

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIC ALGERIENNE DE MOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج -  
UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI-BORDJ BOU ARRERIDJ-

Faculté des sciences et la technologie  
Département des Sciences de la Matière



Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Mémoire de master

Thème:

*Préparation d'un  
composite pour application  
pharmaceutique*

Présenté Par:

- MOUHOUBI HADJER
- ZIANI HAYAT

Encadré par :

Dr. MEKHALIF TAHAR

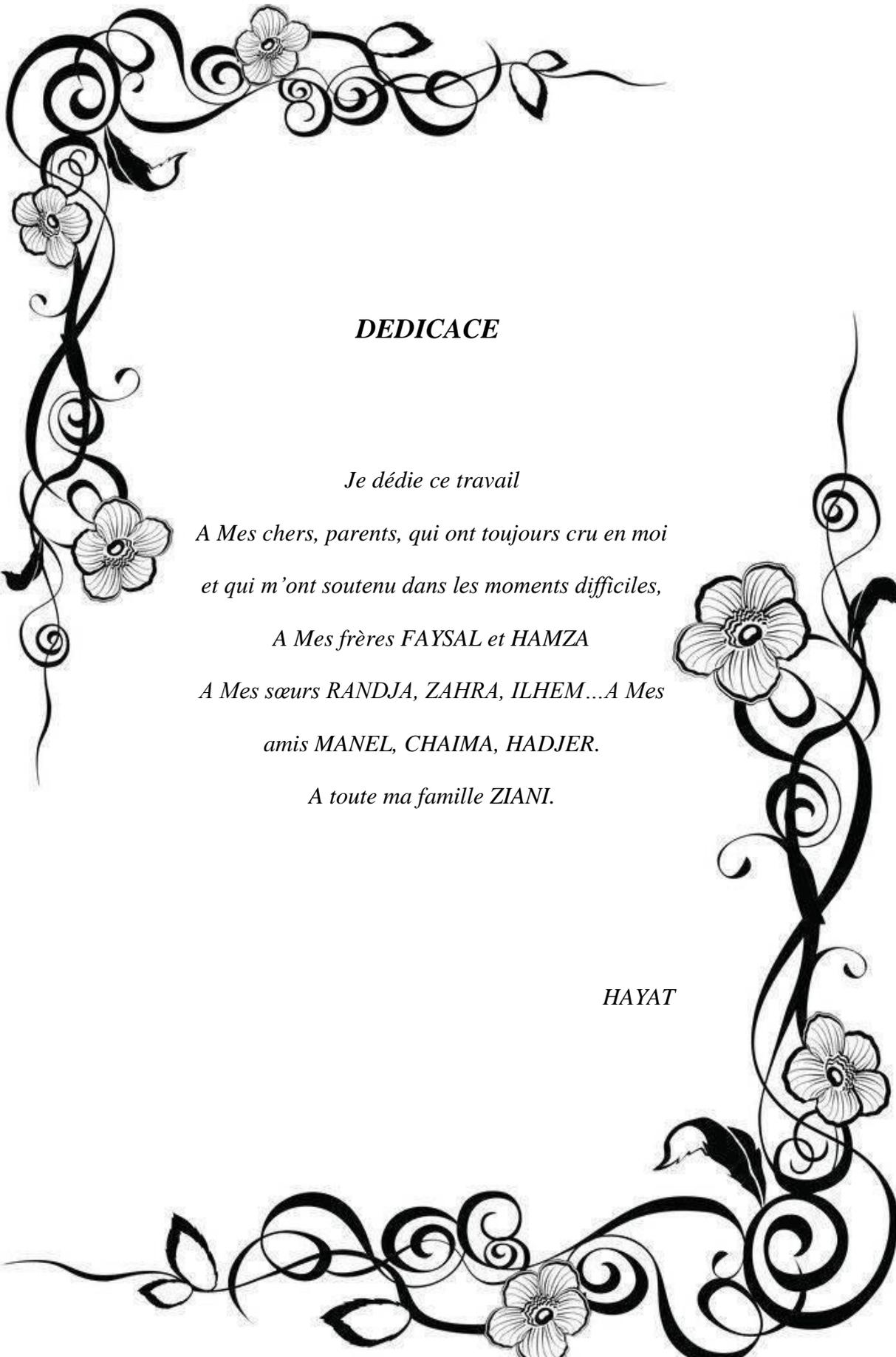
Le: 22/06/2023

Jury de soutenance :

- |                |                  |       |          |
|----------------|------------------|-------|----------|
| ❖ Président    | : MEHRI MOUNA    | -MCB- | univ BBA |
| ❖ Encadreur    | : MEKHALIF TAHAR | -MCA- | univ BBA |
| ❖ Examinatrice | : AMAMRA SAMRA   | -MCA- | univ BBA |

2022/2023





*DEDICACE*

*Je dédie ce travail*

*A Mes chers, parents, qui ont toujours cru en moi  
et qui m'ont soutenu dans les moments difficiles,*

*A Mes frères FAYSAL et HAMZA*

*A Mes sœurs RANDJA, ZAHRA, ILHEM...A Mes*

*amis MANEL, CHAIMA, HADJER.*

*A toute ma famille ZIANI.*

*HAYAT*



**DEDICACE**

*Je dédie ce travail à ma talentueuse famille.*

*Et à mon cher père dont je porte le nom avec fierté.*

*Pour ceux qui m'ont soutenu quand j'étais faible, ma  
mère bien-aimée.*

*À mes sœurs : HAÏFA, HADIL et YAKIN.*

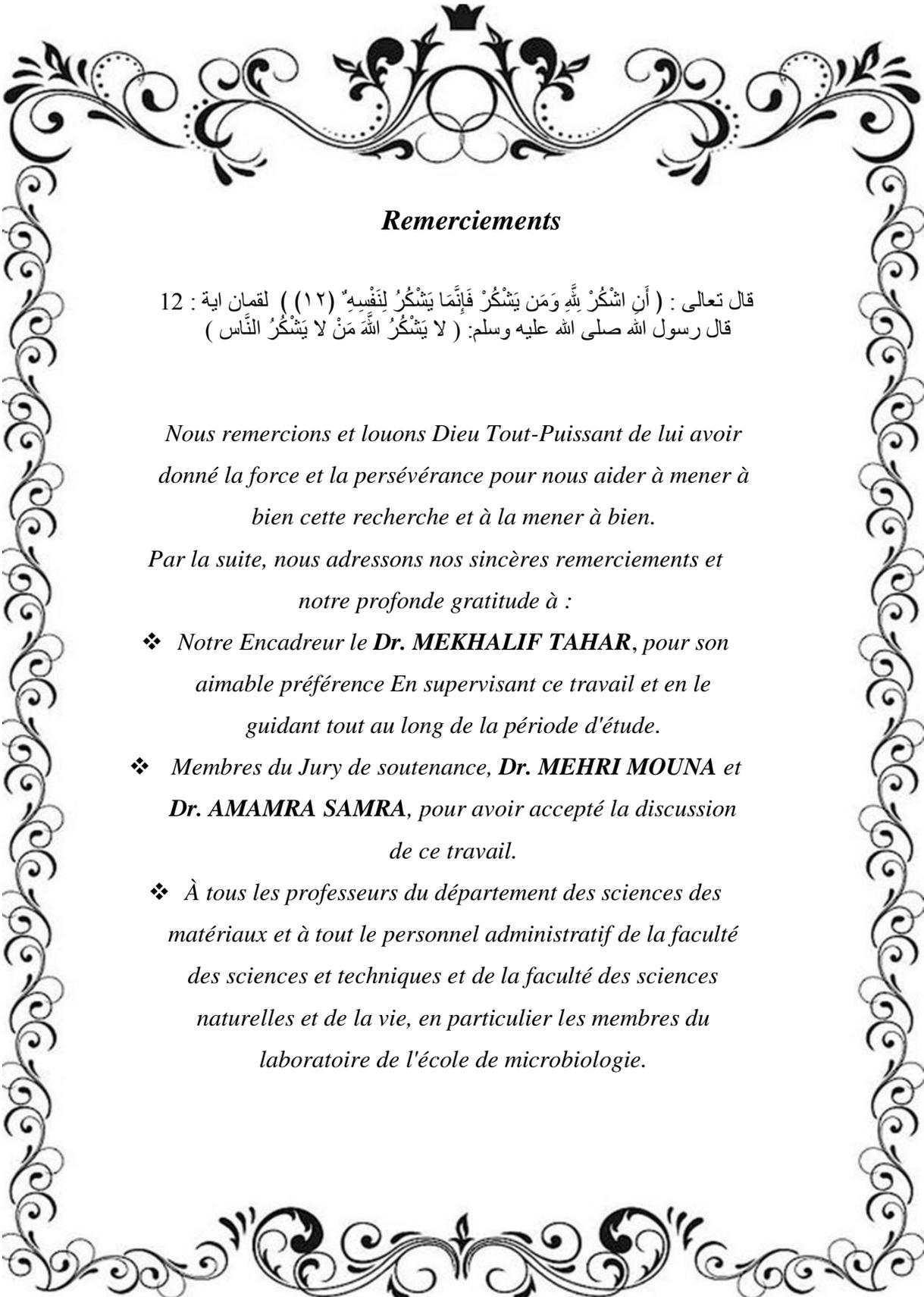
*A mon petit frère : ZAKARIA.*

*A ma chère tante : LEILA.*

*A tous mes meilleurs amis et à tous*

*Je sais.*

HADJER



## Remerciements

قال تعالى : ( أَنْ اشْكُرْ لِلَّهِ وَمَنْ يَشْكُرْ فَإِنَّمَا يَشْكُرُ لِنَفْسِهِ ) (١٢) لقمان اية : 12  
قال رسول الله صلى الله عليه وسلم: ( لا يَشْكُرُ اللَّهُ مَنْ لا يَشْكُرُ النَّاسَ )

*Nous remercions et louons Dieu Tout-Puissant de lui avoir donné la force et la persévérance pour nous aider à mener à bien cette recherche et à la mener à bien.*

*Par la suite, nous adressons nos sincères remerciements et notre profonde gratitude à :*

- ❖ *Notre Encadreur le **Dr. MEKHALIF TAHAR**, pour son aimable préférence En supervisant ce travail et en le guidant tout au long de la période d'étude.*
- ❖ *Membres du Jury de soutenance, **Dr. MEHRI MOUNA** et **Dr. AMAMRA SAMRA**, pour avoir accepté la discussion de ce travail.*
- ❖ *À tous les professeurs du département des sciences des matériaux et à tout le personnel administratif de la faculté des sciences et techniques et de la faculté des sciences naturelles et de la vie, en particulier les membres du laboratoire de l'école de microbiologie.*

## Résumé:

La synthèse de particules composites constituées par une matrice organique polymérique le PVC modifiée et associée à des nanoparticules d'argent (AgNPs) a été réalisée avec succès en utilisant un procédé de synthèse d'un copolymère de PVC greffé par le polyéthylène imine PEI et parfois contenant un principe actif antibactérien.

Le processus d'adsorption et de désorption du PA a été étudié (isotherme et cinétique), L'aspect final des particules micrométriques a été observé au microscope, la présence de la PEI est essentielle à la synthèse des nanoparticules d'argent. Puisque c'est grâce à la chélation des ions Ag par les groupes amine de la PEI que s'effectue une précipitation des particules d'Ag métallique sous UV. L'agitation, la sonication le choix des solvants étaient des paramètres importants pour favoriser la synthèse de ses particules composites et favoriser la formation des nanoparticules d'argent.

Enfin cette étude a montré la bonne activité antibactérienne des différentes particules préparées notamment celle avec l'argent. Les effets des propriétés antibactériennes des nanoparticules d'argent ont été confirmés par les bactéries gram négative *Escherichia coli* à et comparées à la fois au principe actif seul et aux médicaments références, d'une façon appropriée.

**Mots clés :** Synthèse de composites, Nanoparticules d'argent, Activité antibactérienne, Polymères.

## Abstract:

The synthesis of composite particles consisting of a modified PVC polymeric organic matrix combined with silver nanoparticles (AgNPs) has been successfully achieved using a process for the synthesis of a PVC copolymer grafted with polyethyleneimine PEI and sometimes containing an antibacterial active principle which is : The PA adsorption and desorption process was studied (isotherm and kinetics), The final appearance of micrometric particles was observed under the microscope. The presence of PEI is essential for the synthesis of silver nanoparticles. It is thanks to the chelation of Ag ions by the amine groups of PEI that precipitation of the metallic Ag particles takes place under UV light. Agitation, sonication and the choice of solvents were important parameters for the synthesis of these composite particles and the formation of silver nanoparticles.

Finally, this study demonstrated the good antibacterial activity of the different particles prepared, in particular the silver nanoparticle. The effects of the antibacterial properties of silver nanoparticles were confirmed using gram-positive *Escherichia coli* bacteria, and appropriately compared with both the active ingredient alone and reference drugs.

**Key words:** Composite synthesis, Silver nanoparticles, Antibacterial activity, Polymers.

## ملخص:

تم تنفيذ تركيب الجسيمات المركبة المكونة من مادة PVC البوليمرية المعدلة ذات المصفوفة العضوية والمرتبطة بجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) بنجاح باستخدام عملية تخليق بوليمر مشترك PVC مطعوم ببولي إيثيلين أمين PEI وأحياناً يحتوي على مكون نشط مضاد للبكتيريا. تمت دراسة عملية الامتزاز والامتصاص مضاد للبكتيريا (متساوي الحرارة والحركية) , لوحظ المظهر النهائي للجسيمات الميكرومترية تحت المجهر ، ووجود PEI ضروري لتخليق جزيئات الفضة النانوية. نظرًا لأنه بفضل عملية إزالة معدن ثقيل من أيونات Ag بواسطة المجموعات الأمينية في PEI ، يحدث هطول لجزيئات Ag المعدنية تحت الأشعة فوق البنفسجية. كان التحريض و الصوتنة واختيار المذيبات من العوامل المهمة لتعزيز تخليق جزيئاته المركبة وتعزيز تكوين جسيمات الفضة النانوية.

أخيرًا، أظهرت هذه الدراسة النشاط الجيد المضاد للبكتيريا للجزيئات المختلفة المحضرة ، خاصة تلك التي تحتوي على الفضة. تم تأكيد تأثيرات الخواص المضادة للبكتيريا لجسيمات الفضة النانوية بواسطة بكتيريا *Escherichia coli* سالبة الجرام ومقارنتها بالمكون الفعال وحده والأدوية المرجعية بطريقة مناسبة.

**الكلمات المفتاحية :** تركيب المركبات ، جزيئات الفضة النانوية ، النشاط المضاد للبكتيريا ، البوليمرات.

# SOMMAIRE

Résumé.....	1
Liste des abréviations.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des figures.....	
Introduction générale .....	1

## CHAPITRE I: Etude bibliographique

I.1. La contamination bactérienne des surfaces.....	4
I.1.1. Généralités sur les bactéries.....	4
I.1.2. Les Propriétés physico-chimiques de la bactérie.....	6
I.1.3. L'adhésion bactérienne .....	7
I.1.4. Les bio-films: la vie communautaire des bactéries .....	7
I.2. Stratégies préventives pour contrôler la contamination microbienne(ou l'encrassement biologique) .....	9
I.2.1. Stratégie antiadhésive .....	10
I.2.2. Stratégie bioactive .....	10
I.3. Les polymères .....	11
I.3.1. Définition d'un polymère.....	11
I.3.2. Les différents types de polymères.....	12
I.3.3. Synthèse des polymères .....	13
I.3.4. Application des polymères modifiés.....	14
I.3.5. Méthodes d'élaboration des polymères antibactériens .....	15

## CHAPITRE II : Généralité sur les Matériaux utilisés

II.1. Le polyvinyle de chlorure [Pvc] .....	18
II.1.1. Historique.....	18
II.1.2. Définition .....	18
II.1.3. Les propriétés de PVC.....	19
II.1.4. Domaine d'utilisation du PVC modifié .....	20
II.2. Le polyéthylène imine .....	21
II.2.1. Définition .....	21
II.2.2. Différentes compositions PEI existantes.....	22
II.2.3. Modification de PEI.....	23
II.3. Les particules d'argent .....	23
II.3.1. Rôle des particules d'argent.....	23
II.3.2. Activité antibactérienne des nanoparticules d'argent.....	24
II.3.3. L'utilisation de l'argent pour le traitement des plaies .....	25

## CHAPITRE III : Partie expérimentale.

III.1. Matériel Et Produits Chimiques .....	28
III.1.1. Produit.....	28
III.1.2. Matériels utilisé. ....	29
III.2. Méthode Expérimental .....	30
III.2.1. Préparation du PVC modifie .....	31

III.2.1.1.	Préparation du PVC modifié par l'éthylène diamine(ETDA) .....	31
III.2.1.2.	Préparation du PVC modifié par la Polyéthylène imine PEI (greffage) .....	32
III.2.1.3.	Etape de fixation des ions Ag <sup>+</sup> .....	33
III.2.1.4.	Etape d'addition du principe actif .....	33
III.2.1.5.	Etape de fixation des ions Ag <sup>+</sup> et le principe active .....	33
III.2.1.6.	sonication .....	33
III.2.1.7.	Préparation des disques.....	34
III.3.	Méthodes de caractérisation .....	34
III.3.1.	Caractérisation chimique (dosage volumétrique).....	34
III.3.2.	Caractérisation spectroscopique.....	35
III.3.3.	Analyse biologique .....	38

## CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1.	Détermination du taux de substitution .....	42
IV.2.	Analyse spectroscopique.....	43
IV.2.1.	Le spectrophotomètre UV-visible .....	43
IV.2.2.	Spectroscopie infrarouge IR .....	45
IV.2.3.	Analyse granulométrique .....	48
IV.3.	Activité antimicrobienne .....	49
	Conclusion générale .....	52
	Perspectives de travail .....	54
	Référence.....	

