conséquence la différence entre l'efficacité photocatalytique et les taux de mortalité.

I.5.2. Activité antiadhésive de la matrice PDMS-ZnO/Au

La performance antiadhésive d'une surface est généralement liée à son hydrophobicité. C'est pour çelà un test de formation de colonies des bactéries *E. coli* pour déduire le taux de bactéries éliminées, associé à un test de mouillage de surface pour déterminer le degrés de l'angle de contact avec l'eau (WAC) qui donne une idée sur l'hydrophobicité de la surface (échantillon) à analyser, ont été réalisés.

Les résultats obtenus après le test de formation de colonies associé au test de mouillage ont été exprimés par les données illustrées par le tableau XI et la figure 19.

Tableau XI : L'hydrophobicité estimée par l'WAC et l'efficacité antiadhésive des surfaces à analyser exprimée par le taux R_b (Tang, Sun *et al.*, 2020).

L'échantillon	WAC	R _b d' <i>E. coli</i>
PDMS	113°	7,9%
PDMS-ZnO	156°	> 99,9%
PDMS-ZnO/Au	152°	> 99,9%



Figure 19 : Nombre de colonies formées des bactéries *E. coli* liées aux surfaces rapporté après un test de formation de colonies associé à un test de mouillage de surface (Tang, Sun *et al.*, 2020). (a) Contrôle à blanc ; (b) PDMS (c) PDMS-ZnO ; (d) PDMS-ZnO / Au ; (e) le nombre de colonies pour différents échantillons. Les inserts en (e) montrent les angles de contact avec l'eau des échantillons respectifs correspondant à l'hydrophobicité des surfaces.

Les résultats montrent qu'un nombre significatif de 7,7 log et 6,6 log de colonies a été observé pour les boîtes pétri (a) et (b) respectivement, représentant les bactéries liées au contrôle à blanc et au PDMS seul pendant une incubation de 24 h sans irradiation lumineuse. Cette observation indique que le PDMS a peu d'effet antiadhésif estimé par un taux de 7,9% dû à sa faible hydrophobicité jugée par un angle de contact avec l'eau qui égal à 113° par rapport aux autres surfaces.

En revanche, aucune colonie n'a été identifiée pour les cultures bactériennes incubées avec les surfaces PDMS-ZnO et PDMS-ZnO/Au dans les mêmes conditions, ce qui explique l'efficacité antiadhésive cohérée au taux > 99,9%. Ce résultat peut être attribué à la super hydrophobicité des surfaces liée à la présence des nanopiliers ZnO exprimée par un angle de contact avec l'eau de 156° et 152° respectivement qui entrave l'adhésion des bactéries.

La surface superhydrophobe du PDMS-ZnO / Au donne naissance à la formation d'une couche d'air entre les nanopillaires de ZnO, trainant des interfaces jointes d'airliquide-solide pour la réaction photocatalytique, un système photocatalytique triphasé qui favorise la minimisation de la recombinaison électron-trou et la génération des EROs, afin de conférer à la surface PDMS-ZnO/Au à la fois l'activité bactéricide et la propriété antiadhésive qui fait face à l'adhésion et la multiplication bactérienne.

II. Inactivation des bioaérosols (bactéries) par un réacteur chargé d'un photocatalyseur hybride, structuré à la base de mousse de polyuréthane

Les micro-organismes à risque élevé, trouvés en suspension dans l'air notamment les bactéries, dites bioaérosols sont l'un des majeurs raisons qui occasionnent l'expertise prise en charge par l'équipe chinoise Lu, Meng *et al.* (2020).

L'objectif de cette étude est de générer un réacteur à écoulement continu, chargé d'un photocatalyseur hybride de TiO₂ anatase exposant les facettes (001) hautement réactives et de la nanofeuille $Ti_3C_2T_x$ monocouche (MXene) enduit sur une mousse de polyuréthane (PU), sous l'irradiation UV pour inactiver les bactéries en suspension dans l'air.

II.1. Préparation du photocatalyseur

Des particules de TiO₂ anatase exposant les facettes (001) ont été incorporées à la MXene par la méthode de la synthèse hydrothermale. Une quantité d'environ 0,9 à 7,2 % en poids de MXene a été dissoute dans de l'alcool isopropylique par sonication. La solution obtenue a été mélangée avec du titanate de tétrabutyle (TBT) et l'acide fluorique (40% en poids) sous une agitation continue en assurant l'exposition des facettes (001).

La solution a été chauffé à 180°C pendant 12 h dans un autoclave en téflon, puis elle a été refroidi à température ambiante et lavée plusieurs fois avec de l'éthanol absolu et l'eau désionisée. Le photocatalyseur a été recueilli par un séchage sous vide à 60°C pendant 24 h.

Le photocatalyseur tant préparé a été trempé dans une solution à base d'éthanol à 1 % pendant 10 min, puis a été séché sous vide à 55 °C pendant 8 h, afin d'être chargé sur la mousse PU et exploité dans le développement d'un réacteur en quartz pour l'inactivation des bactéries en suspensions dans l'air (bioaérosols).

II.2. Génération de l'échantillon de bioaérosol

E. coli et *B. subtilis* et ses spores ont été utilisés pour évaluer l'efficacité d'inactivation photocatalytique sous forme d'une suspension aérosolisée par un générateur d'aérosol en particules de taille de 1 à 5 µm désignant les échantillons de bioaérosols.

Le nombre de bactéries dans les bioaérosols effluents a été détecté par comptage manuel sur plaque en utilisant un échantillon de 0,1 ml de la solution bactérienne de 30 ml collectée par un impacteur AGI-30 à un débit de 12,5 l / min pendant 10 min. Les plaques d'agar nutritif ont ensuite été incubées pendant 24 h à 37 °C.

II.3. Test d'inactivation photocatalytique

Sous deux types d'irradiation UV365 (8W) et UV254 (15W), un photoréacteur a été rempli de la mousse PU pour augmenter la surface de contact du photocatalyseur afin d'évaluer l'efficacité de la photocatalyse lors de l'inactivation bactérienne.

Parallèlement, l'effet de l'irradiation seul ainsi que celui de la mousse PU (filtration) ont été aussi examinés pour affirmer la performance de l'inactivation photocatalytique.

Les bioaérosols contenant des bactéries sont passés à travers le photoréacteur du bas vers le haut, et ont ensuite été collectés et mesurés. L'efficacité d'inactivation a été mesurée par l'ordre logarithmique de la diminution de la concentration des bactéries après l'inactivation (E), calculé par la formule suivante (Eq.3) :

$$E = \log N_0 / N_t \qquad (3)$$

 N_0 est la concentration spécifique de bactéries (UFC/m3) dans les bioaérosols avant le traitement d'inactivation.

N $_{\rm t}$ sont la concentration spécifique de bactéries (UFC/m³) dans les bioaérosols après le traitement d'inactivation.

Un autre test a été ainsi appliqué pour évaluer la consommation d'énergie en se basant sur la mesure de l'efficacité d'énergie électrique par ordre logarithmique (EE/O).

L'EE/O est définie comme l'énergie électrique (kW.h) nécessaire pour réduire la concentration de bactéries d'un ordre de grandeur dans 1m³ d'air en utilisant l'équation suivante (Eq.4) :

$$EE/O (kW.h/m^3) = P x t / V x \log N_0/N_t$$
 (4)

P est la puissance de sortie de la lampe.

V est le volume du réacteur.

t est le temps de rétention.

La lampe UV365 est de 8 W, tandis que la lampe UV254 est de 15 W. Seule l'énergie et la puissance de la lampe ont été considérées. De plus, l'effet de l'humidité a été également traité au cours de cette étude.

II.4. Résultats et discussion

Les expériences d'inactivation sous l'irradiation UV seule, la filtration par la mousse PU et la photocatalyse ont été effectuées en se recourant aux bactéries *E. coli* seules. L'efficacité de l'inactivation et le rendement de l'EE/O ont été présentés par la figure 20.



Figure 20 : L'efficacité de l'inactivation d'*E. coli* (concentration initiale ~10⁸ UFC/m³) E exprimée en log (a) et le rendement de l'EE/O (b) de l'UV seul, de la filtration par mousse PU/UV et de la photocatalyse à une humidité relative 95% avec un temps de rétention de 4,27s (Lu, Meng *et al.*, 2020).

L'efficacité d'inactivation (E) par l'UV365 seul a été d'environ 0,4 log, tandis que celle de l'UV254 seul a été de l'ordre de 2,5 log. D'autre part l'efficacité E a montré une certaine augmentation de l'ordre de 0,3 log lorsque la mousse PU (filtration) a été ajoutée.

Par ailleurs, en raison de l'application du photocatalyseur hybride, l'efficacité E a été favorisée de l'ordre de 3,4 et 2,5 log sous l'irradiation UV254 et UV365, respectivement.

Par conséquent, l'efficacité d'inactivation obtenue sous l'effet de photocatalyse /UV365 peut être lié directement aux dommages causés par l'effet d'oxydation photocatalytique seule, alors que celle obtenue sous l'effet de photocatalyse/UV254 a été la somme de l'effet de l'oxydation photocatalytique associé à l'effet de la photolyse UV.

En ce qui concerne l'EE/O sous l'irradiation UV seule et la photocatalyse, la figure 20 (b) montre que l'ajout d'un photocatalyseur a réduit remarquablement la consommation d'énergie pour inactiver *E. coli* par rapport à la condition d'inactivation par UV365 seul. L'EE/O utilisant l'UV365 a diminué de moitié lorsque la mousse PU a été ajoutée, car l'efficacité d'inactivation (UV365 / mousse PU) a été doublée en raison de l'effet de filtration par la mousse PU, tandis que la consommation d'énergie est restée inchangée.

Il est intéressant de noter également que les rendements EE/O obtenus sous les conditions d'irradiation UV254 ont été presque les mêmes que ceux de l'irradiation UV365, ce qui indique que l'inactivation photocatalytique sous UV365 ou UV254 sont des méthodes efficaces et économiques.

Pour s'assurer de l'efficacité du processus d'inactivation photocatalytique, l'échantillon de bioaérosol déjà préparé contenant les bactéries *E. coli* (Gram négatif) et *B. subtilis* (Gram positif) et sa spore (forme de vie dormante) a été utilisé. Les résultats obtenus ont été par la suite représentés graphiquement dans la figue 21.





De plus, l'efficacité de l'inactivation a été améliorée avec l'augmentation de l'humidité relative de 30% à 95%, car elle stimule l'augmentation progressive du taux de la photo-dégradation des composés organiques volatils. Ces derniers entraînent habituellement la formation des vapeurs d'eau qui peuvent être adsorbées sur les sites actifs de TiO_2 et favorisent la formation des EROs notamment le OH• qui est le responsable principal de l'inactivation photocatalytique d'où l'importance de la vérification de la teneur d'humidité dans les aérosols.

La figue 21 (c) et (d) montre que l'EE/O requise pour les spores de *B. subtilis* a été augmentée significativement par rapport à celui d'*E. coli* et *B. subtilis* à faible taux d'humidité (30%) et elle a été diminuée avec l'augmentation de l'humidité. La diminution de l'EE/O cohérée aux spores de *B. subtilis* peut être essentiellement attribuée à deux raisons.

D'une part, l'activité photocatalytique du TiO_2 a été favorisée par l'addition des MXene qui présentent une bonne conductivité métallique, ce qui est favorable à la séparation électron-trou et au transfert de charge. En revanche, l'adoption d'un nouveau réacteur à écoulement continu a généralement augmenté la surface de contact et elle a abaissé avant tout le temps de rétention à quelques secondes seulement.

III. Inactivation photocatalytique de *Klebsiella pneumoniae* par TiO₂, dopé par N/C et codopé par N-tourmaline / palladium-C, sensible à la lumière visible

Une étude récente menée en 2020 par Huang, Weng *et al.*, en Taiwan propose l'utilisation pratique du photocatalyseurs TiO_2 modifiés par dopage à l'azote (N), au carbone (C), à la tourmaline (T) et au palladium (Pd), plus sensibles à la lumière visible, comme candidat potentiel pour la photocatalyse appliqué à l'inactivation de *K. pneumoniae*, un pathogène humain émergent d'origine hydrique.

Pour comparer l'efficacité de l'inactivation bactérienne par différentes composites de TiO₂ proposé, cette équipe de recherche a étudié systématiquement les principaux paramètres de fonctionnement affectant les performances des photocatalyseurs, y compris la concentration de photocatalyseur, la concentration initiale de *K. pneumoniae* et l'intensité lumineuse (Huang, Weng *et al.*, 2020).

III.1. Préparation de photocatalyseurs sensibles à la lumière visible (N-TiO₂, N-T-TiO₂, C-TiO₂ et Pd-C-TiO₂)

Au niveau de laboratoire, cette équipe de recherche a utilisé la poudre commerciale TiO₂-P₂₅ comme substrat pour synthétiser quatre composites TiO₂ sensible à la lumière visible à savoir le N-dopé, le N-T-dopé, C-dopé et Pd-C-dopé TiO₂. Le mécanisme a impliqué l'incorporation des éléments non métalliques supplémentaires dans la structure originale du TiO₂, à savoir l'azote, le carbone, la tourmaline et le palladium.

III.2. Préparation de la suspension bactérienne

Huang, Weng *et al.* (2020) indiquent que *K. pneumoniae* a été obtenu auprès d'un centre de recherche à Taiwan. Ils signalent qu'ils ont préparé une suspension bactérienne dont la concentration initiale des cellules correspond à $1,5 \times 10^8$ UFC/ml.

III.3. Mise en place expérimentale

Les expériences d'inactivation ont été réalisées à l'aide d'un bioréacteur photochimique de laboratoire couplé à un système simulateur de rayonnement solaire équipé de un à neuf tubes de lampes fluorescentes (lumière visible). Les conditions expérimentales correspondantes à cette étude à savoir l'intensité lumineuse, la température et le pH sont résumé dans le tableau (XII). La cuve de réaction externe a été entièrement recouverte d'une feuille d'aluminium pour réfléchir l'irradiation extérieure.

III.3.1. Etude de l'effet des paramètres photocatalytiques sur l'inactivation

Trois paramètres clés, à savoir la concentration du photocatalyseur, la concentration bactérienne initiale et l'intensité de la lumière visible, ont été évalués par cette équipe de chercheurs (tableau XII).

Tableau XII : Résumé des conditions expérimentales correspondantes à l'étude des effets des paramètres clés sur la désinfection photocatalytique de *K. pneumoniae* (Huang, Weng *et al.,* 2020).