## ***LISTE DES ABREVIATIONS***

<b>ADN</b>	: L'acide désoxyribonucléique.
<b>ARN</b>	: L'acide ribonucléique.
<b>Ag NPS</b>	: Nanoparticules d'argent.
<b>AgSO<sub>4</sub></b>	: Sulfate d'argent.
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	: Ethanol.
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b>	: l'acétone.
<b>EC</b>	: Escherichia Coli.
<b>ETDA</b>	: Ethylène diamine.
<b>GN</b>	: Gélose nutritif.
<b>ISO</b>	: L'organisation internationale de normalisation.
<b>LPS</b>	: Lipo poly saccharide.
<b>PEI</b>	: Polyéthylène imine.
<b>PEG</b>	: Le polyéthylène glycol.
<b>PVC</b>	: Poly chlorure de vinyle.
<b>PVC<sub>ret</sub></b>	: Poly chlorure de vinyle réticulé.
<b>PVC<sub>grf</sub></b>	: Poly chlorure de vinyle greffé.
<b>Q<sub>abs</sub></b>	: Quantité absorbé.

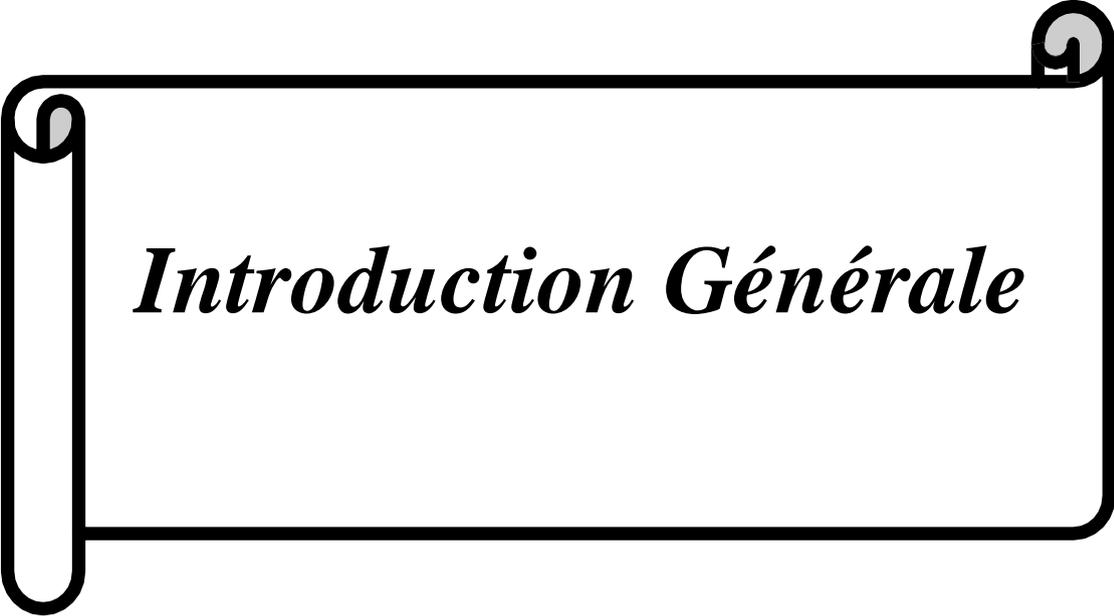
## ***LISTE DES TABLEAUX***

<b>Tableau 1</b> : Composition d'un bio-film bactérien.	<b>8</b>
<b>Tableau 2</b> : Types et formes de famille le homopolymère.	<b>12</b>
<b>Tableau 3</b> : Types et formes de famille le copolymère.	<b>13</b>
<b>Tableau 4</b> : Caractéristique du polychlorure de vinyle 4000.	<b>25</b>
<b>Tableau 5</b> : Les Caractéristique des autres produits utilisés.	<b>25</b>
<b>Tableau 06</b> : Solutions diluées pour l'analyse spectrophotométrie.	<b>36</b>
<b>Tableau 7</b> : Résultats des analyses des dosages chimiques, détermination des ions chlorurent.	<b>42</b>
<b>Tableau 8</b> : Résultats de l'absorbance est résumer dans le tableau suivante	<b>43</b>
<b>Tableau 9</b> : Localisation de vibrations des matériaux composites préparés.	<b>46</b>
<b>Tableau 10</b> : Résumé des principales fréquences d'absorption repérées.	<b>47</b>
<b>Tableau 11</b> : Les résultats du pvc modifié.	<b>48</b>
<b>Tableau 12</b> : L'activité antibactérienne des extraits.	<b>50</b>

## **LISTE DES FIGURES**

<b>Figure 1</b> : Structure d'une bactérie typique.	<b>4</b>
<b>Figure 2</b> : Les différentes formes de bactéries : Photo priseur microscope Électronique de la bactérie : (a)bâtonnets (Escherichia Coli), (b) Sphériques .	<b>5</b>
<b>Figure 3</b> : Schéma de la structure de paroi d'une bactérie Gram positif et d'une bactérie Gram négatif.	<b>6</b>
<b>Figure 4</b> : Développement d'un bio-film bactérien sur une surface.	<b>9</b>
<b>Figure 5</b> : Schéma des stratégies antiadhésives : a) topographie, b) hydrophobie, c) charge de surface.	<b>10</b>
<b>Figure 6</b> : Schéma des stratégies bioactives : a) « release kill », « Contact Kill » avec agents antibactériens, c) « contact kill » par topographie.	<b>11</b>
<b>Figure 7 ex</b> : Polymérisation de l'éthylène.	<b>11</b>
<b>Figure 8</b> : Représentation schématique de la polymérisation radicalaire.	<b>14</b>
<b>Figure 9</b> : Structure générale d'un polystyrène possédant un groupement latéral biocide.	<b>15</b>
<b>Figure 10</b> : Schéma d'un polymère imprégné d'agent antibactérien par dépôt.	<b>15</b>
<b>Figure 11</b> : Greffage chimique d'un PEI quaternité sur une surface PE.	<b>16</b>
<b>Figure 12</b> : Schéma d'un polymère fonctionnalisé par un agent antibactérien par fusion.	<b>16</b>
<b>Figure13</b> : Synthèse du poly chlorure du vinyle.	<b>19</b>
<b>Figure14</b> : la fabrication du PVC.	<b>19</b>
<b>Figure 15</b> : Les différents Formules du polyéthylène imine a) Polyéthylène imine linéaire et b) Polyéthylène imine ramifié.	<b>21</b>
<b>Figure 16</b> : Différentes structures envisageables de la PEI : a) PEI linéaire (l-PEI), b) PEI cyclique (c-PEI), c) PEI branchée (b-PEI). (Les valeurs des pka sont déterminées par titrations).	<b>22</b>
<b>Figure 17</b> : Les effets de divers paramètres physico-chimiques (température, pH, taille et chimie de surface) sur la dispersion des nanoparticules d'argent et la cinétique de dissolution des ions argent dans un milieu biologique aqueux.	<b>25</b>
<b>Figure 18</b> : Montage expérimental de synthèse.	<b>31</b>
<b>Figure 19</b> : Produit de la réaction de modification du PVC.	<b>32</b>

<b>Figure 20</b> : Photo d'un appareil de sonication.	<b>34</b>
<b>Figure 21</b> : Dispositif expérimental du dosage acido-basique.	<b>35</b>
<b>Figure 22</b> : Appareil d'analyse spectroscopique UV-visible (UV red1240).	<b>36</b>
<b>Figure 23</b> : Schéma de principe d'un Spectromètre IR.	<b>37</b>
<b>Figure 24</b> : Photo d'une granulométrie Laser CILAS 1090 Liquide.	<b>38</b>
<b>Figure 25</b> : la courbe d'isotherme d'absorption.	<b>43</b>
<b>Figure 26</b> : photos de modification chimique de pvc sous le microscope.	<b>44</b>
<b>Figure 27</b> : Spectre infrarouge des différents Produits a) PVC vierge b) PVC <sub>réte</sub> .	<b>45</b>
<b>Figure 28</b> : Spectre infrarouge des différents Produits c) PVC <sub>gref</sub> d) PVC <sub>gref+Ag</sub> .	<b>45</b>
<b>Figure 29</b> : Spectre infrarouge des différents Produits synthétisés :a) PVC <sub>gref+PA</sub> ,b) PVC <sub>gref+ Ag+PA</sub> .	<b>45</b>
<b>Figure 30</b> : photos montrant les zones d'inhibition.	<b>49</b>
<b>Figure 31</b> : Photos montrant les zones d'inhibition induites par la Gentamicine.	<b>49</b>



*Introduction Générale*

Les polymères occupent une place prépondérante dans de nombreux domaines, la chimie et la biochimie, l'électronique ou encore la médecine et les sciences de la vie, de plus les polymères sont également utilisés dans l'industrie automobile, l'agroalimentaire, la chimie fine, la santé ou encore la cosmétique.

L'utilisation de polymères antimicrobiens synthétiques a été spécifiquement explorée en raison de leur stabilité chimique, thermique et parfois mécanique. En particulier, les polymères cationiques sont capables de provoquer une hydrolyse bactérienne par des mécanismes qui ne contribuent pas à leur résistance. Cela en fait des composés de choix pour une action antimicrobienne à long terme. Les bactéries étant difficiles à éliminer une fois « Fixées » sur une surface, il est nécessaire d'agir dès le début de l'adhésion et de soutenir les stratégies de prévention. Les modifications chimiques des surfaces et en particulier le greffage de polymères, sont des stratégies tout à fait appropriées pour la fabrication des surfaces spécialement conçues n'utilisant pas les caractéristiques requises.

Le greffage de polymères est l'opération de fixation du bloc macromoléculaire "polymère B" sur le squelette macromoléculaire "polymère A". Un copolymère greffé poly (A-g-B) a ainsi été obtenu. La réticulation correspond à l'établissement de liaisons covalentes entre des chaînes macromoléculaires linéaires, aboutissant à la formation d'un réseau tridimensionnel. Cette opération peut être assimilée à un greffage bi fonctionnel lorsque la fixation est assurée par des segments macromoléculaires. Ainsi, le greffage et la réticulation de macromolécules linéaires préformées impliquent des techniques similaires : chimiques, photochimiques et radiochimiques. Cependant, il convient de noter que les structures polymères réticulées sont généralement obtenues par polymérisation en chaîne de monomères ou d'oligomères à fonctions polymérisables multiples [1].

Le greffage chimique constitue donc une des techniques de la modification de la surface des polymères afin de leur conférer certaines propriétés intéressantes, par exemple : l'affinité tinctoriale, la stabilité dimensionnelle, l'inflammabilité, la résistance aux salissures, les propriétés antistatiques, l'hydrophilie, l'hydrophobie,.....etc.

Des travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire portaient sur le greffage par voie chimique radicalaire des monomères vinyliques sur des granules en PVC.

L'optimisation de la réaction de greffage ainsi que la caractérisation du PVC greffé, ont été les principales parties réalisées.

## *Introduction Générale*

---

Nous allons mettre l'accent sur l'organisation des chaînes greffées à la surface du PVC en fonction de deux paramètres prépondérants pour le déroulement du greffage chimique radicalaire : la température et le temps.

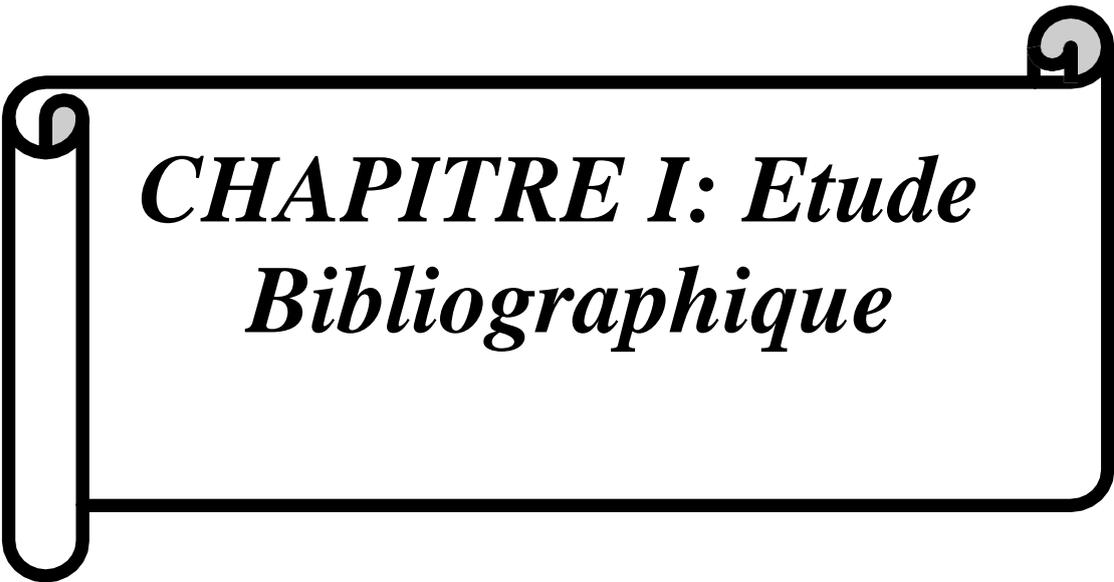
Et puisque l'idée est d'étudier l'organisation des chaînes greffées à la surface du PVC est très compliquée, on a fait seulement des tests de confirmation tels que : caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IR, taux de gonflement.

Dans ce travail, nous avons utilisé la technique de greffage chimique de polymères : PEI (hydrophile), qui sera par la suite utilisé comme agent chélateur des particules de PVC. La présence d'un doublet libre sur l'atome d'azote confère à celui-ci un fort caractère nucléophile, il peut facilement attaquer des centres actifs de faible densité électronique tels que l'atome de carbone des groupes carbonyles et les ions de métaux <sup>[2-3]</sup>.

Notre mémoire est divisée en deux parties, précédées d'une introduction générale :

- La première partie sera consacrée à la présentation du mécanisme de contamination bactérienne des surfaces, les stratégies préventives pour maîtriser la bio contamination, les polymères. Et nous présenterons un rappel sur les principales propriétés du polychlorure de vinyle (ses propriétés, sa fabrication, ses applications et son utilisation PVC) et celles de la polyéthylamine 'PEI'.
- Dans la deuxième partie nous décrirons les différentes étapes du protocole mise au point dans le cadre de la préparation et des analyses effectuées durant tout le processus de synthèse des produits élaborés au cours.

Et enfin, nous terminons notre mémoire par une conclusion générale, qui jettera la lumière sur la problématique de ce mémoire.



***CHAPITRE I: Etude  
Bibliographique***

# CHAPITRE I: Etude Bibliographique

## I.1. La Contamination Bactérienne Des Surfaces

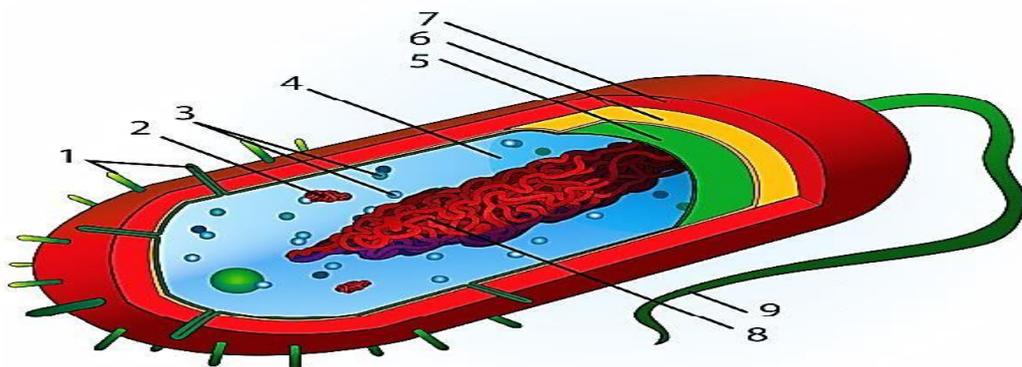
Les bactéries ont le pouvoir d'adhérer et par la suite de se multiplier sur divers supports inertes (sol, surfaces internes de canalisations d'eau ou de conduits d'air, matériel, ainsi que sur le tissu humain...) pour former un bio-film, facteur clé de la contamination microbiologique.

### I.1.1. Généralités sur les bactéries

Les bactéries sont des procaryotes unicellulaires. C'est l'un des organismes les plus anciens et les plus abondants sur Terre. Il est présent dans l'eau, l'air et surtout dans le sol <sup>[4]</sup>. Il peut également mesurer des longueurs de 0,5 à 3  $\mu\text{m}$  et se présenter sous différentes formes : Sphères (cocci), bâtonnets (bacilles) ou encore spiralés (Figure 2) <sup>[5]</sup>. Les cellules bactériennes sont entourées d'une paroi cellulaire, ce qui permet l'utilisation de colorations de Gram pour séparer les bactéries en deux groupes en fonction des différences de structure de la paroi cellulaire et de composition moléculaire.

Nous distinguons :

- Bactéries Gram(+) : Leurs parois sont principalement composées de peptidoglycane épais (ou murin). Il est inactivé par l'acide téichoïque et l'acide lipotéichoïque (ex : *Staphylococcus aureus*).
- Bactéries Gram(-) : leurs parois contiennent du peptidoglycane lisse sous une bicouche lipidique recouverte de polysaccharide Lupo (ex *Escherichia coli*).

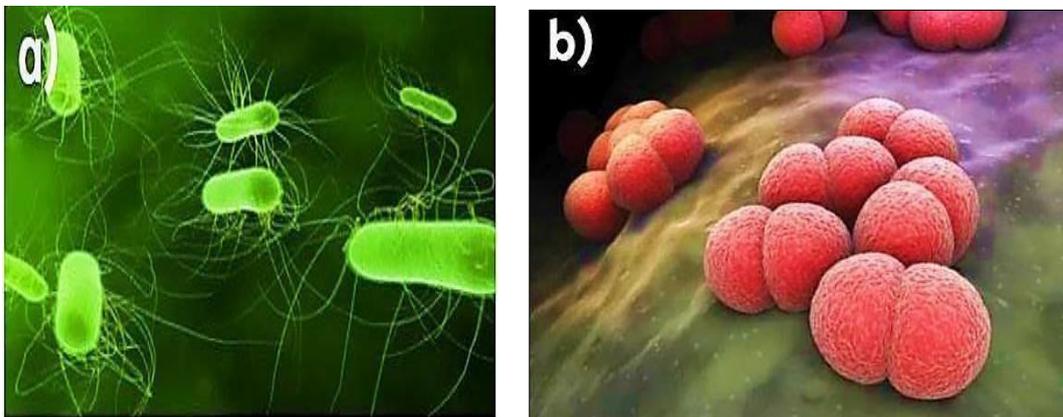


**Figure 1:** Structure d'une bactérie typique.

(Source: Lady of Hats via Wiki media Commons).