	Concentration	Cor	centration	Intensité	Température/
Effet de	bactérienne	de		lumineuse	pН
	(UFC/ml)	phote	ocatalyseurs	(mW/cm ²)	
			(g/l)		
Concentration	107		N-TiO ₂		
bactérienne	10 ⁶	1,0	N-T-TiO ₂	7,25	
	10 ⁵		C-TiO ₂		
	10^{4}	0,1	Pd-C-TiO ₂	•	
		0,1	N-TiO ₂		
		0,6	N-T-TiO ₂		
		1,0	C-TiO ₂		
Concentration des	1.05	1,2			26 ± 2 °C
photocatalyseurs	105	0,01		7,25	
		0,06	Pd-C-TiO ₂		pH= 6,4
		0,1			
		0,12			
Intensité			N-TiO ₂	0,76	
lumineuse		1,0	N-T-TiO ₂	2,13	
	10 ⁵		C-TiO ₂	4,38	
		0,1	Pd-C-TiO ₂	7,25	

Dans toutes les séries expérimentales, la suspension de *K. pneumoniae* (10^8 UFC/ml) préparée précédemment a été diluée dans 100 ml d'eau stérile pour obtenir la concentration bactérienne initiale souhaitée ($10^4 - 10^7$ UFC/ml), chargée dans la cuve de réaction, et co-cultivée avec différentes concentrations de photocatalyseurs (0,1-1,2 g/l pour le N-TiO₂, le N-T-TiO₂ et le C-TiO₂ et 0,01-0,12 g/l pour le Pd-C-TiO₂). Par la suite, la suspension a été exposée à une irradiation à la lumière visible ; ce moment a été considéré comme point de départ (t_0) de l'expérience d'inactivation.

Après inactivation, 1 ml des échantillons ont été prélevés de la solution réactionnelle à des intervalles de temps spécifiques et analysés en termes de viabilité bactérienne par la méthode de dénombrement sur la plaque de gélose.

III.4. Résultat et discussion

III.4.1. Effet de la concentration des photocatalyseurs

Le nombre de bactéries a diminué lors de l'exposition aux photocatalyseurs avec l'augmentation du temps de réaction (figure 22).

Comme le temps de la réaction a été fixé pour comparer les performances du photocatalyseur, les résultats ont indiqué que le Pd-CTiO₂ présente l'activité photocatalytique bactéricide la plus élevée contre *K. pneumoniae*, suivi du C-TiO₂, du N-T-TiO₂ et du N-TiO₂.

Conformément aux données actuelles de cette étude, la photoactivité du TiO_2 dopé C est meilleure que celle du TiO_2 dopé N, et les performances du photocatalyseur ont été encore améliorées après le dopage binaire.


Figure 22 : Effet de la concentration des photocatalyseurs (a) N-TiO₂, (b) N-T- TiO₂, (c) C-TiO₂, et (d) Pd-C-TiO₂ sur l'inactivation photocatalytique de *K. pneumoniae* (Huang, Weng *et al.*, 2020).

Cette découverte peut être attribuée à l'effet synergique de dopage, dans lequel les atomes de C ou N dopés améliorent l'absorption de la lumière visible en réduisant la bande interdite du TiO₂, et les atomes de tourmaline ou de palladium dopés augmentent la surface active, pour l'adsorption des bactéries. En conséquence, une production d'une grande quantité de radicaux HO• et donc une amélioration de l'élimination des bactéries.

D'après la figure (22), les photocatalyseurs sans stimulation de la lumière visible (Contrôle D) ou la photocatalyse sans intervention du photocatalyseur (Contrôle L) n'ont montré aucun effet bactéricide significatif sur *K. pneumoniae*. Ces résultats confirment que la génération des espèces hautement réactives par photo-excitation du TiO₂ est la clé de l'inactivation photocatalytique des bactéries comme est indiqué dans la littérature.

Cette étude a indiqué qu'une concentration plus élevée du photocatalyseur (1,0-1,2 g/l) est nécessaire pour une diminution rapide de la population de *K. pneumoniae*, ce qui pourrait être dû au fait que le bacille possède une capsule proéminente pour empêcher la destruction des cellules par des traitements bactéricides.

L'efficacité d'inactivation améliorée par une concentration du photocatalyseur jusqu'à 1,2 g/l peut être décrite en raison de la formation accrue d'électrons libres et de la diminution du taux de recombinaison des paires électron-trou (e-/h+).

III.4.2. Effet de la concentration bactérienne initiale

Toutes les bactéries ont été inactivées par les photocatalyseurs en 120 min (Pd-C-TiO₂), 480 min (C-TiO₂), 600 min (N-T-TiO₂) et 720 min (N-TiO₂) lorsque la concentration bactérienne initiale est de 10^4 UFC/ml. Comme la concentration bactérienne initiale a augmenté jusqu'à 10^7 UFC/ml, l'efficacité d'inactivation a été inférieure à celle de 10^4 UFC/ml, ce qui est conforme aux conclusions de la littérature (figure 23).



Figure 23 : Effet de la concentration initiale de *K. pneumoniae* sur l'inactivation photocatalytique traitée par (a) N-TiO₂, (b) N-T-TiO₂, (c) C-TiO₂, et (d) Pd-C-TiO₂ (Huang, Weng *et al.*, 2020).

Bien qu'une masse de 10^7 UFC/ml de bactéries ait pu être inactivées par les quatre photocatalyseurs, à l'exception du Pd-C-TiO₂, un temps d'irradiation plus long a été nécessaire pour inactiver *K. pneumoniae* dans les systèmes N-TiO₂, N-T-TiO₂ et C-TiO₂. Tous ces phénomènes suggèrent que la concentration bactérienne initiale élevée de 10^7 UFC/ml dans le système n'a pas été bénéfique à l'inactivation photocatalytique.

Une concentration plus élevée de bactéries nécessite une attaque d'un plus grand nombre de radicaux hydroxyles pour être stérilisée.

Toutefois, les photocatalyseurs pourraient être relativement adéquats. Les sites de réaction à la surface du photocatalyseur ont atteint la saturation, et les radicaux hydroxyles libres produits sont insuffisants, ce qui a entraîné un temps d'irradiation prolongé pour l'inactivation complète des bactéries. L'autre raison possible est que les bactéries mortes et leurs composants intracellulaires excrétés pourraient entrer en compétition pour les radicaux photocatalytiques et former un écran contre la pénétration de la lumière, ce qui entraînerait un effet protecteur pour les bactéries actives restantes.

III.4.3. Effet de l'intensité de la lumière visible

L'efficacité antibactérienne a été augmentée de manière significative, à un temps de réaction réduit, avec l'augmentation de l'intensité lumineuse visible passant de $0,76 \text{ mW/cm}^2$ à 7,25 mW/cm² (figure 24).



Figure 24 : Effets de l'intensité lumineuse sur l'inactivation photocatalytique de *K. pneumoniae* traité par (a) N-TiO₂, (b) N-T-TiO₂, (c) C-TiO₂, et (d) Pd-C-TiO₂ (Huang, Weng *et al.*, 2020).

Le Pd-C-TiO₂ a montré la plus grande performance d'inactivation sous irradiation de lumière visible (0,76-7,25 mW/cm²), suivi de C-TiO₂, de N-T-TiO₂ et de N-TiO₂.