## CHAPITRE I: Etude Bibliographique

1. Pili : structures semblables à des cheveux qui aident la bactérie à se fixer à des surfaces à d'autres bactéries.
2. Plasmides : matériel génétique (molécules d'ADN).
3. Ribosomes : structures qui fabriquent des protéines.
4. Cytoplasme : matière vivante semblable à un gel dans laquelle les ribosomes et le matériel génétique sont contenus.
5. Membrane plasmique : fine couche de phospholipides et de protéines qui régule le mouvement des nutriments dans et hors de la cellule.
6. Paroi cellulaire : structure rigide qui entoure la cellule et protège la membrane plasmique.
7. Capsule : troisième couche qui aide à prévenir le dessèchement de la bactérie ou à empêcher qu'elle soit engloutie par des microorganismes plus gros (présente uniquement dans certains types de bactéries).
8. Nucléotide : amas de matériel génétique (ADN).
9. Flagelle : prolongement cellulaire qui aide les bactéries à se déplacer et à percevoir leur environnement.



**Figure 2:** Les différentes formes de bactéries : Photo priseur microscope électronique de la bactérie : (a) bâtonnets (*Escherichia Coli*), (b) Sphériques.

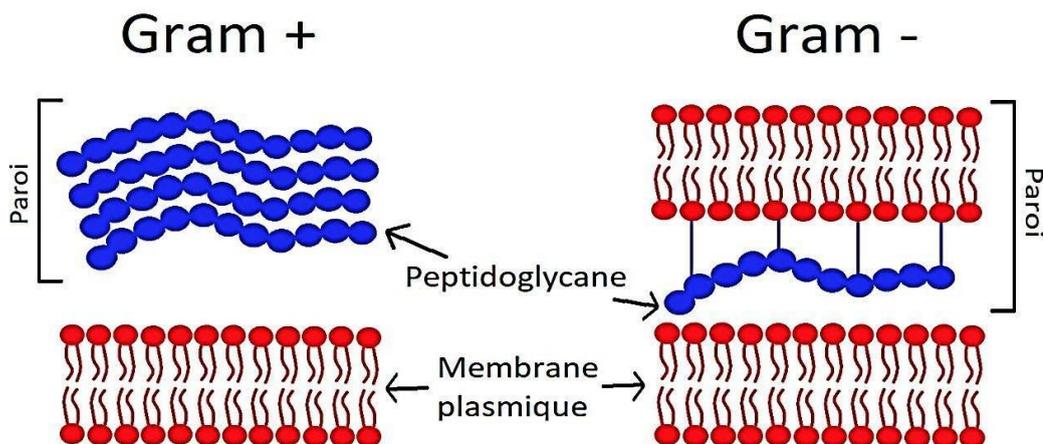
# CHAPITRE I: Etude Bibliographique

## I.1.2. Les Propriétés physico-chimiques de la bactérie

Les propriétés physico-chimiques varient selon les espèces et les souches. Ces différences se situent au niveau de la structure de la paroi cellulaire et de la fonction des biomolécules qui les composent.

- Les bactéries Gram (+) sont constituées de peptidoglycane épais (30 nm), formant un réseau de sucres et de peptides qui agit comme une barrière solide et flexible capable de résister aux agressions extérieures.
- Les parois des bactéries Gram (-) sont constituées d'un mince peptidoglycane (10 nm) surmonté d'une membrane phospholipidique externe constituée de polymères bactériens tels que le LPS (Lipo Poly Saccharide) et les phospholipides.

L'espace entre ces deux paroi phospholipidiques (interne et externe) est appelé espace péri-plasmique qui joue un rôle dans le passage de protéines du cytoplasme vers la membrane extérieure. L'adhésion des bactéries va varier en fonction des propriétés physico-chimiques des différentes souches bactériennes ou encore de leur condition de croissance <sup>[6]</sup>.



**Figure 3:** Schéma de la structure de paroi d'une bactérie Gram positif et d'une bactérie Gram négatif.

## **CHAPITRE I: Etude Bibliographique**

### **I.1.3. L'adhésion bactérienne**

L'adhésion bactérienne est une situation dans laquelle les bactéries adhèrent aux surfaces par le biais d'interactions physico-chimiques, s'adaptant à leur composition physiologique et à leur morphologie, et se produisent en deux étapes.

- La première étape physique, transitoire et réversible : c'est l'étape de fixation des bactéries à la surface par des liaisons physico-chimiques (interactions électrostatiques, interactions de van der Waals...) <sup>[7]</sup>.
- La deuxième étape, non transitoire, est liée à la physiologie de la bactérie (les liaisons formées entre la bactérie et la surface lors de la phase d'attachement doivent être préservées et consolidées pour se maintenir et se consolider), qui est formée par l'adaptation des bactéries à la surface.

Outre les caractéristiques propres des bactéries, l'adhésion bactérienne est influencée par de nombreux autres facteurs, Parmi ces facteurs figurent la nature de la surface du point de vue acido-basique au sens de Lewis et la présence éventuelle de charges, qui si elles existent jouent un rôle important par rapport aux simples forces de van der Waals qui sont plus faibles. Un autre facteur à prendre en compte est la rugosité de la surface : les irrégularités d'une surface, la présence de trous et l'augmentation de la porosité sont trois facteurs augmentant le nombre de bactéries adhérant à la surface <sup>[8]</sup>.

### **I.1.4. Les bio-films : la vie communautaire des bactéries**

Les bio-films bactériens sont des amas structurés de cellules bactériennes encapsulées dans une matrice polymère et attachées à des surfaces. Une fois solidement fixées à une surface, les bactéries peuvent se multiplier et former des bio-films.

#### **I.1.4.1. Composition des bio-films**

Le développement des structures du bio-film bactérien est largement lié à la production de matrice extracellulaire par les bactéries du bio-film, y compris les protéines, les enzymes, les polysaccharides, les acides nucléiques (ARN, ADN), les lipides, les glycolipides et les cations (tableau 1). En plus de ces composants, l'eau est le principal composant, représentant plus de 97%, responsable du flux de nutriments à l'intérieur de la matrice du bio-film. La composition de la matrice varie selon les espèces bactériennes et les conditions. Grandir

## CHAPITRE I: Etude Bibliographique

**Tableau 1:** Composition d'un bio film bactérien.

<b>Composés</b>	<b>Pourcentage dans la matrice</b>
<b>Cellules microbiennes</b>	2-5%
<b>Protéines</b>	1-2%
<b>Polysaccharides</b>	<1-2%
<b>ADN/ARN</b>	<1-2%
<b>Eau</b>	Supérieur à 97%

### I.1.4.2. Formation des bio-films

Suite à l'adhésion bactérienne, les bactéries peuvent proliférer et changer de mode de vie, formant une « communauté bactérienne », appelé bio-film bactérien.

- Les étapes de formation des bio-films :
  1. Diffusion des bactéries vers la surface.
  2. Attachement des bactéries à la surface : étape de la colonisation bactérienne de la surface étape réversible.
  3. Adhésion des bactéries : début de la formation de la matrice extracellulaire (en ocre) - adhésion irréversible.
  4. Développement des bactéries.
  5. Formation de micro : colonies bactériennes.
  6. Formation du bio-film bactérien et différenciation des bactéries au sein du bio-film.
  7. Libération de bactéries planctoniques.
  8. Transport des bactéries vers de nouvelles surfaces (Figure 4).



Figure 4: Développement d'un bio-film bactérien sur une surface.

### I.2. Stratégies Préventives Pour Contrôler La Contamination Microbienne (Ou L'encrassement Biologique)

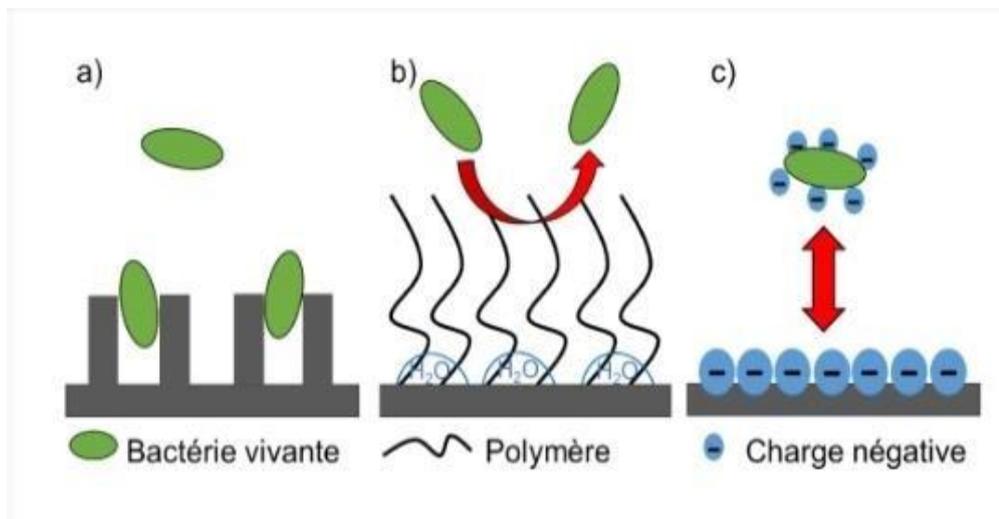
Selon la norme ISO 14698-1 : 2003, la contamination biologique est « la contamination de matériaux, d'équipements, de personnes, de surfaces, de liquides, de gaz ou d'air par des particules vivantes ». La contamination microbienne provient d'organismes vivants tels que levures, moisissures, bactéries et virus, qui se développent et se multiplient rapidement dans des conditions favorables (température, humidité, pH, apport en nutriments, etc.), colonisant la surface de l'organisme. Ces micro-organismes se fixent sur les particules de saleté, qui se déposent elles-mêmes sur les surfaces des équipements et des locaux <sup>[9]</sup>.

L'adhésion des bactéries aux surfaces dépend de plusieurs facteurs, dont les plus importants sont les propriétés physiques et chimiques des bactéries et le milieu dans lequel l'adhésion se produit. Par conséquent, une approche pour réduire l'adhérence bactérienne aux surfaces est la modification chimique de surface.

Il existe deux stratégies principales pour prévenir l'encrassement biologique des surfaces : les stratégies anti-adhésion, qui consistent à empêcher les bactéries d'adhérer aux surfaces, et les stratégies bioactives, qui consistent à tuer ou à inhiber la croissance des bactéries en contactant directement la surface ou en libérant des agents actifs de la surface.

### I.2.1. Stratégie antiadhésive

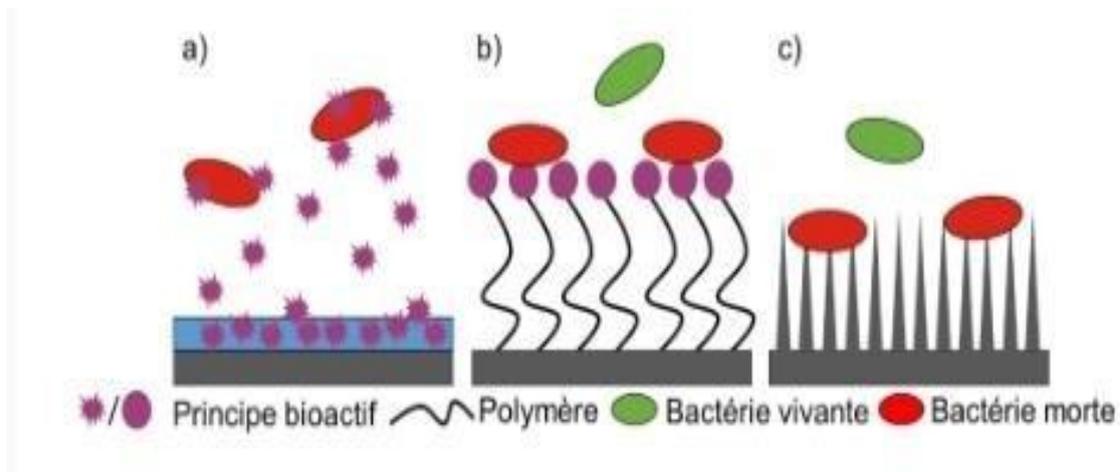
Les stratégies de non-adhésion peuvent retarder ou empêcher l'adhésion bactérienne aux surfaces, interférant ainsi avec l'étape de bio adhésion. D'autre part, les propriétés physiques de surface peuvent jouer un rôle dans la limitation de l'adhésion bactérienne, comme la topographie, l'hydrophobicité ou la charge de surface globale. L'objectif est de former un motif bien défini sur la surface pour affecter l'adhérence et la formation de bio-films minces en l'absence d'agents antimicrobiens (Figure 5).



**Figure 5:** Schéma des stratégies antiadhésives :  
a) topographie, b) hydrophobie, c) charge de surface.

### I.2.2. Stratégie bioactive

Les stratégies antiadhésives, bien que largement étudiées et utilisées dans certains domaines, peuvent s'avérer moins efficaces que les stratégies impliquant une action bactéricide pour limiter l'adhésion bactérienne. Parmi les stratégies bioactives, on peut distinguer deux cas : les stratégies « release kill », qui impliquent la libération d'agents antimicrobiens qui vont tuer les bactéries près de la surface, et les stratégies « contact kill », où les agents antimicrobiens sont immobilisés ou ont une topologie spécifique sur au-dessus, les bactéries sont inhibées ou tuées lorsqu'elles entrent en contact direct avec la surface (Figure 6) <sup>[5]</sup>.



**Figure 6 :** Schéma des stratégies bioactives : a) « release kill », «Contact Kill » avec agents antibactériens, c) « contact kill » par topographie.

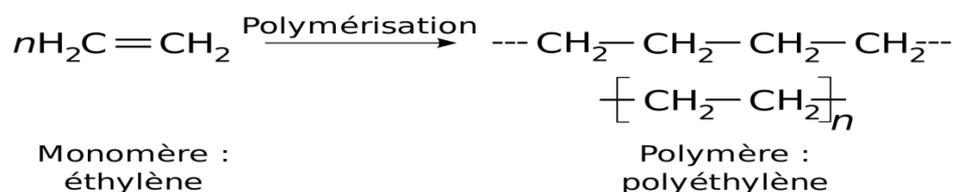
## I.3. Les Polymères

L'application des polymères s'est fortement développée ces dernières années, couvrant tous les aspects et domaines tels que les soins médicaux, l'ameublement et la technologie. Afin de sélectionner n'importe quel polymère pour n'importe quelle application dans n'importe quel domaine différent, il est nécessaire de comprendre ses différentes propriétés thermiques, mécaniques et chimiques.

### I.3.1. Définition d'un polymère

Les polymères sont des macromolécules assemblées par des liaisons covalentes à partir d'un grand nombre de petites molécules appelées monomères, l'enchaînement identique des unités formant le polymère. Un polymère est une chaîne et le motif du polymère est le maillon de la chaîne <sup>[10]</sup>.

L'assemblage de monomères pour obtenir des polymères (ou macromolécules) est appelé polymérisation <sup>[11]</sup>.



**Figure 7 ex :** Polymérisation de l'éthylène.

# CHAPITRE I: Etude Bibliographique

## I.3.2. Les différents types de polymères

La polymérisation est provoquée par des chaînes de groupes d'atomes unitaires "monomère" qui peuvent être liés ensemble. Ces radicaux ont deux grandes familles d'associations :

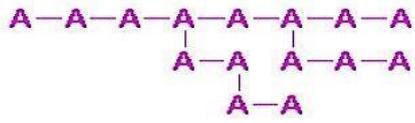
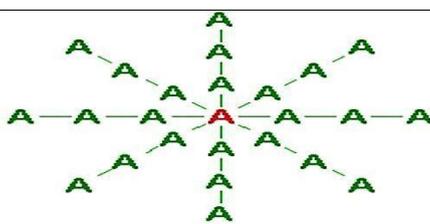
### I.3.2.1. Homopolymère

Les structures de ces polymères sont formées en répétant des unités constitutives simples. Ils sont obtenus par polymérisation d'espèces monomériques. Par exemple, le monomère A peut être polymérisé pour former une macromolécule constituée de n unités constitutives [-A-] liées entre elles par des liaisons covalentes <sup>[11]</sup>.



Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés <sup>[12]</sup>.

**Tableau 2 :** Types et formes des familles des homopolymères.

Types	Forms
Homopolymères linéaires	-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-
Homopolymères branches	
Homopolymères étoilés	

### I.3.2.2. Les copolymères

Un polymère est un polymère à plusieurs unités. Comme les homopolymères, les Copolymères peuvent être divisés en différentes familles <sup>[13]</sup>.

## CHAPITRE I: Etude Bibliographique

**Tableau 3 :** Types et formes de famille les copolymères.

Types	Forms
Le mode statistique	
le mode alterné	
Mode séquencé.	
le mode greffé	

### I.3.3. Synthèse des polymères

Il existe deux types de polymérisation: polymérisation en chaîne et Polymérisation radicalaire:

#### I.3.3.1. Polymérisation en chaîne

En polymérisation en chaîne, l'association de monomères sans réactions d'élimination simultanées est le procédé le plus couramment utilisé dans l'industrie. Un monomère a une double liaison (C=C), qui peut être ouverte pour devenir (-C-C-), à laquelle d'autres monomères peuvent se lier. Des molécules de même nature peuvent être ajoutées, auquel cas on obtient des homopolymères, comme le polyéthylène, ou des molécules de nature différente pour obtenir des copolymères, comme le polystyrène-butadiène-acrylonitrile<sup>[14]</sup>.