En général, lorsque l'intensité de la lumière visible augmente, les photocatalyseurs sont entièrement excités pour générer des électrons et des trous pour l'élimination des bactéries, ce qui augmente le taux d'inactivation. Cependant, cette étude a montré qu'une irradiation de faible intensité de la lumière visible (0,76-2,13 mW/cm²) ne pouvait pas être plus loin pour activer la photocatalyse ; toutefois un long temps d'irradiation est nécessaire pour une inactivation complète dans ce cas. Une inactivation plus rapide est produite à une intensité lumineuse plus élevée de 7,25 mW/cm². À cette intensité, un débit de photons élevé est disponible non seulement pour attaquer directement *K. pneumoniae*, mais aussi pour induire des espèces oxydantes à la surface du photocatalyseur, ce qui augmente le taux d'inactivation.

IV. Désinfection photocatalytique par lumière visible des eaux de surface brutes (300-5000 UFC/ml) à l'aide du composite Ru / WO₃ / ZrO₂ enduit et réutilisable

Le dopage avec des métaux de transition rares du groupe du platine, comme le ruthénium (Ru), agit comme une couche électrostatique qui améliore la séparation des électrons et des trous, réduisant ainsi le taux de recombinaison. Récemment, Fouad, Gar Alalm *et al.* (2020), ont rapporté que le dopage du Ru dans les cristaux du composite de dioxyde de zirconium couplé au trioxyde de tungstène (WO₃/ZrO₂) améliore de manière significative l'activité photocatalytique sous irradiation visible. En effet, ce groupe de chercheurs ont proposé l'utilisation pratique d'un nouveau photocatalyseur composite Ru/WO₃/ZrO₂, enduit sur plaques d'aluminium et lié au polysiloxane, comme candidat potentiel pour une désinfection prolongée par voie photocatalytique des eaux brutes collectées auprès de trois stations d'épuration différentes dans le delta du Nil en Egypt.

IV.1. Echantillonnage

Fouad et ses partenaires ont indiqué que l'eau brute a été collectée à partir des prises d'eau de trois stations d'épuration différentes en Egypte, à savoir Ebshan, Elkeshla et Fowwa.

Ils ont signalé que le choix de ces emplacements a été effectué en raison de leur nombre total de bactéries différent (300-5000 UFC/ml). Les caractéristiques des eaux brutes sont résumées dans le tableau XIII.

 Tableau XIII : Caractéristiques des eaux brutes de différentes sources (Fouad, Gar Alalm et al., 2020).

Paramètres	Ebshan	Elkeshla	Fowwa
рН	$7,5 \pm 0,4$	$7,76 \pm 0,5$	$7,3 \pm 0,4$
Nombre total des bactéries (UFC/ml)	330 - 1200	800 - 1800	1800 - 5000

IV.2. Préparation des photocatalyseurs

Dans cette étude, des nanoparticules de TiO_2 dopé au soufre (S-TiO_2) et des composites stables de Ru/WO₃/ZrO₂ ont été synthétisés au niveau de laboratoire.

Le polysiloxane a été choisi comme liant pour recouvrir les plaques d'aluminium avec les photocatalyseurs précédemment préparés. Plusieurs plaques d'aluminium ont été ébauchées et recouvertes d'une couche de polysiloxane.

Environ 0,8 g de S-TiO₂ ou de Ru/WO₃/ZrO₂ a été distribué sur la couche de polysiloxane humide et séché à l'obscurité pendant 24 heures à température ambiante. Après séchage, la couche de polysiloxane a été frottée pour éliminer les particules non fixées, puis elle a été lavée à l'eau distillée.

IV.3. Mise en place expérimentale

Les plaques ont été fixées sur la base d'un Bécher en Pyrex de 250 ml rempli de 100 ml d'eau brute recueillie. Le bécher a été exposé à une lampe aux halogénures métalliques de 400 W ($\lambda_{max} = 510$ nm) à 150 mm au-dessus du niveau de l'eau. Toutes les expériences ont été exécutées à une intensité lumineuse optimale définie auparavant par cette équipe de recherche (160 W / m²). La solution a été mélangée en continu par un agitateur magnétique afin d'homogénéiser le contact entre l'eau polluée et les particules de photocatalyseur.

La détermination de la masse bactérienne totale a été effectuée par dénombrement sur plaque de gélose.

IV.4. Résultats et discussion

IV.4.1. Identification de la dose optimale de Ru/WO₃/ZrO₂

La dose optimale du catalyseur a été identifiée en recouvrant les plaques de différentes quantités de $Ru/WO_3/ZrO_2(0,4-1g)$ et en mesurant leur activité photocatalytique. (figure 25).



Figure 25 : Désinfection photocatalytique à différentes dose de catalyseur ; source : Ebshan. (Fouad, Gar Alalm *et al.*, 2020).

Selon Fouad, Gar Alalm *et al.* (2020), il n'y a pas eu d'amélioration significative du taux de désinfection, dans l'eau de la source d'Ebshan, en augmentant la dose de Ru /WO₃ /ZrO₂ de 0,8 à 1,0 g. En revanche, à moins de 0,8 g, le taux de désinfection a diminué. Par conséquent, la dose optimale de catalyseur est de 0,8 g sur chaque plaque.

IV.4.2. Ru /WO₃/ZrO₂ versus S-TiO₂

Les profils d'inactivation pour les trois sources d'eau brute en termes de nombre total des colonies, en utilisant le S-TiO₂ et le Ru/WO₃/ZrO₂, sont représentés par la figure (26).



Figure 26 : Inactivation photocatalytique des bactéries en quatre cycles ; (a) Fowwa ; (b) Elkeshla ; (c) Ebshan (Fouad, Gar Alalm *et al.*, 2020).

Le comportement d'inactivation a été différent pour les différentes sources d'eau et les photocatalyseurs. L'efficacité de l'inactivation avec le S-TiO₂ a été supérieure à 99% pour les eaux brutes de Fowwa et d'Elkeshla et plus faible (~ 95%) pour l'eau brute d'Ebshan au premier cycle des plaques revêtues.

La réutilisation des plaques de S-TiO₂ en trois cycles successifs a été acceptable car l'efficacité d'inactivation varie de 93% à 97% avec les eaux brutes de Fowwa, d'Elkeshla et d'Ebshan.

La variation des taux d'inactivation de différents cycles peut être imputée à l'affouillement des particules à la surface de la plaque dû au frottement et aux forces de cisaillement provoquées par l'agitation de l'eau.

En générale, l'inactivation des bactéries par le composite $Ru/WO_3/ZrO_2$ est plus efficace que le S-TiO₂. Une efficacité d'inactivation \geq à 99% a été atteinte après 180, 60 et 120 min de réaction photocatalytique pour les eaux brutes collectées respectivement à Fowwa, à Elkeshla et à Ebshan.

De plus, les plaques Ru /WO₃/ZrO₂ conservent leurs performances mieux que le S-TiO₂. Le comportement d'inactivation des cycles répétitifs est comparable à celui des eaux brutes de Fowwa et Ebshan. En revanche, les taux d'inactivation des cycles répétitifs ont été assez inférieurs à ceux du premier cycle dans le cas de l'eau brute d'Elkeshla.

IV.4.3. Performance antibactérienne de Ru/WO₃/ZrO₂

La réduction du nombre de bactéries sur les boîtes de pétri après la réaction photocatalytique par Ru/WO₃/ZrO₂ est illustré à la figure (27).



Figure 27 : Réduction du nombre de bactéries sur les boîtes de pétri ; catalyseur : Ru/WO₃/ZrO₂ ; source : Fowwa (Fouad, Gar Alalm *et al.*, 2020).