#### I.3.3.2. Polymérisation radicalaire

Le centre actif est une espèce hautement réactive, généralement obtenue par clivage homolytique de liaisons  $\pi$  C—C.

La polymérisation radicalaire se déroule en trois étapes distinctes :

- Initiation (Initiation) : La formation des radicaux libres primaires nécessite un apport d'énergie pour casser les liaisons covalentes de l'initiateur. L'addition de radicaux libres aux monomères conduit au premier site actif correspondant au début du processus de polymérisation.
- Propagation : Le radical alkyle acquis réagit avec une autre molécule de monomère pour créer un nouveau radical alkyle.

## CHAPITRE I: Etude Bibliographique

- Terminaison : Les réactions de terminaison dans la polymérisation radicalaire conduisent à la disparition des paires de radicaux libres et à la formation de liaisons covalentes <sup>[15]</sup>.

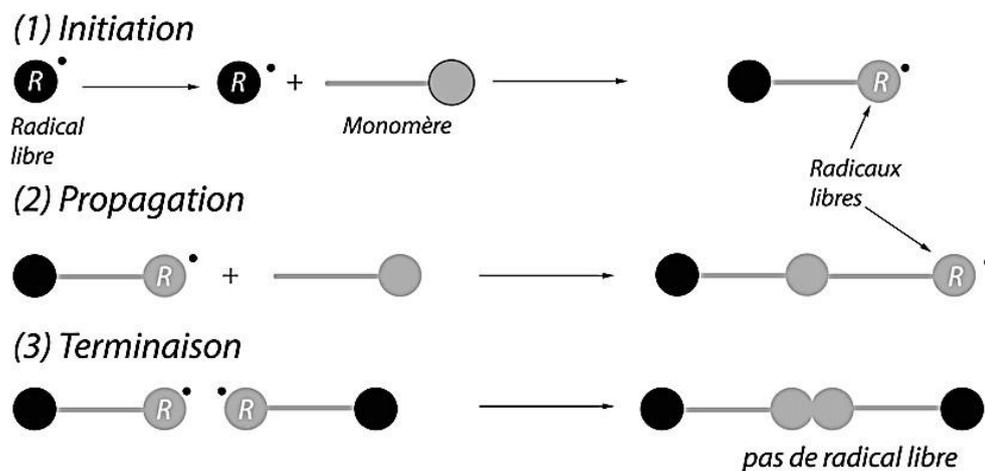


Figure 8 : Représentation schématique de la polymérisation radicalaire.

### I.3.4. Application des Polymères Modifiés

#### I.3.4.1. En Médecine

Les produits biomédicaux à base de polymères fibreux sont omniprésents comme moyen de guérison des maladies ainsi que comme moyen de prévention <sup>[16]</sup>, et les polymères sont largement utilisés en médecine et en biotechnologie, ainsi que dans l'industrie alimentaire et la cosmétologie.

Ces applications comprennent les instruments chirurgicaux, les implants et les matériaux de support (organes artificiels, prothèses et sutures), les systèmes d'administration de médicaments avec différentes voies d'administration et conceptions, les supports d'enzymes et de cellules immobilisées, les biocapteurs, les bio-adhésifs, les dispositifs ophtalmiques et les applications de matériel orthopédique <sup>[17]</sup>, ainsi que les applications dentaires (obturations après extraction dentaire) et l'ingénierie tissulaire.

#### I.3.4.2. Les polymères antibactériens

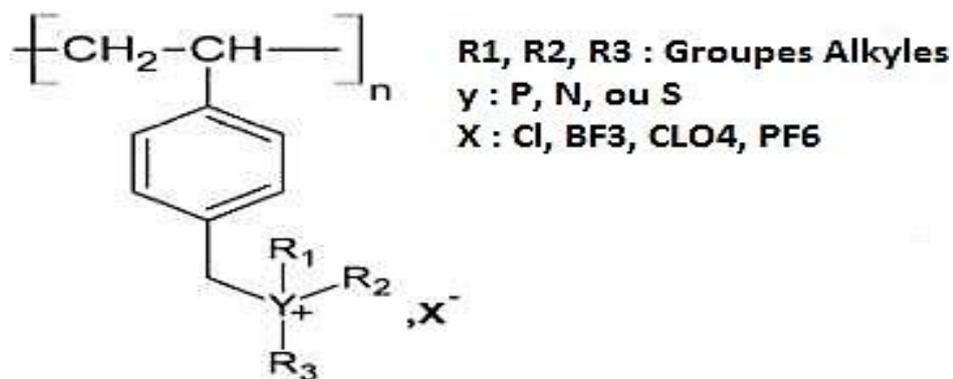
Deux classes de polymères antimicrobiens peuvent être distinguées :

- Polymères biocides (capables de tuer les micro-organismes en solution et sur les surfaces) : Ces polymères ont des groupes biocides tels que le soufre, le phosphore, l'ammonium, le pyridinium quaternaire et les mono-sels. Les squelettes les plus couramment utilisés sont ceux à base de polystyrène (Figure 9) Les polymères

## CHAPITRE I: Etude Bibliographique

biocides peuvent être choisis en fonction de l'application visée et du type de bactéries à éliminer.

- Polymères aux propriétés antiadhésives (capables de repousser les micro-organismes) : Ces polymères modifient l'état physico-chimique des surfaces pour empêcher l'adhésion bactérienne. Le polyéthylène glycol (PEG) est l'un des polymères les plus couramment utilisés à cette fin et appartient au groupe des polymères à groupes anioniques.



**Figure 9 :** Structure générale d'un polystyrène possédant un groupement latéral biocide.

### I.3.5. Méthodes d'Elaboration des Polymères Antibactériens

Il existe plusieurs façons de protéger les matériaux polymères de la prolifération microbienne et bactérienne <sup>[18]</sup>. Parmi les principaux figurent les suivants :

#### I.3.5.1. Méthode par Dépôts

Les molécules antimicrobiennes sont simplement déposées sur les fibres sans aucun liant ajouté. Le polymère est immergé dans une solution aqueuse contenant le principe actif et un tensioactif jouant le rôle d'agent mouillant. Ce procédé simple et efficace a une utilité limitée car les structures ainsi réalisées ne sont pas lavables, ce procédé est donc généralement adapté aux produits à usage unique <sup>[6]</sup>.



**Figure 10 :** Schéma d'un polymère imprégné d'agent antibactérien par dépôt.

## CHAPITRE I: Etude Bibliographique

### I.3.5.2. Méthode par Greffage chimique

Cette voie garantira moins de dommages à la résistance des tissus et un niveau élevé de préparation de surface [19]. Le système d'oxydation crée des liaisons covalentes entre les groupements réactifs du polymère et les molécules réactives. Cependant, les modifications chimiques les plus réussies de la cellulose ont été obtenues par greffage chimique ou modification chimique des groupes hydroxyle sur le polymère. De nombreux autres polymères, en particulier les polymères synthétiques, manquent de tels groupes ou sites réactifs sur leurs chaînes polymères, ce qui rend difficile la modification chimique par des agents fonctionnels [20]. Cette méthode est aussi en expérimentation.

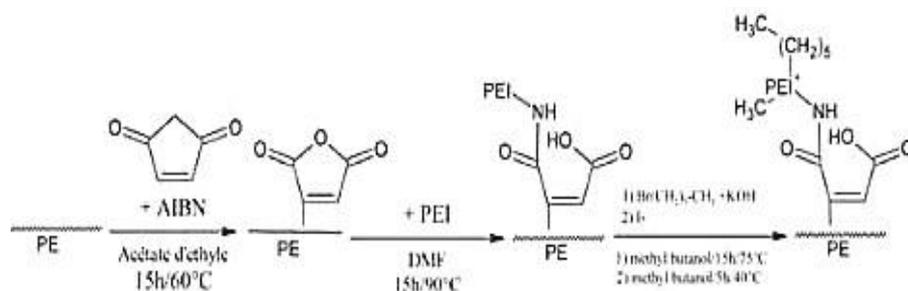


Figure 11 : Greffage chimique d'un PEI quaternité sur une surface PE.

### I.3.5.3. Méthode par fusion

L'antibactérien est mélangé au polymère fibreux fondu à haute température (240°C). La masse fondue obtenue est filtrée sous pression et filée. Dans ces conditions, l'agent actif étant intimement piégé au sein de la fibre, le polymère peut être lavé un très grand nombre de fois (jusqu'à 100 fois) sans perdre ses propriétés [6].

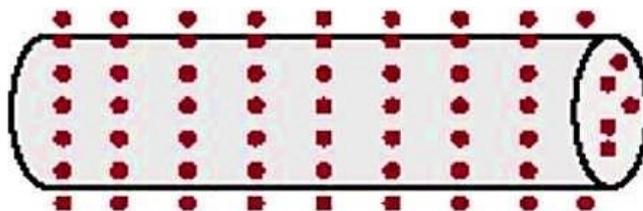
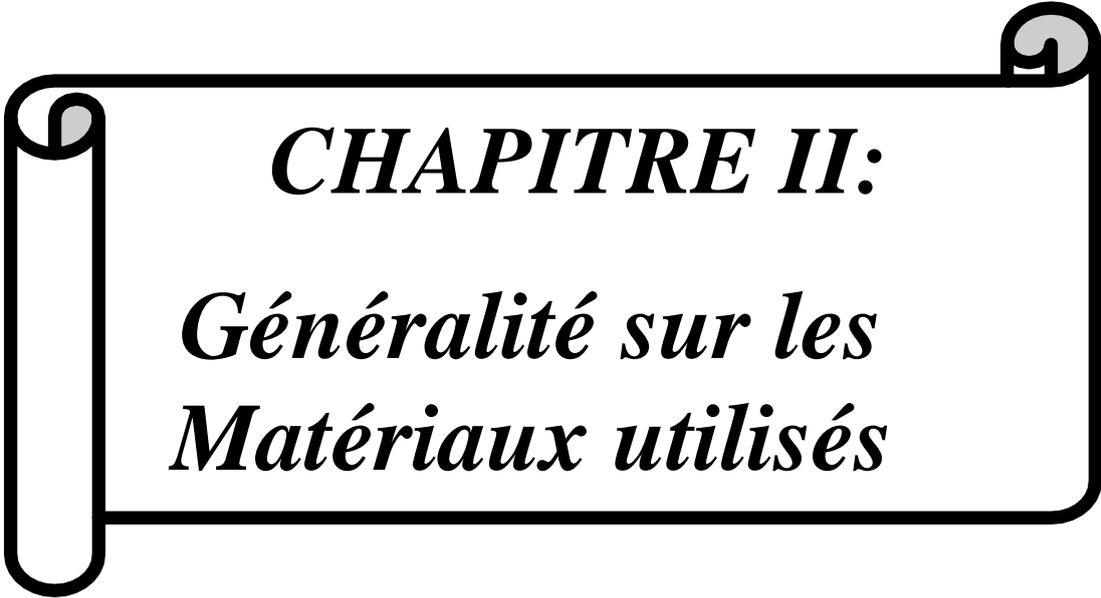


Figure 12 : Schéma d'un polymère fonctionnalisé par un agent antibactérien par fusion.



***CHAPITRE II:***

***Généralité sur les  
Matériaux utilisés***

### **II.1. Le Polyvinyle De Chlorure [Pvc]**

Comme précurseur de nouveaux matériaux antibactériens : On retrouve le *PVC* dans diverses gammes de produits allant de matériels médicaux tels que tuyaux médicaux et sacs de sang. En bref près de 30% des dispositifs médicaux à usage unique utilisés à l'hôpital sont fabriqués par du polychlorure de vinyle. En tant que matériau, le polychlorure de vinyle présente de nombreux avantages dont la stabilité chimique, la possibilité de stérilisation, et le faible coût. Toutefois, le polychlorure de vinyle pourrait constituer un véritable atout pour la santé humaine lorsqu'il est modifié pour améliorer ou induire de nouvelles propriétés au fin d'applications spécifiques. Tous ces avantages constituent un facteur encourageant dans le choix du précurseur de notre synthèse objet de ce travail.

#### **II.1.1. Historique**

En 1838, le physicien et chimiste français Henry V. Reynaud découvre le chlorure de polyvinyle. Plus tard, le scientifique allemand Eugen Baumann (1872) expose une bouteille de chlorure de vinyle à la lumière du soleil et observe l'apparition d'une substance solide blanche : c'est le chlorure de polyvinyle.

Au début du 20<sup>e</sup> siècle, le scientifique russe IVAN OSTROMISLANSKY et le scientifique allemand FRANK KILATTE de la société chimique allemande GRIESHEIM-ELEKTRON ont tenté de trouver des applications commerciales au polychlorure de vinyle. Ils finissent par être frustrés car parfois le polymère est dur et parfois cassant. En 1962, WALDO SEMON met au point une méthode de plastification du PVC en le mélangeant avec des additifs.

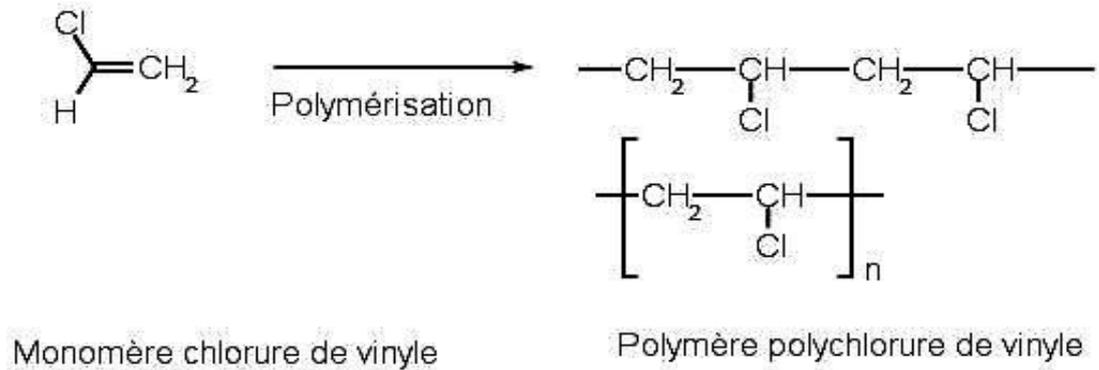
#### **II.1.2. Définition**

Le chlorure de polyvinyle, en abrégé PVC <sup>[21]</sup>, est un polymère thermoplastique amorphe ou faiblement cristallin très consommateur <sup>[22]</sup>. Le PVC est un matériau souple, polyvalent et très résistant. En raison de l'absorption d'eau extrêmement faible, ce matériau a une grande stabilité dimensionnelle. Il est recyclable et peut être fabriqué dans une variété de finitions et de couleurs <sup>[23]</sup>.

##### **II.1.2.1. Formule chimique**

Le pvc a pour formule chimique  $(\text{CH}_2\text{-CH-CL})_n$  il est obtenu par polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle <sup>[24]</sup>.

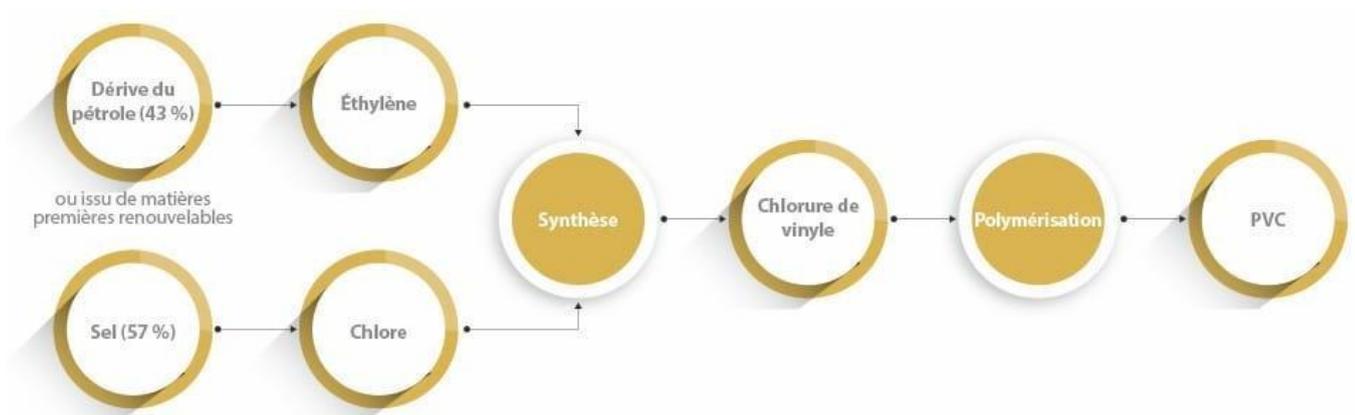
## CHAPITRE II: Généralité Sur Les Matériaux Utilisés



**Figure13:** Synthèse du poly chlorure du vinyle.

### II.1.2.2. Préparation

Il est préparé à partir de deux matières premières à 57 % de sel de mer (Na Cl) et à 43 % de pétrole, c'est la seule matière plastique constituée par plus de 50 % de matière première d'origine minérale.



**Figure14:** la fabrication du PVC.

### II.1.3. Les propriétés de PVC

#### II.1.3.1. Propriétés physique

- Poudre blanche.
- La masse volumique du PVC est 1.38g/cm<sup>3</sup>.
- La température de la fusion de PVC est >180°C.
- Limites d'explosivité dans l'air inférieur à 60g/m<sup>3</sup>.
- Densité entre 1,2 à 1.3g/cm<sup>3</sup>.

### **II.1.3.2. Propriétés chimique**

- Formule  $(C_2H_3Cl)_n$  = 700 à 1500.
- Résistance aux agents chimiques : Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à bon nombre de produits chimiques, une gamme étendue d'application où cette qualité revêt une importance primordiale.
- Le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés).

### **II.1.3.3. Propriétés thermique**

- Conductivité thermique 0,04 W /m. K
- Capacité thermique 1420 J /g. K.
- Coefficient de dilatation linéique : il est d'environ  $5.10^{-5} K^{-1}$  pour les PVC non plastifiés.
- Température de ramollissement : elle se situe entre 65 et 85°C pour les PVC non plastifiés.

### **II.1.4. Domaine d'utilisation du PVC modifié**

Le PVC modifié ont été appliqués dans différents domaines de la chimie analytique, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que la biologie, comme le traitement des eaux les poches à sang, cathéters, toutes sortes de conduites et petits tubes, gants chirurgicaux, masques à oxygène, emballages stériles, Poches de drainage urinaire Bracelet médical Packs de glace Draps jetables et taie d'oreiller Draps de lit Séparateur de rideau Masques faciaux Boucliers de protection .

### II.2. Le Polyéthylène Imine

Les amines proviennent de la molécule d'ammoniac, dans laquelle un, deux ou trois atomes d'hydrogène peuvent être substitués par un, deux ou trois groupes d'alkyles ou aryles. Les amines aromatiques sont moins basiques et plus stables que les amines aliphatiques à cause du doublet libre porté par l'atome d'azote qui est engagé dans un effet de délocalisation pour former une liaison entre le noyau aromatique et l'atome d'azote porteur d'une charge positive qui fragilise la liaison hydrogène azote en renforçant le caractère acide.

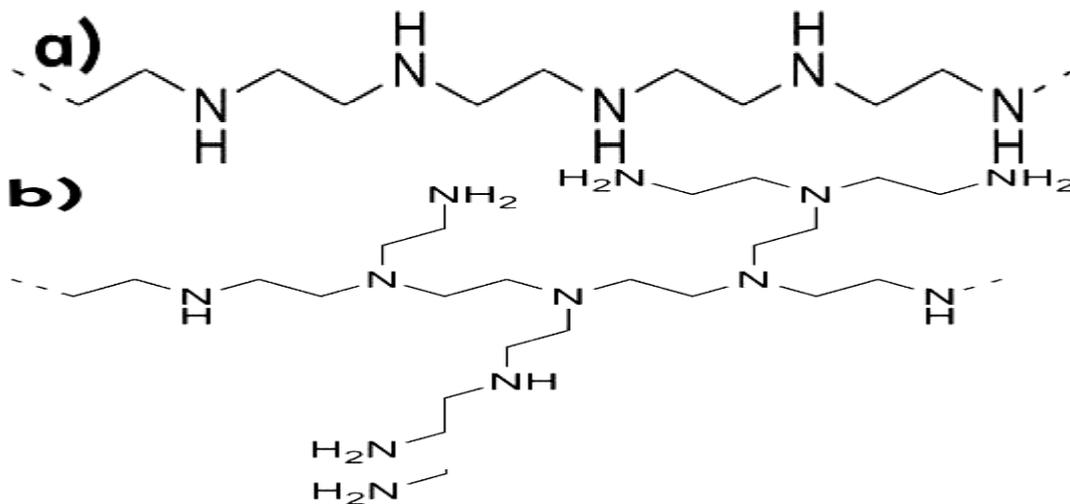
L'importance de ces amines réside dans leurs utilisations comme antibactérienne, antifongique, anti-tuberculose, anticancéreuses et anti-tumeurs, ainsi que leurs capacités de capturer des ions Métalliques.

En biologie ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien, antifongique, antiviral, insecticide, anti-inflammatoires, anti-tumeur et cytotoxique.

#### II.2.1. Définition

Le polyéthylène imine (PEI) (aziridine en anglais) est un composé de poids moléculaire faible à élevé de formule générale  $-[CH_2-CH_2-NH_2]_n-$ , qui est formé par polymérisation par ouverture de cycle de l'aziridine. Ces polymères sont disponibles sous forme de polymères linéaires, partiellement ramifiés ou ramifiés à plusieurs reprises (dendromère).

##### II.2.1.1. Les différents Formules chimique



**Figure 15** : Les différents Formules du polyéthylène imine  
a) Polyéthylène imine linéaire et b) Polyéthylène imine ramifié.

## CHAPITRE II: Généralité Sur Les Matériaux Utilisés

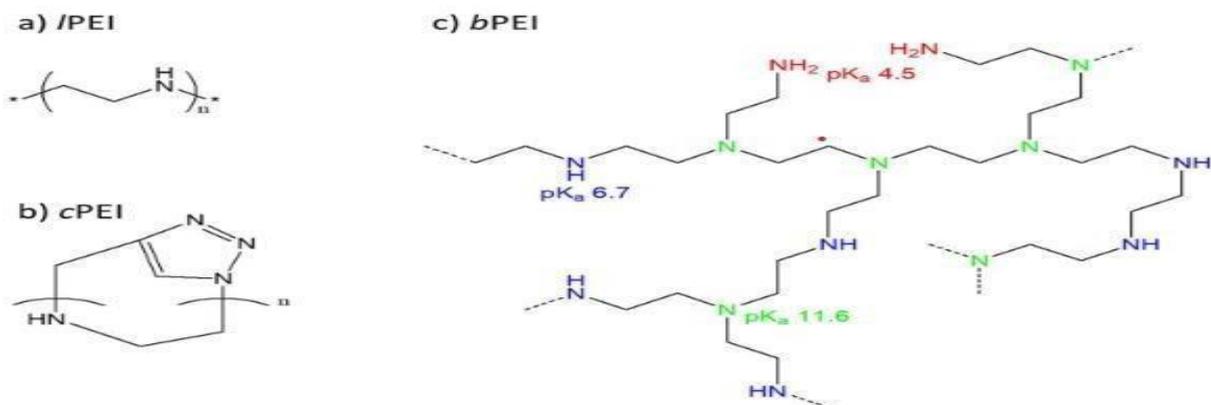
### II.2.2. Différentes compositions PEI existantes

Le polyéthylène imine (PEI) est un polymère aliphatique très basique et chargé positivement à pH neutre. Et sont utilisés dans divers domaines tels que la purification de l'eau, la fabrication de shampoings ou l'extraction minérale. Il a été suggéré pour la première fois pour des applications de transfert de gènes.

Diverses architectures PEI existantes sont illustrées à la Figure 16. Historiquement, la PEI ramifiée (b-PEI) a été décrite pour la première fois. La b-PEI est obtenue par polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) de l'aziridine, également connue sous le nom d'éthylène imine. Au cours du processus de polymérisation, l'amine secondaire du polymère a le même niveau de nucléophilie que l'amine du monomère, et une réaction secondaire de transfert vers le monomère se produit. Ainsi, des polymères ramifiés avec des amines primaires, secondaires et tertiaires ont été obtenus (la structure de b-PEI est montrée dans à la Figure.16.c.

Le polyéthylène (l-PEI) à structure linéaire (Fig. 16.a) peut être synthétisé de deux manières différentes. L'aziridine peut être polymérisée à basse température de 85°C, ce qui réduit alors légèrement la réaction de transfert conduisant à la formation de b-PEI. Après une étape de précipitation qui sépare l-PEI de la b-PEI et du monomère restant, qui est par ailleurs très toxique. La deuxième approche, proposée pour la première fois par SAEGUSA en 1972, implique la synthèse contrôlée du polymère précurseur poly (2-oxazoline) avant de subir une hydrolyse pour obtenir le PEI correspondant. Le groupe de GRAYSON a synthétisé des PEI cycliques (c-PEI) avec différentes masses molaires. Après hydrolyse acide, la c-PEI est obtenue comme le montre la figure 16.b.

b-PEI est soluble dans l'eau. En revanche, l-PEI a une solubilité dans l'eau plus variable [25].



**Figure 16 :** Différentes structures envisageables de la PEI : a) PEI linéaire (l-PEI), b) PEI cyclique (c-PEI), c) PEI branchée (b-PEI). (Les valeurs des pka sont déterminées par titrations).

### **II.2.3. Modification de PEI**

La cytotoxicité de la PEI et de la l-PEI a été décrite comme un agent apoptotique (une molécule qui peut induire la mort cellulaire en initiant un mécanisme de juxtaposition) dans plusieurs études récentes <sup>[26]</sup>. Pour pallier ces lacunes, une modification et/ou une fonctionnalisation des PEI ont été proposées et semblent réduire la toxicité tout en conservant une efficacité de transection comparable <sup>[27]</sup>. Deux modifications seront ici développées : greffage de PVC et ajout de principes actifs et d'argent.

## **II.3. Les Particules D'argent**

### **II.3.1. Rôle des particules d'Argent**

L'utilisation importante des nanoparticules d'argent dans divers domaines industriels est due à leurs propriétés remarquables par rapport aux autres nanomatériaux. De plus, la littérature récente rapporte que les nanoparticules d'argent peuvent être facilement synthétisées à température ambiante.

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont couramment utilisées dans différents domaines (alimentaire, cosmétique, etc.). Connus pour leurs propriétés antibactériennes, ils sont également utilisés dans le domaine médical. Par conséquent, nos organismes sont plus ou moins fortement exposés aux AgNPs dans la vie quotidienne. En particulier, lorsqu'elles sont ingérées, ces particules entrent en contact avec les populations bactériennes présentes dans le tube digestif. Par conséquent, il est important d'évaluer la toxicité des AgNPs pour les populations bactériennes. La forme et la capacité d'ionisation des nanoparticules d'argent affectent la diversité microbienne.

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) interfèrent avec les voies métaboliques microbiennes au niveau cellulaire et de la population. L'effet de la forme des particules, ou l'importance de l'expansion des ions argent (Ag), sur les réponses de la communauté bactérienne est mal compris ; par conséquent, ces aspects ont été étudiés en laboratoire <sup>[28]</sup>.

Cette étude est basée sur l'analyse de la liste des produits contenant des nanomatériaux et l'analyse des demandes de brevets dans le domaine des nanotechnologies. Les principales utilisations des nanoparticules d'argent mises en évidence dans cette étude sont médicales et paramédicales.

### **II.3.2. Activité antibactérienne des nanoparticules d'argent**

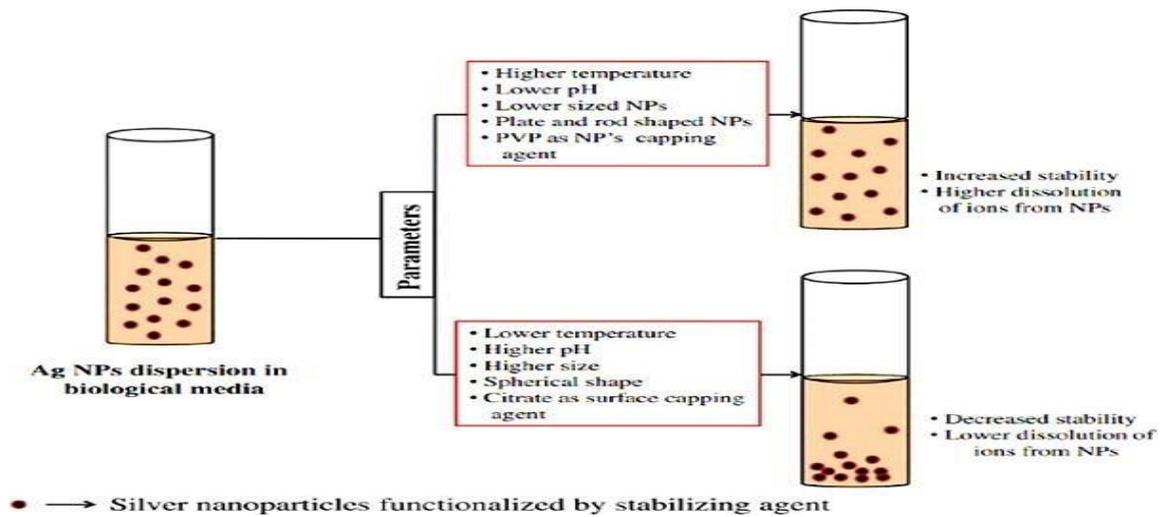
En ce qui concerne les bio-films, les nanoparticules d'argent semblent exercer leurs effets antimicrobiens à travers les mécanismes détaillés ci-dessus ainsi qu'en déstabilisant les composants de la matrice extracellulaire et les molécules de signalisation bactériennes.

La combinaison de ces mécanismes entraîne la mort bactérienne. Cependant, les mécanismes moléculaires précis sont encore mal compris. De nouvelles recherches, en particulier des recherches sur les protéines, doivent être menées pour mieux comprendre l'effet des nanoparticules d'argent sur les bactéries. Il est important de noter que les propriétés Physico chimiques des nanoparticules d'argent affectent leur activité antibactérienne. L'argent sous forme de nanoparticules possède de nouvelles propriétés qui augmentent son activité antibactérienne. La taille des nanoparticules est un des paramètres à considérer. Les études effectuées à ce sujet convergent vers les mêmes conclusions : les nanoparticules de plus petites tailles présentent une activité antibactérienne accrue. Les activités les plus importantes ont été retrouvées avec des nanoparticules de taille inférieure à 10 nm.

Une taille réduite permet également d'améliorer la biodisponibilité des nanoparticules, ce qui est intéressant pour envisager leur utilisation en thérapeutique. La forme a également son importance.

La chimie de surface des particules influe également sur leur activité. La dispersion dans les milieux aqueux (ou tendance à l'agglomération des particules) et la stabilité chimique des nanoparticules (libération des ions argent par oxydation de leur surface) en dépendent. Une faible dispersion et une faible libération d'ions conduisent à une activité antibactérienne moindre. En effet, les ions argent participent à l'activité antibactérienne et l'agglomération des nanoparticules limite leur pénétration dans la bactérie.

La capacité de dispersion et la stabilité chimique des nanoparticules sont des paramètres qui varient également en fonction des caractéristiques physico-chimiques du milieu. La Figure 17 ci-dessous schématise les effets de ces paramètres sur les nanoparticules d'argent.



**Figure 17 :** Les effets de divers paramètres physico-chimiques (température, pH, taille et chimie de surface) sur la dispersion des nanoparticules d'argent et la cinétique de dissolution des ions argent dans un milieu biologique aqueux.

Ainsi, pour obtenir une activité antibactérienne optimale, les nanoparticules d'argent devraient être conçues en prenant en compte ces paramètres. L'objectif étant de produire des nanoparticules présentant :

- une dispersion élevée en milieu aqueux pour éviter leur agrégation.
- une faible stabilité chimique pour favoriser la libération des ions argent.
- une charge de surface positive.
- une taille réduite inférieure à 10 nm.
- une forme de plateau triangulaire <sup>[29]</sup>.

### III.3.3. L'utilisation de l'argent pour le traitement des plaies

L'argent a longtemps été utilisé pour soigner les blessures. Ses attributs Les médicaments antibactériens et anti-inflammatoires sont connus depuis l'Antiquité. Dans les années 1800, la feuille d'argent était très couramment utilisée dans les pansements, et les sutures d'argent étaient également utilisées pour fermer les plaies. Bien que la découverte des antibiotiques ait ralenti son utilisation, l'argent est toujours utilisé dans les produits de traitement des plaies à ce jour.

## ***CHAPITRE II: Généralité Sur Les Matériaux Utilisés***

Les nanoparticules d'argent suscitent aujourd'hui l'intérêt car elles montrent une très bonne activité contre les bactéries multi résistantes et les bactéries productrices de bio-films que l'on trouve couramment dans les plaies chroniques.

Des produits contenant la sulfadiazine argentique, antibiotique de la famille des sulfamides associé à de l'argent, sont également commercialisés pour la prise en charge des brûlures réservées à la prévention et le traitement des infections dans les brûlures étendues avec des lésions profondes.



***CHAPITRE III :***

***Partie***

***Expérimentale***

## **CHAPITRE III : Partie Expérimentale**

Nous présenterons dans ce chapitre le protocole expérimentale de préparation d'un composite a base de polymère le PVC, qui a été modifié par une amine associée à des particules métalliques d'Argent et dans le quel nous avons incorporé le principe actif qu'est un médicament antibactérien.

Les particules de PVC ayant été choisies comme substrat de départ sont modifiées suivant un protocole de synthèse en deux étapes successives :

1- La première étape consiste à réticuler en un réseau les chaînes macromoléculaires de PVC avec une solution à 2% d'éthylène-diamine « ETDA ».

2- La deuxième étape quant à elle et qui constitue le processus de modification proprement dit, consiste à introduire des molécules de PEI branchée sur les chaînes de PVC déjà réticulées, cela se fait grâce à une solution de PEI diluée dans un solvant adéquat soigneusement choisie (eau/éthanol). Les particules de ce copolymère greffé ainsi préparé sont ensuite soumises à une réaction de chélation par des ions métallique  $Ag^+$  par coordination avec les groupements amines du PEI, en présence ou non du principe actif choisit dans ce contexte. Nous prévoyons que de ces composés apparaisse un effet synergétique grâce à la combinaison de l'effet antibactérien reconnu de l'argent.

À la fin du processus de préparation. Les différents matériaux ainsi préparés sont soumis aux différentes techniques d'analyses utilisées ici pour caractériser du point de vue structurale les composites étudiés et ensuite à des analyses biologiques pour évaluer leur pouvoir anti bactéricide et pour cela un protocole méticuleusement mis en place a été rigoureusement suivi.

### **III.1. Matériel**

#### **III.1.1. Produit**

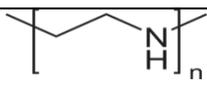
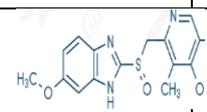
- a. Le polychlorure de vinyle « PVC » : utilisé dans la suite du processus de synthèse est le PVC 4000 M de l'EMIP et dont les caractéristiques sont illustrées dans le tableau suivante avec les autres produits utilisés.