Fouad et ses partenaires expliquent que la haute performance antibactérienne du Ru/WO₃/ZrO₂ est principalement attribuée à l'activité photocatalytique élevée du WO₃ en raison de sa bande interdite étroit (\approx 2,4 - 2,8 eV), que les UV et la lumière visible l'active.

En outre, la nature électrostatique de ZrO₂ empêche l'agglomération des particules de WO₃, ce qui se traduit par une surface active plus élevée, ce qui est fondamental pour les applications photocatalytiques.

Le ZrO₂ a une plus grande affinité pour les tissus organiques, tels que les tissus des bactéries, ce qui améliore leur adsorption sur les sites actifs du composite. De plus, les ions Zr offrent des orbitales insaturées avec un espace de charge élevé pour capturer les électrons photogénérés et renforcer la séparation des paires électron-trou.

A leur tour, les ions Ru composent une couche électrostatique qui agit comme un niveau d'accepteur supplémentaire entre les bandes de valence et de conduction du composite, diminuant ainsi le niveau de Fermi.

Le niveau d'accepteur nouvellement formé améliore la séparation des paires électrontrou et diminue le taux de recombinaison en surface, ce qui augmente par la suite l'activité photocatalytique.

IV.4.4. Inactivation de certaines espèces et de certains genres

L'efficacité d'inactivation détaillée de différentes bactéries par voie photocatalytique avec le composite Ru/WO ₃/ZrO₂ est représentée à la figure (28).





Temps d'éclairage = 240 min ; (a) Fowwa ; (b) Elkeshla ; (c) Ebshan.

Différentes espèces de bactéries telles que les coliformes totaux (CT), les coliformes fécaux, les entérocoques, le *Vibrio cholerae*, les salmonelles, les shigelles et le *Vibrio parahaemolyticus* ont été identifiés dans les trois sources d'eau brute avec des taux bactériens différents.

Les coliformes totaux sont les bactéries les plus répandues dans les trois sources d'eau. La moyenne de l'efficacité d'inactivation des coliformes totaux a été de 88,4%, ce qui indique une performance relativement élevée du processus photocatalytique.

Des faibles charges bactériennes du V. cholerae ont été détectées dans les trois sources d'eau brute, mais elles ont été effectivement inactivées après le processus photocatalytique.

La différence de moyenne de l'efficacité d'inactivation de chaque espèce et de chaque genre peut être liée au nombre initial des bactéries dans chaque source d'eau et à la concurrence avec d'autres bactéries et substances organiques, ce qui limite le bon transfert externe de toutes les espèces bactériennes vers le catalyseur.

IV.4.5. Rôle des EROs photogénérés dans la désinfection photocatalytique

Différents piégeurs, à savoir l'oxalate d'ammonium (piégeur de trous), la p-Benzoquinone (piégeur des radicaux superoxydes) et l'isopropanol (piégeur des radicaux hydroxyles) ont identifié la contribution de différents EROs photogénérés dans l'inactivation des bactéries par voie photocatalytique avec le composite Ru/WO₃/ZrO₂ (figure 29).



Figure 29 : Analyse du mécanisme d'inactivation en employant différents piégeurs des EROs (Fouad, Gar Alalm *et al.*, 2020).

Tous les deux, les trous et les radicaux hydroxyles ont été contribués de manière significative à l'inactivation photocatalytique tandis que les radicaux superoxydes ont eu une influence très limitée sur l'inactivation des bactéries.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Le fond de ce travail a principalement porté sur l'inactivation des bactéries par la photocatalyse, une plate-forme idéale avec des fonctionnalités durables et biocompatibles économiques et efficaces, à plusieurs avantages en termes du control et de la prévention, par rapport aux procédés de traitements classiques. C'est un procédé destructif à inactivation généralement fournie par la lumière visible ou des UV moins énergétiques et un grand nombre de polluants peuvent être minéralisés à température et pression ambiantes.

D'après les études menées sur l'efficacité de cette technique, plusieurs chercheurs estiment que l'effet bactéricide des semi-conducteurs irradiés est souvent corrélé à la sévérité de l'attaque membranaire par les radicaux OH• et par d'autres EROs photogénérés, et les meilleures performances photocatalytiques sont obtenues suite à l'utilisation des composites dites 'photocatalyseurs hybrides'.

Par conséquent, le dopage avec des métaux de transition rares, le dépôt des atomes non métalliques à la surface du catalyseur et l'association de plusieurs semi-conducteurs permettent d'étendre la réponse spectrale des photocatalyseurs vers la lumière visible et d'améliorer de manière significative l'activité photocatalytique.

De plus l'utilisation des photocatalyseurs immobilisés sur différents supports ou fixés par un liant permet une performance durable grâce à la facilité de leur récupération à la fin du traitement, donc ils ont la propriété d'être réutilisable tout en évitant les étapes de filtration et de retraitement du photocatalyseur.

Par ailleurs, la désinfection par voie photocatalytique n'est pas spécifique vis-à-vis les espèces bactériennes. De ce fait, approfondir les études sur la photocatalyse, peut orienter la recherche à explorer la faisabilité de préparation des composites photocatalytiques hautement sélectifs pour l'inactivation des cibles bactériennes dans une population mixte via des photocatalyseurs conjugués à des anticorps conçus pour améliorer leurs effets antibactériens vis-à-vis des espèces spécifiques de bactéries responsables de contaminations.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

A

Adler, J. (1975). "Chemotaxis in Bacteria." Annual Review of Biochemistry 44(1): 341-356.

B

Barba, F. J., M. Koubaa *et al.* (2017). "Mild processing applied to the inactivation of the main foodborne bacterial pathogens: A review." Trends in Food Science & Technology 66: 20-35.

Bielecka-Oder, A. (2018). Safety and Security Regulations Against Biological Threats: Methods for Prevention and Control. 151-176. Dordrecht, Springer Netherlands.

С

Caballero, L., K. A. Whitehead *et al.* (2009). "Inactivation of Escherichia coli on immobilized TiO2 using fluorescent light." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 202(2): 92-98.

Carp, O., C. L. Huisman *et al.* (2004). "Photoinduced reactivity of titanium dioxide." Progress in Solid State Chemistry 32(1): 33-177.

Carré, G., E. Hamon *et al.* (2014). "TiO2 photocatalysis damages lipids and proteins in Escherichia coli." Applied and environmental microbiology 80(8): 2573-2581.

Chantal, G., K. Benoit *et al.* (2011). "La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants." Techniques de l'ingénieur Catalyse et procédés catalytiques base documentaire : TIB325DUO (ref. article : j1270).

Chong, M. N., B. Jin *et al.* (2010). "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review." Water Research 44(10): 2997-3027.

Cress, B. F., J. A. Englaender *et al.* (2014). "Masquerading microbial pathogens: capsular polysaccharides mimic host-tissue molecules." FEMS microbiology reviews 38(4): 660-697.

Dionysiou, D. D., M. T. Suidan *et al.* (2000). "Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water." Applied Catalysis B: Environmental 26(3): 153-171.

Dozzi, M. V., L. Prati *et al.* (2009). "Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light." Physical Chemistry Chemical Physics 11(33): 7171-7180.

Dunn, J. J., J. R. Starke *et al.* (2016). "Laboratory Diagnosis of Mycobacterium tuberculosis Infection and Disease in Children." Journal of clinical microbiology 54(6): 1434-1441.