## CHAPITRE III : Partie Expérimentale

**Tableau4:**Caractéristique du polychlorure de vinyle 4000.

Caractéristique	Valeur
Aspect	Poudre blanche
Degré de polymérisation	970à1070
Densité apparente	1.38g/cm
Stabilité a la chaleur	65 Mn
Imputer	5 NBR
Température de fusion	180°C

**Tableau 5 :** Les Caractéristique des autres produits utilisés.

Produits	Ethylène diamine « ETDA »	Ethanol « C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH »	Polyéthylène imine « PEI »	Le sel de sulfate d'argent « AgSO <sub>4</sub> »	Le principe actif « C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S »	L'acétone « C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O »
Formule	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH		AgSO <sub>4</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
Masse molaire	60,0983g/mol	46.068g/mol	43.04g/mol	311.79g/mol	345.42g/mol	58.079 g/mol
Masse volumique	0.90g.cm <sup>-3</sup>	0.81g/cm <sup>3</sup>	1.050g/cm <sup>3</sup>	5.45g/cm	-	-
Température d'ébullition	116°C	78.5°C	-	1085°C	600 °C	56.05°C
Température de fusion	8°C	-117°C	60-75°C	652°C	156 °C	-94.6°C
Solubilité dans l'eau	Totalement soluble dans l'eau	Miscible dans l'eau	Soluble dans l'eau chaude	8 g·L <sup>-1</sup> eau à 25 °C	0.5mg.ml <sup>-1</sup> dans l'eau 4.5mg.ml <sup>-1</sup> dans l'éthanol	Miscible avec l'eau et l'éthanol

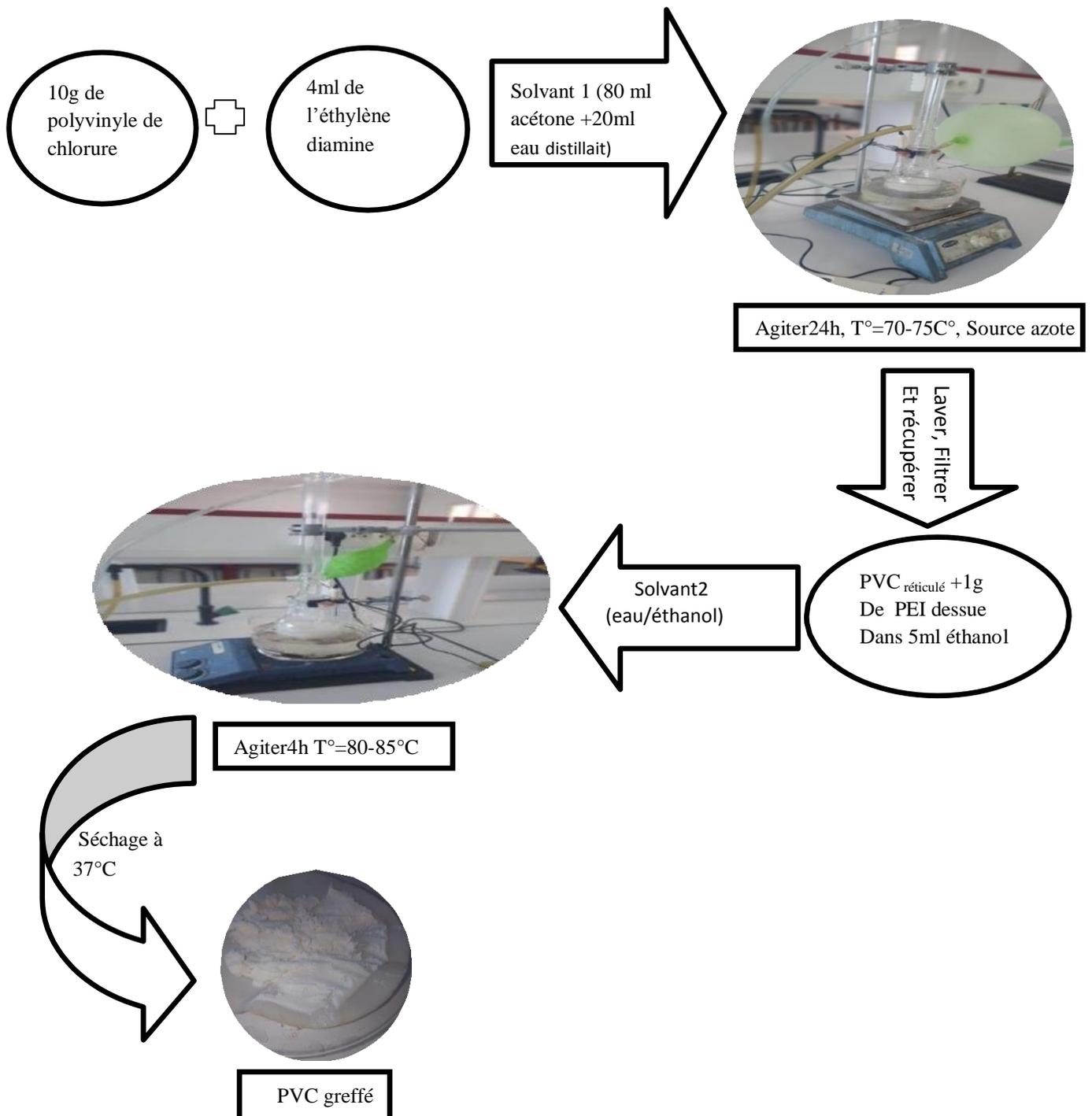
### III.1.2. Matériels utilisé

- La hotte.
- Eprouvettes.
- Entonnoirs.
- Pipetes pasteur.
- Agitateur.
- Plaque chauffante.
- Réfrigérons.
- Balance électronique, spatule.
- Cristallisoir ½L pour huile thermique.
- Boite pétrie, écouvillon stérile, bac benzène, flacons, autoclave-bactérie (E.C), antibiotique.
- Barreaux magnétiques.
- Papier filtre wattman N°4.
- Birchers, verre de montre, coupelle
- Etuve.
- Thermomètre.
- Ballon tri-cols 100ml.
- Elévateur.
- Pincés.
- Source d'azote N<sub>2</sub>.

# CHAPITRE III : Partie Expérimentale

## III.2. Méthode Expérimental

Organigramme : Montrant les différentes étapes de la modification chimique du PVC.



## **CHAPITRE III : Partie Expérimentale**

### **III.2.1.Préparation du PVC modifié**

La modification chimique des polymères par base des amines permet de préparer une large gamme de produits à partir d'un seul polymère. Elle devrait connaître un développement très important.

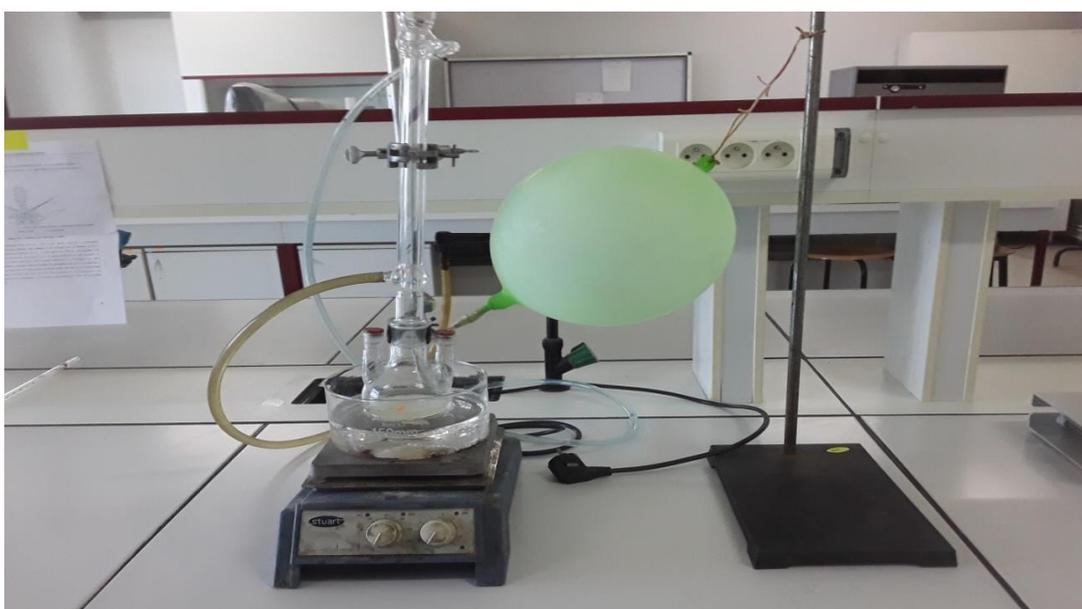
Dans ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux poly amines qui seront utilisées comme produits de bases pour la modification chimique du PVC, ici à des fins médicales.

#### **III.2.1.1. Préparation du PVC modifié par l'éthylène diamine (ETDA)**

Dans un ballon tri-colle de 250 ml on dissout 10g de PVC et on ajoute 100 ml de solvant (constitue de 80% acétone et 20% eau distillée) .On ajoute 2% de la solution d'éthylène diamine dissout dans 3ml du solvant (eau/acétone). Le mélange a giter et désoxygéner par l'azote pendant 24h est porté à reflux à une température de 70-75°C pendant4h. Le produit obtenu est lavé par une solution constituée du mélange d'eau distillée et d'Éthanol (20ml / 30ml) plusieurs fois ensuite filtré et laisser sécher pendant 24H.

Le filtra va faire l'objet d'un dosage acido-basique pour confirmer et quantifie l'existence des molécules d'HCl générées lors de la réaction de substitution.

- **Montage expérimental**



**Figure18:** Montage expérimental de synthèse.

## CHAPITRE III : Partie Expérimentale

### III.2.1.2. Préparation du PVC modifié par la Polyéthylène imine PEI (greffage)

Le produit récupérer et verser dans un ballon de 250ml auquel est ajouter un solvant (constituer de 80% d'éthanol et de 20% d'eau distillée), ensuite on ajoute 1g de PEI préalablement dissous dans 5ml d'éthanol. La réaction se poursuit sous agitation à une température de 80 à 85°C pendant 4h. On utilisera le même montage que celui de l'expérience précédente. A la fin le mélange est refroidi à température modérée d'environ 37°C le précipité blanc lavé plusieurs fois à l'éthanol, pour éliminer tous les réactifs de la réaction ensuite filtrer a traversé un papier filtre. L'opération est répété plusieurs fois jusqu'à élimination de toutes traces de solvant. Enfin le PVC modifie est récupérer sécher a l'étuve a une température ne de passant pas les 40°C pendant 24h. Le produit obtenu est dans la photo ci-après.



**Figure 19:** Produit de la réaction de modification du PVC.

- **Réaction de modification**
  - Le mécanisme réactionnel de PVC réticulé

a. Réaction de réticulation :

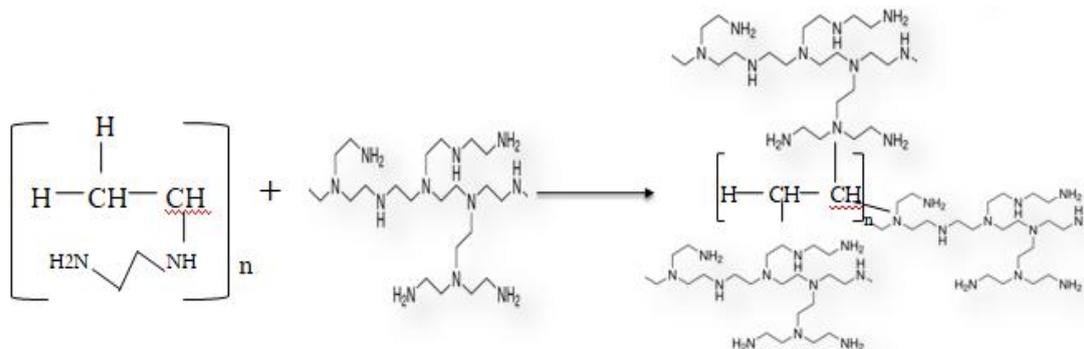


Lorsque seulement une faible quantité de diamine sont utilisées on obtient une réaction complète de toutes les amines en présence, formant ainsi un pont entre les molécules de polymère.

## CHAPITRE III : Partie Expérimentale

### b. Réaction de Substitution :

Dans cette étape du processus de modification du PVC une quantité en excès de diamine est utilisée, cela va nous permettre de faire réagir tous les groupements Cl dans le PVC qui n'ont pas réagies durant la premier réaction.



Le fait de travailler en excès d'amine signifie que probablement un seul des deux groupes amines NH<sub>2</sub> sera consommé le reste seront libres

#### III.2.1.3. Etape de fixation des ions Ag<sup>+</sup>

A l'abri de la lumière on dissout 1.5g de sulfate d'argent AgSO<sub>4</sub> dans 30ml d'eau distillée, on ajoute cette solution a 1.5g de PVC préalablement modifié.

#### III.2.1.4. Etape d'addition du principe actif

Dans un bécher on verse 40mg de principe actif on y ajout environ 90ml d'une solution de NaCl 1M et 10ml eau distillée. Un volume de 4ml de cette dernière solution sont prélevés et rajouter a 1.5 g de PVC modifié et laisser réagir toute une nuit afin d'assure une absorption aussi complète que possible du PA a l'intérieure des particules du matériau

#### III.2.1.5. Etape de fixation des ions Ag<sup>+</sup> et le principe active

Dans un bécher contenu 1ml de solution Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 4ml de principe actif on dissous environ 1.5g de PVC modifier.

#### III.2.1.6. Sonication

Pour toutes les expériences avec la solution du PA et la solution d'Argent (après fixation des ions Ag<sup>+</sup> et absorption du principe actif) le contenu du mélange est mis dans le sonicateur pendant 1h afin d'assurer une très bonne dispersion des différents constituants notamment les particules d'argent qui se déposeront au fur et a mesure. Après chaque opération de sonication le mélange est mis à sécher à l'étuve.



**Figure 20:** Photo d'un appareil de sonication.

### III.2.1.7. Préparation des disques

Les échantillons de poudre obtenues sont pressés dans la presse sous une pression d'environ 60 Pa, on obtient alors des films très compacts sous forme de disques très fins qui serviront plus tard dans les tests antibactériens.

## III.3. Méthodes De Caractérisation

Pour mieux comprendre les processus chimiques mis en jeu lors de la modification chimique de PVC par l'amine, une connaissance des caractéristiques de ces derniers est nécessaire afin de suivre l'évolution des matériaux lors de leur synthèse ceci implique des techniques comme spectroscopie UV Visible, Spectroscopie l'infrarouge (IR)..., aussi les métaux de transition comme le Nickel, cobalt et le cuivre.

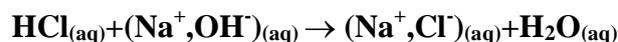
### III.3.1. Caractérisation chimique (dosage volumétrique)

#### a. Dosage acido-basique de l'éthylène diamine par NaOH

Une partie de la solution filtrat de la réaction PVC-EDA (environ 10ml) est récupérée dans un bécher. A cette solution sont ajoutées 2 gouttes de phénolphaléine, ensuite la solution est titrée par une solution 0,1M d'hydroxyde de sodium jusqu'au changement de couleur vire au rose (cas d'un dosage acide fort base forte).

## CHAPITRE III : Partie Expérimentale

b. L'équation de la réaction de l'EDA avec le NaOH pendant le titrage est :



c. Montage

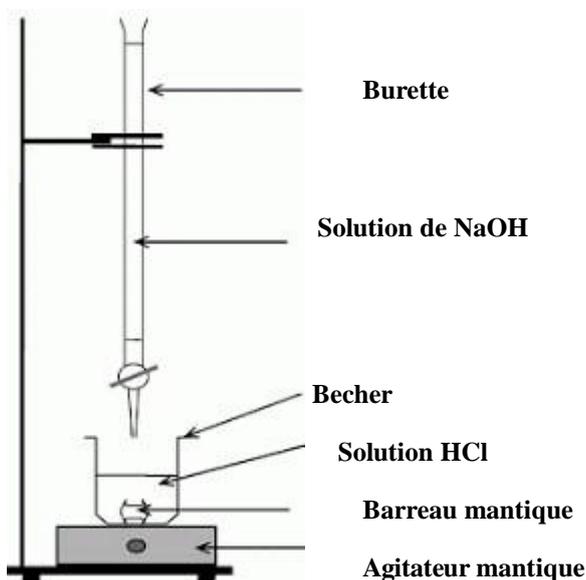


Figure 21: Dispositif expérimental du dosage acido-basique.

### III. 3.2. Caractérisation spectroscopique

#### III.3.2.1. Le spectrophotomètre UV-visible

Est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière lorsque la lumière traverse une substance elle est en partie absorbée, en utilisant une lumière sensiblement monochromatique. On peut ainsi, par exemple, déterminer la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance, de manière non destructrice vis-à-vis de l'échantillon.

Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. On peut aussi l'utiliser pour déterminer la concentration précise d'un composé absorbant à partir de son coefficient d'extinction molaire. L'appareille de cette technique est montré dans la figure suivante.

## CHAPITRE III : Partie Expérimentale



Figure 22 : Appareil d'analyse spectroscopique UV-visible (UV<sub>red</sub>1240).

- **Principe**

Un spectre UV- visible est pour l'essentiel un graphe qui relie l'absorbance à la longueur d'onde dans les régions visible et ultraviolette. Un tel spectre peut être produit en continu par des spectrophotomètres disposant d'un système de balayage en longueur d'onde. Il peut également être produit point par point, en collectant les absorbances à quel qu'es longueurs d'onde (notée  $\lambda$ ) <sup>[30]</sup>.

- **Isotherme d'absorption**

- **Préparation de la solution mère**

Dans un tube à essai verser 50 mg de PVC réticulaire (PVC+ETDA) et ajouter 3 ml de solvant (80 ml d'eau distillée et 20 ml d'éthanol) (Tube 01).

- **Préparation des solutions diluée ( $C < 0,01 M$ ) (voire tableau ce dessus).**

Tableau 06 : Solutions diluées pour l'analyse spectrophotométrie.

<b>Tube 02</b>	<b>Tube 03</b>	<b>Tube 04</b>	<b>Tube 05</b>
50mgdePVC <sub>rétic</sub> +2ml PA+1ml eau distillé	50mgdePVC <sub>rétic</sub> +1 ml PA+2ml eau distillé	50mgdePVC <sub>rétic</sub> + 0.5ml PA+2.5ml Eau distillé	50mgdePVC <sub>rétic</sub> +0.25ml PA +2.75ml eau distillé

## CHAPITRE III : Partie Expérimentale

### III. 3.2.2. Caractérisation par spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge est connue comme une méthode d'analyse efficace dans l'étude de composition chimique des composés organiques <sup>[31]</sup>.

- Principe

Cette méthode permet de connaître les longueurs d'onde (ou les fréquences) infrarouge absorbés par l'échantillon et de mesurer quantitativement cette absorption. Se basant sur ce principe, il existe différentes techniques, mais la méthode ATR (Réflexion Totale Atténuée) est la plus adaptée pour analyser la couche superficielle de quelques microns du revêtement qui a directement subi le vieillissement photochimique <sup>[32]</sup>.

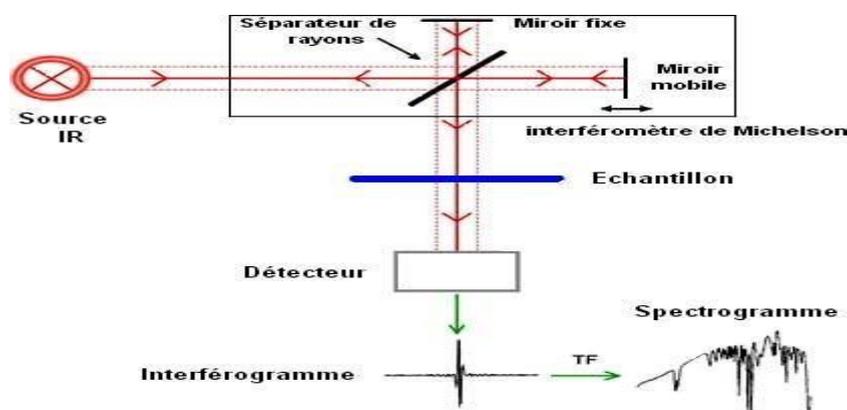


Figure 23 : Schéma de principe d'un Spectromètre IR.

### III. 3.2.3. La granulométrie laser

- Principe de l'appareillage

La granulométrie laser est une technique créée dans les années 1970. C'est une technique de choix pour mesurer des objets dont la taille est comprise approximativement entre 100 nm et 1000 $\mu$ m. La granulométrie laser permet de déterminer la distribution granulométrique d'objets dispersés au sens large (dispersion solide / air, solide / liquide ou liquide / liquide), donc elle est basée sur deux facteurs : la mesure du diamètre de particule ainsi que la surface spécifique. Il convient de choisir convenablement le modèle mathématique appliqué qui se base sur deux théories principales :

## CHAPITRE III : Partie Expérimentale

- **La théorie de Fraunhofer**

La théorie de **Fraunhofer** doit être utilisée si les particules sont de taille élevée.

Dans cette théorie, les particules sont donc considérées comme étant des particules sphériques, opaques et non poreuses. Ainsi la présence de populations réellement absentes ou un décalage de la distribution granulométrique vers les grosses particules sont les principales conséquences d'utilisation de ce modèle et définissent ses limites d'utilisation.

- **La théorie de Mie**

La théorie de **Mie** doit être utilisée si les particules sont transparentes, le plus souvent leur taille est proche voire plus petites que la longueur d'onde utilisée. Cette théorie tient compte tant de la diffraction que de la diffusion de la lumière autour de la particule dans son milieu. En considérant ces particules comme sphériques et en connaissant leurs propriétés optiques (indice de réfraction et d'absorption). Ainsi l'angle de diffraction est inversement proportionnel à la taille des particules et la quantité de lumière déviée est proportionnelle à la taille.



**Figure 24:** Photo d'une granulométrie Laser CILAS 1090 Liquide.

- **Mode opératoire**

L'étude de la distribution granulométrique des poudres de polymères PVC et PVC modifier :  $PVC_{m+PA}$ ,  $PVC_{m+Ag}$ ,  $PVC_{m+PA+Ag}$ , est effectuée grâce à un appareil d'analyse granulométrique laser (ParticleSizeAnalyzer1090) dans la gamme  $0.04\mu m-500\mu m$ .

**Pour effectuer cette analyse on a respecté les étapes suivantes:**

- A l'aide d'une spatule prélever la poudre, avec une balance électronique et un verre de montre pesé une masse de 347mg de PVC.
- Nettoyer l'eau (voir les paramètres au l'ordinateur).
- Nettoyer le capteur par un papier joseph.

## **CHAPITRE III : Partie Expérimentale**

- Introduire la masse pesée dans le capteur.
- Régler les paramètres (nom du SOP: Fraunhofer, réf. échantillon, surface spécifique ...).
- Sélectionnez mesure automatique.
- A la fin de mesure on obtient les résultats.
- On répéter la même opération pour tous les échantillons.

### **III.3.2. Analyse biologique**

#### **a. Activité antibactérienne**

Un antibactérien est une substance active utilisée pour lutter contre des bactéries, les gênantes, qui détruit les bactéries avec une action bactéricide. On peut également trouver les appellations antimicrobiennes ou anti microbe.

- **milieux de culture**

Les cultures et les antibiogrammes sont indispensables pour choisir le bon antibiotique pour le traitement des infections graves. Le traitement doit cependant être débuté avant que les résultats des cultures ne soient disponibles, il faut donc choisir le traitement selon les microorganismes infectieux les plus probables (sélection probabiliste d'antibiotiques).

- **Mode opératoire**

#### **1. Préparation de milieu culture**

20g de gélose nutritif sont suspendus dans un litre d'eau distillée, on porte lentement à température d'environ 100°C en remuant jusqu'à ébullition le mélange est ensuite transféré dans un flacon hermétique et passé à l'autoclave 121°C pendant 30min, la gélose est ensuite coulée dans les boîtes pétries tout près d'un bec-benzène et laissées sécher.

**Remarque : le milieu de culture doit permettre la croissance de nombreuses bactéries.**

#### **2. Ensemencement**

Prenez la bactérie que l'on veut tester et remettez-la par une suspension à l'aide d'un écouvillon stérile saturé sans enveloppe. Ouvrez le tube de la bactérie, flambez le goulot, frappez l'écouvillon, renforcez le goulot, refermez le tube, ensemencez toute la surface du milieu, faites des traits de gauche à droite, tournez la boîte pétrie et répétez la striation, n'oubliez pas le tour, refermez la pétrie, jetez l'écouvillon dans la poubelle (d).

**Remarque: il faut nettoyer le lieu de travail avant de commencer l'expérience. L'opération doit se faire près d'un bec benzène. Brûler l'écouvillon après chaque travail.**

## ***CHAPITRE III : Partie Expérimentale***

---

### **3. L'Antibiogramme**

Après l'ensemencement de la bactérie on prit déposé chacun des échantillons sur notre gélose, on commençant par flamber l'extrémité de la pince a utilisée. Des discs de l'antibiotique (Gentamicine, érythromycine) sont déposé a la surface de gélose. Renflammer la pince pour répéter la manipulation suivante pour la suite des échantillons et le principe actif. Ecubier les boites pétré dans l'étuve 24h a température de 37°C.



*Chapitre IV :*  
*Résultats et*  
*discussions*



## Chapitre IV: Résultats Et Discussions

### IV.2. Analyse spectroscopique

#### IV.2.1. Le spectrophotomètre UV-visible

##### a. Isotherme d'absorption

Tableau 8 : Résultats de l'absorbance est résumer dans le tableau suivante.

<b>Abs</b>	1.17	0.77	0.24	0.18	0.14
<b>C finale</b>	0.01	0.006	0.002	0.00154	0.0094
<b>Q adsorbé</b>	0,0078	0,0003	0,0001	0,00009	0,00001
<b>C initiale</b>	0.27	0.135	0.067	0.033	0.016

- Le suivi de l'adsorption est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU-1240. Un mélange eau-éthanol a été utilisé comme solvant.
- Le résultat trouve ont été utilisé pour trace la droite de la quantité absorber en fonction de la concentration initial.

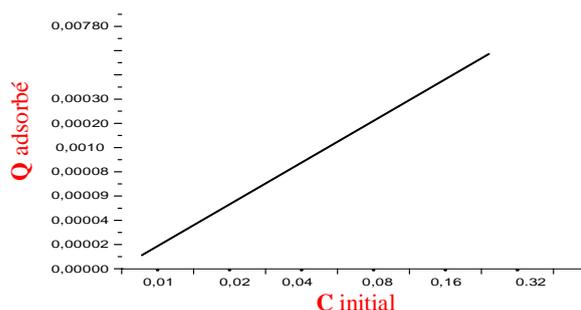


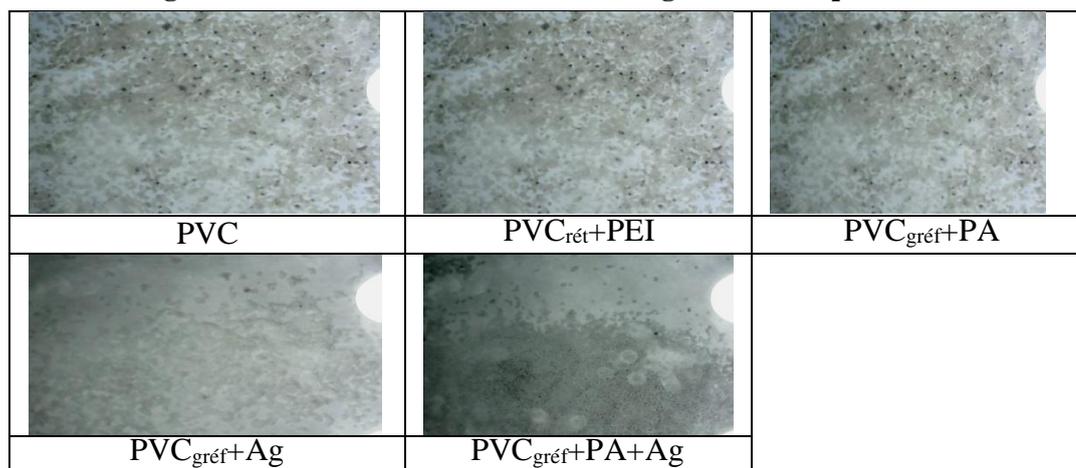
Figure 25 : La courbe de l'isotherme d'absorption.

##### • Etude de courbe :

La figure(25) présente la courbe de variation de  $Q_{\text{abs}}$  en fonction de concentration initiale. la quantité adsorbé par le PVC<sub>ret</sub> est augmentée par la dilution de la solution de principe actif dans lequel la quantité absorbée augmente en fonction de la concentration à l'équilibre. La capacité d'absorption de matériaux étudier est dépend frottement de la nature des matériaux utiliser.

## Chapitre IV: Résultats Et Discussions

- Les figures montrant la maîtrise de PVC vierge et le PVC qui nous modifier



**Figure 26:** photos de modification chimique de pvc sous le microscope.

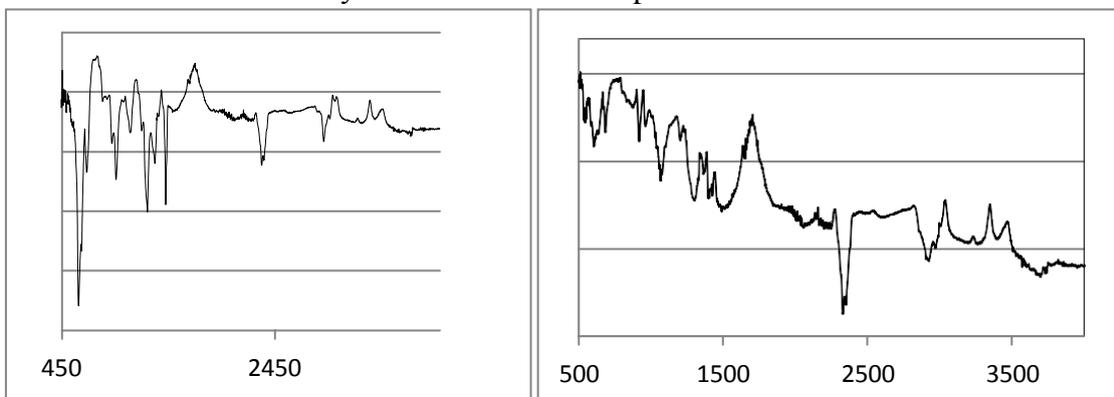
### Analyse visuelles :

Les nanoparticules d'Argent possèdent des propriétés optiques particulières. Sous l'effet de la lumière, elles sont capables de générer des palmons de surface. Ces palmons absorbent ou diffusent la lumière dépendante de la forme, de la taille et de l'environnement des nano particules. Pour l'argent, ces résonances se produisent dans le domaine spectral du visible ainsi les matériaux dans les quels elles sont introduites. Ces nano particules rentrent alors dans la composition de certains matériaux nano structurés.

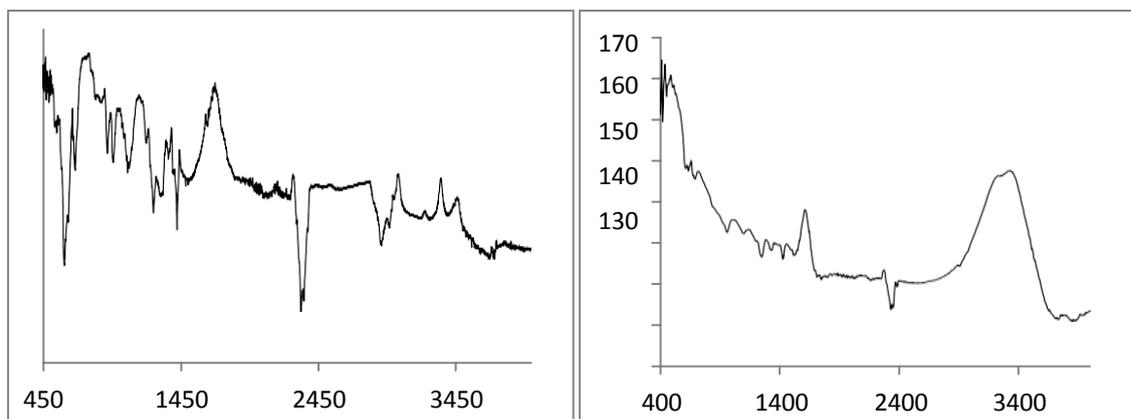
Nous aspirons que des nanoparticules d'argent de formes incontrôlées sont associées a notre substrat polymère de départ le PVC pour élaborer un matériau hybrides par voie poudre sous la forme proche des nanoparticules. Un composite a été obtenu en maintenant une bonne dispersion du précurseur (ions  $Ag^+$ ) permettent ainsi de provoquer leur agrégation par précipitation sous forme de nanoparticules dispersées dans le polymère, lors que ils sont soumis a une lumière dans la gamme du visible. Une analyse qualitative au microscope et spectroscopie IR sur les particules a mis en évidence la présence de ces particules. On observant l'aspect physique de ses matériaux on a vu que leur couleur est passée au jaune ensuite au noir avec un éclat métallique sur les spectres IR mais ce n'est pas tout a fait claire, les changements (déplacements ou intensité) repérés avant précipitation semblent disparues. Un composite a été obtenu en maintenant une bonne dispersion du précurseur (ions  $Ag^+$ ) permettent ainsi de provoquer leur agrégation par précipitation sous forme de nano particules dispersées dans le polymère, lors que ils sont soumis a une lumière dans la gamme du visible. Une analyse qualitative au microscope et spectroscopie IR sur les particules a mis en évidence la présence de ces particules. On observant l'aspect physique de ses matériaux on a vu que leur couleur est passée au jaune ensuite au noir avec un éclat metalique.sur les spectres IR, mais ce n'est pas tout a fait claire, les changements (déplacements ou intensité) repérés avant précipitation semblent disparues.

## IV.2.2. Spectroscopie infrarouge IR

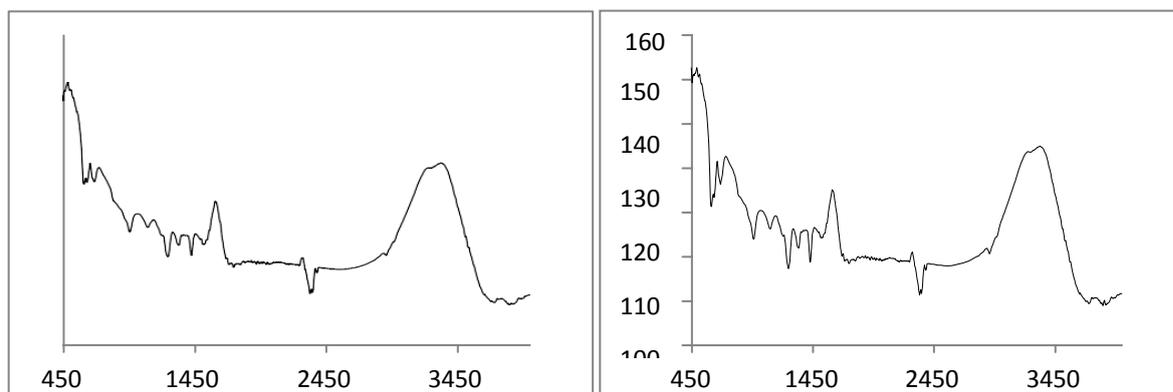
➤ Les résultats de l'analyse IR sous forme du spectre ou dessous :



**Figure 27 :** Spectre infrarouge des différents Produits a) PVC<sub>vierge</sub> b) PVC<sub>crété</sub> .



**Figure 28 :** Spectre infrarouge des différents Produits c) PVC<sub>gref</sub> d) PVC<sub>gref+Ag</sub>.



**Figure 29:** Spectre infra rouge des différents Produits synthétisés:

a) PVC<sub>gref+PA</sub>, b) PVC<sub>gref+ Ag+PA</sub>.