E

Engelkirk, P. G, Duben, J. L *et al.* (2011). Burton's microbiology for the health sciences. Philadelphia, Wolters Kluwer Health/Lippincott Williams & Wilkins. [en ligne]. Disponible sur: <u>https://library.dctabudhabi.ae/sirsi/detail/352423</u>. Consulté le 29/03/2020.

Fasanella, A. (2013). "Bacillus anthracis, virulence factors, PCR, and interpretation of results." Virulence 4(8) : 659-660.

F

Foster, H. A., I. B. Ditta *et al.* (2011). "Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity." Appl Microbiol Biotechnol 90(6): 1847-1868.

Fouad, M., M. Gar Alalm *et al.* (2020). "Visible-light-driven photocatalytic disinfection of raw surface waters (300–5000 CFU/mL) using reusable coated Ru/WO3/ZrO2." Journal of Hazardous Materials 402: 123514.

Fujishima, A., T. N. Rao *et al.* (2000). "Titanium dioxide photocatalysis." Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1(1): 1-21.

G

Gao, M., T. An *et al.* (2012). "Genetic studies of the role of fatty acid and coenzyme A in photocatalytic inactivation of Escherichia coli." Water Research 46(13): 3951-3957.

Gest, H. (2004). "The discovery of microorganisms by Robert Hooke and Antoni Van Leeuwenhoek, fellows of the Royal Society." Notes Rec R Soc Lond 58(2): 187-201.

Gu, H.-J., Q.-L. Sun *et al.* (2019). "A First Study of the Virulence Potential of a Bacillus subtilis Isolate From Deep-Sea Hydrothermal Vent." Frontiers in Cellular and Infection Microbiology 9 (183).

Η

Harf-Monteil, C., G. Prévost *et al.* (2004). "Facteurs de virulence d'Aeromonas caviae isolés de cas cliniques." Pathologie Biologie 52(1): 21-25.

Hart, C. A. (1996). Color atlas of medical microbiology / Tony Hart, Paul Shears. London, London : Mosby-Wolfe, c1996.

Hashimoto, K., H. Irie *et al.* (2005). "TiO2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects." Japanese Journal of Applied Physics 44: 8269-8285.

Herrmann, J. M. (2005). "Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (III)." Topics in Catalysis 34(1): 49-65.

Herrmann, J. M. (2010). "Environmental photocatalysis: Perspectives for China." Science China Chemistry 53(9): 1831-1843.

Hoffmann, M. R., S. T. Martin *et al.* (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis." Chemical Reviews 95(1): 69-96.

Hoskisson, P. A. (2018). "Microbe Profile: Corynebacterium diphtheriae - an old foe always ready to seize opportunity." Microbiology (Reading, England) 164(6): 865-867.

Huang, S.-M., C.-H. Weng *et al.* (2020). "Photocatalytic inactivation of Klebsiella pneumoniae by visible-light-responsive N/C-doped and N-tourmaline/palladium-C-codoped TiO2." Chemical Engineering Journal 379: 122345.

Hufnagel, D. A., W. H. Depas *et al.* (2015). "The Biology of the Escherichia coli Extracellular Matrix." Microbiology spectrum 3(3): 10.1128/microbiolspec.MB-0014-2014.

Ι

Imlay, J. A. (2003). "Pathways of oxidative damage." Annu Rev Microbiol 57: 395-418.

Ingraham, A. et T. M. Fleischer (2003). "Disinfectants in laboratory animal science: what are they and who says they work?" Lab animal 32(1): 36-40.

Irazoki, O., S. B. Hernandez *et al.* (2019). "Peptidoglycan Muropeptides: Release, Perception, and Functions as Signaling Molecules." Frontiers in microbiology 10: 500-500.

J

Jamshidi, A. et T. Zeinali (2019). "Significance and Characteristics of Listeria monocytogenes in Poultry Products." International journal of food science 2019: 7835253-7835253.

Josset, S., N. Keller *et al.* (2008). "Numeration methods for targeting photoactive materials in the UV-A photocatalytic removal of microorganisms." Chem Soc Rev 37(4): 744-755.

Κ

Khaertynov, K. S., V. A. Anokhin *et al.* (2018). "Virulence Factors and Antibiotic Resistance of Klebsiella pneumoniae Strains Isolated From Neonates With Sepsis." Frontiers in medicine 5: 225-225.

Khan, M. M., S. F. Adil *et al.* (2015). "Metal oxides as photocatalysts." Journal of Saudi Chemical Society 19(5): 462-464.

Kim, B. H. et G. M. Gadd (2008). Bacterial Physiology and Metabolism, Cambridge University Press.

Kruszewski, M. (2003). "Labile iron pool: the main determinant of cellular response to oxidative stress." Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis 531(1): 81-92.

L

Laxma Reddy, P. V., B. Kavitha *et al.* (2017). "TiO2-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review." Environmental Research 154: 296-303.

Lei, C., M. Pi *et al.* (2017). "Synthesis of hierarchical porous zinc oxide (ZnO) microspheres with highly efficient adsorption of Congo red." Journal of Colloid and Interface Science 490: 242-251.

Liou, J. W. et H. H. Chang (2012). "Bactericidal effects and mechanisms of visible light-responsive titanium dioxide photocatalysts on pathogenic bacteria." Arch Immunol Ther Exp (Warsz) 60(4): 267-275.

Lu, S., G. Meng *et al.* (2020). "Photocatalytic inactivation of airborne bacteria in a polyurethane foam reactor loaded with a hybrid of MXene and anatase TiO2 exposing {001} facets." Chemical Engineering Journal 404: 126526.

Lu, S.-y., D. Wu *et al.* (2011). "Photocatalytic decomposition on nano-TiO2: Destruction of chloroaromatic compounds." Chemosphere 82(9): 1215-1224.

Μ

Madsen, K. T., M. N. Skov *et al.* (2017). "Virulence Factors Associated with Enterococcus Faecalis Infective Endocarditis: A Mini Review." The open microbiology journal 11: 1-11.

Malato, S., P. Fernández-Ibáñez *et al.* (2009). "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends." Catalysis Today 147(1): 1-59.

Martins, A. C., A. L. Cazetta *et al.* (2017). "Sol-gel synthesis of new TiO2/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline." Ceramics International 43(5): 4411-4418.

Matsunaga, T., R. Tomoda *et al.* (1985). "Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders." FEMS Microbiology Letters 29(1-2): 211-214.

Mayer, F. (1988). Methods in microbiology: Vol. 20. Electron Microscopy in Microbiology. London: Academic Press.

McDonnell, G. E. (2017). Antisepsis, disinfection, and sterilization: types, action, and resistance. [en ligne]. Disponible sur : <u>http://www.asmscience.org/content/book/</u> 10.1128/9781555819682. Consulté le 17/07/2020.

Mei, B., K. Han *et al.* (2018). "Driving Surface Redox Reactions in Heterogeneous Photocatalysis: The Active State of Illuminated Semiconductor-Supported Nanoparticles during Overall Water-Splitting." ACS Catal 8(10): 9154-9164.

Mills, A., R. H. Davies *et al.* (1993). "Water purification by semiconductor photocatalysis." Chemical Society Reviews 22(6): 417-425.

Mohapatra, S. (2017). "Sterilization and Disinfection." Essentials of Neuroanesthesia: 929-944.

Mokhbi, Y., M. Korichi, *et al.* (2019). "Combined photocatalytic and Fenton oxidation for oily wastewater treatment." Applied Water Science 9(2): 35.

Mozia, S. (2010). "Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review." Separation and Purification Technology 73(2): 71-91.

Mustapha, S., M. M. Ndamitso *et al.* (2020). "Application of TiO2 and ZnO nanoparticles immobilized on clay in wastewater treatment: a review." Applied Water Science 10(1): 49.

Ν

Nakata, K. et A. Fujishima (2012). "TiO2 photocatalysis: Design and applications." Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13(3): 169-189.

P

Passman, F. J. (2003). Fuel and fuel system microbiology-- fundamentals, diagnosis, and contamination control. West Conshohocken, Pa., ASTM International. Disponible sur : http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFFSMFDCA/fuel-and-fuel. Consulté le 29/03/2020.

Paulson, D. S. (1999). Topical Antimicrobial Testing and Evaluation. [S.I.], CRC Press.

Pichat, P. (2013). Photocatalysis and Water Purification From Fundamentals to Recent Applications, Weinheim, Wiley. [en ligne]. Disponible sur: <u>http://www.myilibrary.com?id=484617</u>. Consulté le 03/08/2020.

Pigeot-Rémy, S., F. Simonet *et al.* (2012). "Bactericidal efficiency and mode of action: A comparative study of photochemistry and photocatalysis." Water Research 46(10): 3208-3218.

Plantard, G., V. Goetz *et al.* (2011). "TiO2-coated foams as a medium for solar catalysis." Materials Research Bulletin 46(2): 231-234.

Popoff, M. Y. et F. Norel (1992). "Bases moléculaires de la pathogénicité des Salmonella." Médecine et Maladies Infectieuses 22: 310-324.

Poulios, I., P. Spathis *et al.* (1999). "Protection of marbles against corrosion and microbial corrosion with TiO2 coatings." Journal of Environmental Science and Health, Part A 34(7): 1455-1471.

R

Rauf, M. A. et S. S. Ashraf (2009). "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution." Chemical Engineering Journal 151(1): 10-18.

Raven, P. H., K. A. Mason *et al.* (2020). Biologie (version Luxe). [en ligne]. Disponible sur : <u>https://books.google.dz/books?id=95fqDwAAQBAJ</u>. Consulté le 16/06/2020.

Riedel, S., J. A. Hobden *et al.* (2019). "Jawetz, Melnick & Adelberg's medical microbiology." [en ligne]. Disponible sur : <u>https://accessmedicine.mhmedical.com/book.aspx?bookid=2629#217768854</u>. (Consulté le 13/06/2020).

Rincón, A.-G. et C. Pulgarin (2004). "Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H2O2 on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO2: Implications in solar water disinfection." Applied Catalysis B: Environmental 51(4): 283-302.

Robertson, P. K. J., J. M. C. Robertson *et al.* (2012). "Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis." Journal of Hazardous Materials 211-212: 161-171.

Rodier, J., B. Legube, B *et al.* (2009). L'analyse de l'eau. Paris, Dunod. [en ligne]. Disponible sur : <u>https://www.chapitre.com/BOOK/rodier-jean-legube-bernard-merlet-nicole/l-analyse-de-l-eau-9e-edition,22974734.aspx</u>. Consulté le 17/07/2020.

Rodríguez-González, V., S. Obregón *et al.* (2020). "An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO2-nanomaterials microorganism interface for the control of infectious processes." Applied Catalysis B: Environmental 270: 118853.

Rohilla, A. (2010). Handbook of Bacteriology. Jaipur, India, Oxford Book Co. [en ligne]. Disponible sur: <u>http://site.ebrary.com/id/10417523</u>. Consulté le 06/04/2020.

Rottem, S. et I. Kahane (2012). Mycoplasma Cell Membranes, Springer US. [en ligne]. https://books.google.dz/books/about/Mycoplasma_Cell_Membranes.html?id=4vnjBwAAQ BAJ&redir_esc=y. Consulté le 19/06/2020.

Rtimi, S., J. Nesic *et al.* (2015). "Effect of surface pretreatment of TiO2 films on interfacial processes leading to bacterial inactivation in the dark and under light irradiation." Interface focus 5(1): 20140046-20140046.

Ryan, K. J., C. G. Ray et al. (2014). Sherris Medical Microbiology, Sixth Edition,McGraw-HillEducation.[enligne].Disponiblesurhttp://accessmedicine.mhmedical.com/content.aspx?bookid=1020§ionid=56968541.Consulté le 11/07/2020.

S

Saeed, K., M. Sadiq *et al.* (2018). "Synthesis, characterization, and photocatalytic application of Pd/ZrO2 and Pt/ZrO2." Applied Water Science 8(2): 60.

Sarowska, J., B. Futoma-Koloch *et al.* (2019). "Virulence factors, prevalence and potential transmission of extraintestinal pathogenic Escherichia coli isolated from different sources: recent reports." Gut pathogens 11: 10-10.

Schaechter, M. (2009). Desk encyclopedia of microbiology. Amsterdam, Elsevier :AcademicPress.[enligne].Disponiblesur:https://books.google.dz/books/about/Desk_Encyclopedia_of_Microbiology.html?id=vO0oU4z36DIC&redir_esc=y.Consulté le 19/06/2020.

Scheffers, D.-J. et M. G. Pinho (2005). "Bacterial cell wall synthesis: new insights from localization studies." Microbiology and molecular biology reviews : MMBR 69(4): 585-607.

Schleifer, K. H. (2009). "Classification of Bacteria and Archaea: past, present and future." Syst Appl Microbiol 32(8): 533-542.

Seltzer, J. M. (1994). "Biological contaminants." Journal of Allergy and Clinical Immunology 94(2): 318-326.

Sepel, L. M. N., E. L. S. Loreto *et al.* (2009). "Using a replica of Leeuwenhoek's microscope to teach the history of science and to motivate students to discover the vision and the contributions of the first microscopists." CBE life sciences education 8(4): 338-343.

Shan, A. Y., T. I. M. Ghazi *et al.* (2010). "Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review." Applied Catalysis A: General 389(1): 1-8.

Sharma, S. et A. Bhattacharya (2017). "Drinking water contamination and treatment techniques." Applied Water Science 7(3): 1043-1067.

Shintani, M., Z. K. Sanchez *et al.* (2015). "Genomics of microbial plasmids: classification and identification based on replication and transfer systems and host taxonomy." Frontiers in microbiology 6: 242-242.

Shokoohi, R., Y. Poureshgh *et al.* (2018). "Comparing the efficiency of UV/ZrO2 and UV/H2O2/ZrO2 photocatalytic processes in furfural removal from aqueous solution." Applied Water Science 8(6): 182.

Slonczewski, J. (2009). Microbiology: an evolving science. New York, W.W. Norton & Co. [en ligne]. Disponible sur : https://books.google.dz/books?id=UoMpHAAACAAJ&dq=Microbiology:an+evolving+sci ence2009&hl=fr&sa=X&ved=2ahUKEwiEoI3Ax6rsAhWm3OAKHcq7D28Q6AEwAHoE CAUQAg. Consulté le 29/03/2020.

Song, M. Y., H. D. Jung *et al.* (2014). "Bacterial target-specific photocatalyst for the enhancement of antibacterial property to targets." Applied Catalysis B: Environmental 148-149: 568-572.

Sontakke, S., J. Modak *et al.* (2011). "Effect of inorganic ions, H2O2 and pH on the photocatalytic inactivation of Escherichia coli with silver impregnated combustion synthesized TiO2 catalyst." Applied Catalysis B: Environmental 106(3): 453-459.

Steinmetz, A.-C. et B. Larcher-Micouin (2005). "Données pratiques sur le traitement des dispositifs médicaux : désinfection, stérilisation : Le point de vue du pharmacien." Le Praticien en Anesthésie Réanimation 9(6): 488-497.

Sylvie, B. et M. Pierre (2010). "Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau Ozone – Autres oxydants – Oxydation avancée – Réducteurs." Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines base documentaire : TIB318DUO (ref. article : w2702).

Tahir, K., A. Ahmad *et al.* (2016). "Visible light photo catalytic inactivation of bacteria and photo degradation of methylene blue with Ag/TiO2 nanocomposite prepared by a novel method." Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 162: 189-198.

Takanabe, K. (2017). "Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design." ACS Catalysis 7(11): 8006-8022.

Talaro, K. (2018). Foundations in Microbiology / Kathleen Park Talaro and Barry Chess. New York, NY, McGRAW-Hill. [en ligne]. Disponible sur : <u>https://www.mheducation.com/highered/product/foundations-microbiology-talaro-</u> <u>chess/M9781259705212.html</u>. Consulté le 29/03/2020.

Tang, Y., H. Sun *et al.* (2020). "Bioinspired photocatalytic ZnO/Au nanopillarmodified surface for enhanced antibacterial and antiadhesive property." Chemical Engineering Journal 398: 125575.

Tortora, G. J., B. R. Funke *et al.* (2018). Microbiology: An Introduction, Pearson. [en ligne]. Disponible sur : <u>https://www.pearson.com/us/higher-education/product/Tortora-Microbiology-An-Introduction-13th-Edition/9780134605180.html</u>. Consulté le 31/05/2020.

Tsydenova, O., V. Batoev *et al.* (2015). "Solar-Enhanced Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Simultaneous Removal of Pathogens and Chemical Pollutants." Int J Environ Res Public Health 12(8): 9542-9561.

Tucker, G. S., S. Featherstone *et al.* (2011). Essentials of thermal processing. Chichester, UK, Wiley-Blackwell. [en ligne]. Disponible sur : <u>https://books.google.dz/books/about/Essentials_of_Thermal_Processing.html?id=-</u> ioIGmVPvZwC&redir_esc=y. Consulté le 03/07/2020.

V

Vinu, R. et G. Madras (2010). "Environmental remediation by photocatalysis." Journal of the Indian Institute of Science 90: 189-230.

W

Waites, K. B. et D. F. Talkington (2004). "Mycoplasma pneumoniae and its role as a human pathogen." Clinical microbiology reviews 17(4): 697-728.

Wang, L., D. Fan *et al.* (2015). "Bacterial growth, detachment and cell size control on polyethylene terephthalate surfaces." Scientific Reports 5(1): 15159.

Willey, J. M., L. Sherwood et al. (2016). Prescott's microbiology. New York, NY,McGraw-Hill.[enligne].Disponiblesur:https://www.abebooks.fr/9781259820199/Connect-LearnSmart-Labs-Access-Card-125982019X/plp. Consulté le 29/03/2020.

Willis, L. M. et C. Whitfield (2013). "Structure, biosynthesis, and function of bacterial capsular polysaccharides synthesized by ABC transporter-dependent pathways." Carbohydr Res 378: 35-44.

Wilson, J. W., M. J. Schurr *et al.* (2002). "Mechanisms of bacterial pathogenicity." Postgraduate medical journal 78(918): 216-224.

Wilson, W. W., M. M. Wade *et al.* (2001). "Status of methods for assessing bacterial cell surface charge properties based on zeta potential measurements." J Microbiol Methods 43(3): 153-164.

Weinstein, L. et C. G. Colburn (1950). "BACILLUS SUBTILIS MENINGITIS AND BACTEREMIA: Report of a Case and Review of the Literature on "Subtilis" Infections in Man." A.M.A. Archives of Internal Medicine 86(4): 585-594.

Wu, C.-H. et C.-L. Chang (2006). "Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems." Journal of Hazardous Materials 128(2): 265-272.

Y

Yoo, J. H. (2018). "Review of Disinfection and Sterilization - Back to the Basics." Infection & chemotherapy 50(2): 101-109.

Z

Zaviska, F., P. Drogui *et al.* (2009). "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires." Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science 22(4): 535-564.

Zhang, J., P. Zhou *et al.* (2014). "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO2." Physical Chemistry Chemical Physics 16(38): 20382-20386.

Zhao, J. et X. Yang (2003). "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review." Building and Environment 38(5): 645-654.

Zong, X., A. Mukherji *et al.* (2011). New layered semiconductors for efficient photoelectrochemical hydrogen and oxygen generation, SPIE. 8109, 81090R-81090R-7.

Résumé

L'application de la photocatalyse étant un éco-procédé d'oxydation avancé pour l'inactivation des bactéries pathogènes, responsables de la majeure partie de maladies infectieuses, notamment *E. coli*, présente une meilleure alternative aux agents antimicrobiens classiques. La désinfection par voie photocatalytique est largement exploitée surtout pour le traitement de l'air et des eaux potables ou usées. Elle est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur par la lumière visible ou l'irradiation UV, induisant la production des radicaux libres fortement oxydants dits EROs, permettant la minéralisation des composés organiques adsorbés à sa surface, tout en perturbant la perméabilité membranaire par les réactions LPO, et en pénétrant à l'intérieur de la cellule pour la détruire et altérer sa fonctionnalité vitale.

Mots clés : Bactéries pathogènes, photocatalyse, semiconducteur, oxydation, perméabilité membranaire.

Abstract

The application of photocatalysis, as an advanced eco-oxidation process for the inactivation of pathogenic bacteria, responsible for the majority of infectious diseases, like *E. coli*, presents a better alternative to conventional antimicrobial agents. Photocatalytic disinfection is widely used especially for the treatment of air, drinking water and wastewater. It is based on the excitation of a semiconductor by visible or UV light, inducing the production of highly oxidizing free radicals called, EROs, allowing the mineralization of the organic compounds adsorbed on its surface, while disturbing membrane permeability by LPO reactions, and by cell penetration to destroy it and alter its vital functionality.

Keywords: Pathogenic bacteria, photocatalysis, semiconductor, oxidation, membrane permeability.

ملخص

تطبيق التحفيز الضوئي، باعتباره عملية أكسدة صديقة للبيئة، كطريقة معتمدة لتعطيل البكتيريا الممرضة، المسؤولة عن غالبية الأمراض المعدية، لا سيما الإشريكية القولونية، يعد بديلاً أفضل عن الطرق التقليدية المضادة للميكروبات. يستخدم التطهير الضوئي على نطاق واسع، خاصة لمعالجة الهواء ومياه الشرب أو مياه الصرف. يعتمد على إثارة شبه موصل بو اسطة الضوء المرئي أو ضوء الأشعة فوق البنفسجية، مما يؤدي إلى إنتاج جذور حرة مؤكسدة تسمى غالبًا، EROS، ما يسمح بتمعدن المركبات العضوية الممتزة على سطحه، مع تخريب نفاذية الغشاء الخلوي عن طريق تفاعلات OLP ، ومن خلال الولوج إلى داخل الخلية لتدمير ها أو تعطيل وظائفها الحيوية.

كلمات مفتاحية: بكتريا ممرضة، تحفيز ضوئي، شبه موصل، أكسدة، نفاذية الغشاء الخلوي.