## Chapitre IV: Résultats Et Discussions

Les principales vibrations obtenues sur les pecteron regroupées dans le Tableau:

**Tableau 9** : Localisation de vibrations des matériaux composites préparés:

Composér synthétisé	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )							
	C-Cl	C-N	N-H	O-H	C=C <sub>ar</sub>	C-O-C	S=O	C=N
<b>PVC</b>	610,62	-	-	-	-	-	-	-
<b>PVC+EDA</b>	600,61	1079,68	3367,75	2934,45	-	-	-	-
<b>PVC+PEI</b>	-	1065,34	3370,61	-	-	-	-	-
<b>PVC+PEI+PA</b>	-	-	3357,74	-	1515,84	1126,87	1435,7	1624,53

**Interprétation des spectres obtenus** : Les spectres infrarouges et les résultats obtenus présentés ci-après, ont permis de ressortir les principales bandes caractéristiques des vibrations qui concernent le PVC, le PVC modifié ainsi que l'effet des cations Ag<sup>+</sup> sur les ces vibrations.

Afin de démontrer le greffage effectif de ces molécules par le protocole déjà détaillé Précédemment, Des analyses par IR de ces surfaces greffées sont été réalisées.

Le spectre FTIR du PVC vierge est représenté dans la figure (a) montrant un intense bandeau voisinage de 2920 cm<sup>-1</sup> dû à la vibration d'élongation de la liaison (C-H), comme on observe aussi un pic moyen vers 756 cm<sup>-1</sup> indiquant la vibration de (C-Cl). Les bandes de vibration du PVC sont obtenu à 2969,5 cm<sup>-1</sup> (CH de H-C-Cl), 2920 cm<sup>-1</sup> (C-H du CH<sub>2</sub>), 1429,30 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub>, 1329 cm<sup>-1</sup>, C-H de H-C-Cl, 1250,9 cm<sup>-1</sup> C-H de C-H-Cl, 1094,6 cm<sup>-1</sup> C-C 961,5 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> 682,8cm<sup>-1</sup>, C-Cl et 607cm<sup>-1</sup> C-Cl.

Comme on observe en plus pour les échantillons avec PA un pic moyen vers 3100 cm<sup>-1</sup> indiquant la vibration de (C-H) aromatique et deux pics situés au voisinage de 2935 cm<sup>-1</sup> correspondants à la vibration d'élongation de (N-H) asymétriques et symétriques, une autre bande intense au voisinage de 1400 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration d'élongation (C-N). Une intense bande au voisinage de 1507 cm<sup>-1</sup> dû à la vibration de la liaison (C=N). une bande intense à 1550cm<sup>-1</sup> du eaux vibrations de la double liaison pics d'intensité moyenne apparaissent à 2941cm<sup>-1</sup> montrent les vibrations d'élongations des liaisons aliphatiques(C-H), et des liaisons C-O à 1350cm<sup>-1</sup> et R-O-CH<sub>3</sub> élongation a 1290 cm<sup>-1</sup>, outre on observe l'absence de la bande caractéristique (C-Cl), alors que le autres bonde faibles à fortes Provient de la liaison C=C aromatique, indiquant la présence de noyaux aromatique provenant du PA. Une bande d'élongation a 1014cm<sup>-1</sup> caractéristique de S=O.

**Tableau 10 :** Résumé des principales fréquences d'absorption repérées .

	Amine		Secondaire	Amine tertiaire
$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	3500 – 3310	1600 – 1490	1350 – 1250	1220-1020
Vibration	élongation N-H (simple) moyenne	déformation N-H ds plan Faible	C-N, élongation, amine aliphatiqueFaible	C-N, élongation, amine aliphatiqueFaible

Le spectre FTIR du PVC faiblement ou partiellement réticulé on peu observer encore la présence de groupements C-Cl et l'apparition de C-NH donc des bandes de vibration dans la région 3000-3330 cm<sup>-1</sup> et la région, caractéristique d'une amine aliphatiques entre 1020cm<sup>-1</sup> et la bande faible a moyenne souvent chevauchées par d'autres a 540cm<sup>-1</sup>.

Le spectre FTIR du PVC totalement aminé (PEI) est illustré par les figures (b) est caractérisé essentiellement par une liaison C-N amine secondaires dans la région 3000-3300cm<sup>-1</sup> avec une intensité faible a moyenne a 1020 cm<sup>-1</sup>. Et également des bandes de forte intensité caractéristiques d'amine primaires groupements en excès dans les régions 3400 et1560cm<sup>-1</sup>. Cependant on n'observe plus de liaison C-Cl.

La troisième étape de synthèse donne naissance a des bandes fortes distinctes qui apparaissent à 800–860 cm<sup>-1</sup> et 1450 cm<sup>-1</sup> 1500 cm<sup>-1</sup> 1580 cm<sup>-1</sup> 1600 cm<sup>-1</sup>, la premier bande provient du mode d'élongation asymétrique dans. La présence d'un doublet libre sur l'atome d'azote confère à celui-ci un fort caractère nucléophile, il peut facilement attaquer des centres actifs de faible densité électronique tels que l'atome de carbone des groupes carbonyles et les ions des métaux . Le spectre infra rouge représenté sur les figure ci-dessus, montre effectivement un déplacement voir même un changement d'intensité de bandes d'absorption au voisinage de 1650 cm<sup>-1</sup> correspond aux interactions Ag-amines ceci confirme la formation du ligand, et une large bande d'intensité moyenne dans la gamme 3100-3432cm<sup>-1</sup> attribuée aux liaisons inter et intramoléculaires des groupes amines (OH...NH).

## Chapitre IV: Résultats Et Discussions

### IV.2.3. Analyse granulométrique

Les résultats est résumer dans le tableau ci dessus:

**Tableau 11:** Les résultats du pvc modifié.

<b>Paramètre</b>	<b>PVC</b>	<b>PVC+PA</b>	<b>PVC+Ag<sup>+</sup></b>	<b>PVC+PA+Ag<sup>+</sup></b>
<b>La masse</b>	347mg	430mg	500mg	456mg
<b>Liquide</b>	eau	eau	eau	Eau
<b>Opérateur</b>	Fraunhofer	Fraunhofer	Fraunhofer	Fraunhofer
<b>Diamètre moyen en <math>\mu\text{m}</math></b>	130	135,45 $\mu\text{m}$	137,22 $\mu\text{m}$	133,64 $\mu\text{m}$
<b>Surface spécifique</b>	918,97cm <sup>2</sup> /g	2819,60cm <sup>2</sup> /g	3446,4 cm <sup>2</sup> /g	547,74cm <sup>2</sup> /g

#### Interprétation de tableau :

L'analyse granulométrique nous renseigne sur la taille et la dispersion des particules. De plus, les particules constituant également la matière première d'autres produits. L'identification de leur taille est donc une caractéristique clé dans le processus de préparation, au même titre que la forme ou la nature de leur surface.

Une augmentation du diamètre moyen a été observée au fur et à mesure que l'on avance dans le processus de synthèse. Ainsi la taille des particules est comprise entre 100 et 200 nm et les allures des courbes sont similaires pour les tous les dérivés.

Par ailleurs, il faut noter que la dispersive de nos particules est inférieure à 0,3. Les particules obtenues sont toujours sphériques et relativement mono dispersés (photos au microscope).

Effet d'incorporation de nouvelle molécules au substrat de départ sauf pour la dernière étape ou nous avons constaté une diminution qu'on a attribuée a la présence mutuelle des ions Ag<sup>+</sup> et du principe actif qui peuvent mettre en jeu des interaction ioniques ou de coordination mutuelles fortes qui peuvent ainsi affecter la taille des particules.

Il faut signaler que durant l'étape de sonication, une grande quantité d'énergie est fournie au système pour obtenir des tailles de particules largement inférieures à quelques microns.

# Chapitre IV: Résultats Et Discussions

## IV.3. Activité antimicrobienne

Les photos montrant les zones d'inhibition

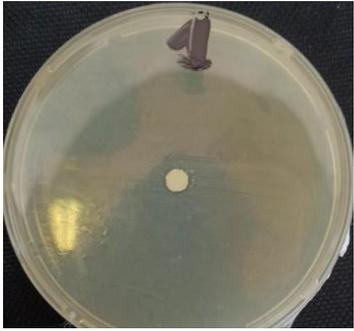
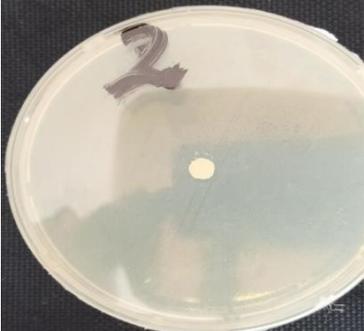
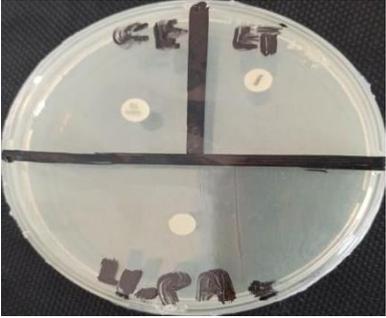
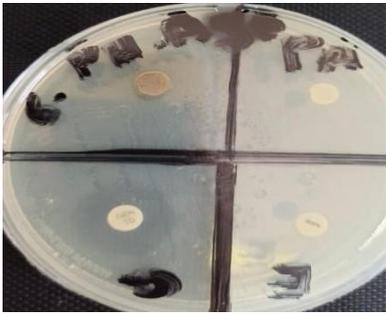
		
PVC vierge	PVC réticulé	PVC greffé
		
PVC <sub>gref</sub> +PA	PVC <sub>gref</sub> +Ag	PVC <sub>gref</sub> +Ag+PA

Figure 30 : photos montrant les zones d'inhibition.

- Les résultats de gentamicine sont montrés sur la figure ci-dessous:



Figure 31 : Photos montrant les zones d'inhibition induites par la Gentamicine.

L'activité antibactérienne des extraits sont estimées dans le Tableau 12

## Chapitre IV: Résultats Et Discussions

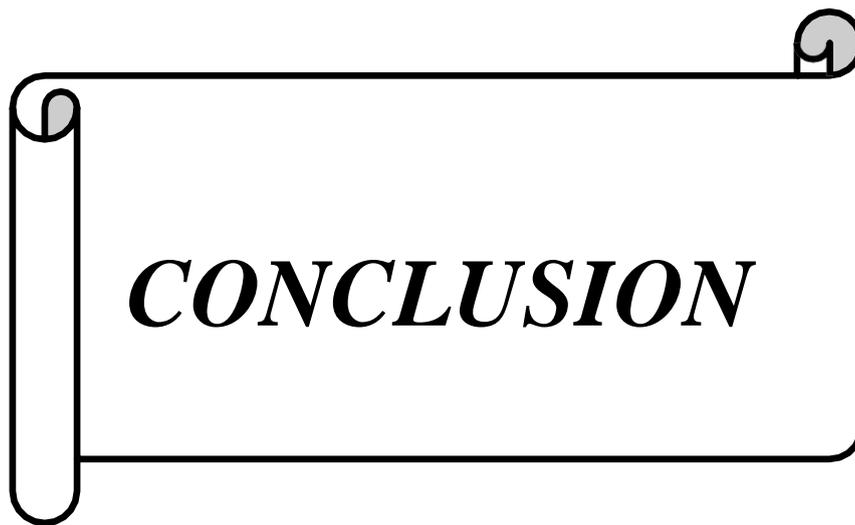
**Tableau 12** : L'activité antibactérienne des extraits

Souche	PVC <sub>réf</sub>	PVC <sub>gréf</sub>	PVC <sub>gréf +PA</sub>	PVC <sub>gréf +PA+Ag+</sub>	PVC <sub>gréf +Ag+</sub>
E. coli	-	-	-	7 mm	9.5 mm

### Discussion:

- La souche étudiée a été relativement peu sensible aux matériaux préparés.
- la détermination de la sensibilité de la souche étudiée aux différents produits dépend de la nature de leur composition.
- Les particules d'argent obtenues par précipitation en milieu légèrement basique durant le processus de synthèse, ont exercées un pouvoir bactéricide sur cette souche qui a montrée une résistance accrue vis-à-vis des différents médicaments antibactériens choisis comme références (ainsi que le PA), à l'exception de Gentamycine pour laquelle il a eu un faible pouvoir.

La sensibilité des différents matériaux à cette bactérie revêt une grande importance dans le traitement des risques pathologiques qui lui sont associées de telles souches présentent des résistances élevées vis-à-vis des antibiotiques utilisés en pratique courante. Cette étude permet de justifier le bien fondé quant à nos objectifs, accordés à cette approche qui consiste à renforcer ces propriétés antimicrobiennes par l'incorporation d'ions Ag.



*CONCLUSION*

## CONCLUSION

La modification chimique des polymères consiste en une modification de la nature des groupements réactifs portés par une chaîne polymère. La modification peut avoir lieu sur les groupes fonctionnels ou les insaturations en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau du squelette principale des polymères.

Ici la méthode de fonctionnalisation du poly (chlorure de vinyle) est basée sur la substitution nucléophile d'un atome de chlore (l'anion chlorure concéderai comme un bon groupe partant) liée à la chaîne du PVC par les groupements amine de la PEI, donnant naissance à une nouvelle matrice de PVC modifiée. Ainsi nous avons suivi, dans le cadre de cette étude la comparaison de deux protocoles de greffage utilisant deux différentes surfaces des matériaux préparés en termes de leur caractère hydrophile et de la présence d'ions Ag. Afin de démontrer le greffage effectif de ces molécules par le protocole déjà détaillé précédemment, des analyses par spectroscopie IR des surfaces greffées ont été réalisées. Ces analyses ont permet de valideras surement le protocole de greffage chimique du PVC.

Le complexe PEI/Ag à la surface du matériau synthétise raté choisi comme catalyseur (effet synergique) en termes d'effet antibactérien.

Ceci est justifie par les résultats obtenus à partir des analyses physico-chimiques. L'analyse par spectroscopie IR a été employée pour caractériser le copolymère résultant PVC/PEI.

L'analyse IR de PVC et PVC modifié montrer que l'atome de chlorure du PVC a été effectivement substituée par des amines. Les résultats ont prouvé que le complexe PVC<sub>r</sub>/PEI/Ag peut être efficace en termes de surface antibactérienne. Le complexe ainsi préparé a été choisi en termes de son hydrophilie et de l'aptitude du PEI à chélate les ions métalliques. Le mélange de solvants acétone/eau a été choisi comme milieu de fonctionnalisation en termes de gonflement. Les supports PVC-g-PEI, PVC-g-PEI-Ag, ont été synthétisés avec succès

A partir des spectres de la spectroscopie et la spectrophotométrie UV-Visible montrent la différence entre les longueurs d'ondes et les positions des produits de départ et ceux des produits synthétisés ce qui confirme l'obtention des nouveaux produits et justifie notamment l'effet de déplacement due a la chélation des ions Ag<sup>+</sup>, dans le complexe PEI/Ag.

De cette étude qui avait pour but d'évaluer in-vitro l'activité antibactérienne des produit synthétisés issues de la modification chimique d'un polymère connu pour son usage dans la production matériels *médicaux* le PVC, vis-à-vis d'une bactérie résistante, il ressort que:

## **CONCLUSION**

---

- la souche étudiée a été relativement sensible aux matériaux préparés.
- la détermination de la sensibilité de la souche étudiée aux différents produits dépend de la nature de leur composition.
- Les particules d'argent ont exercées un pouvoir bactéricide sur cette souche qui a montrée une résistance accrue vis-à-vis des médicaments antibactériens choisis comme références, à l'exception de Gentamycine pour la quelle il a eu un faible pouvoir.
- La sensibilité des différents matériaux à cette bactérie revêt une grande importance dans le traitement des risques pathologiques qui lui sont associées de telles souches présentent des résistances élevées vis-à-vis des antibiotiques utilisés en pratique courante. Cette étude permet de justifier le bien fondé quant à nos objectifs, accordés à cette approche qui consiste à renforcer ces propriétés antimicrobiennes par l'incorporation d'ions Ag.

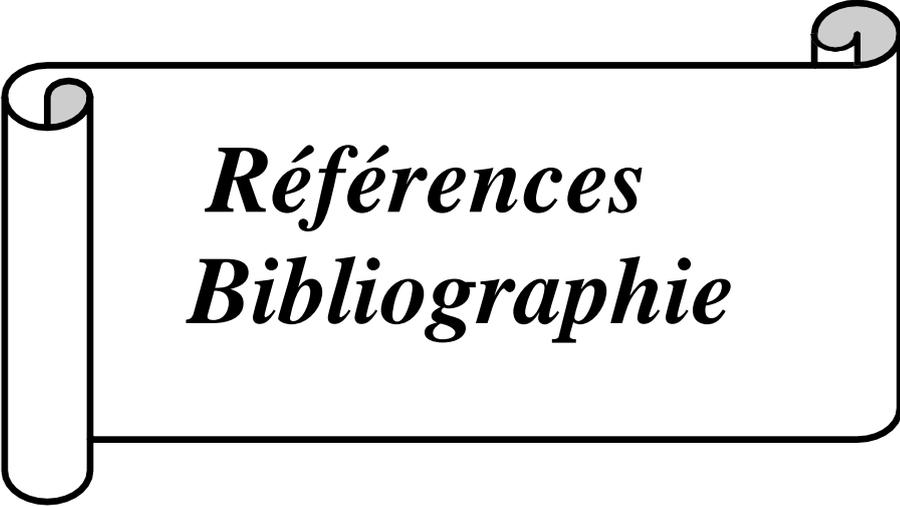
Nous avons pu constater que la composition du polymère, et la nature de la surface du matériau et le greffage d'un polycation. Sont les paramètres susceptibles d'influencer l'ensemble des propriétés caractéristiques physico-chimiques et donc antibactériennes des polymères étudiés.

### **Perspectives De Travail**

- L'étude de l'influence de la longueur (masse moléculaire) et de la mobilité des chaînes (taux de ramification) à la surface des matériaux sera étudiée. L'influence de ces caractéristiques sur le comportement bactérien sera également revue.

- Nous essaierons par la suite de corréler les différents résultats obtenus : Corrélation du caractère hydrophile/hydrophobe des polymères au comportement antibactérien.

Nous avons noté précédemment que le taux d'hydratation des polymères additionné à la présence d'ions métalliques influençait le caractère hydrophile des surfaces mais nous n'avons pas montré de corrélation entre ces deux paramètres. C'est pourquoi, nous allons nous intéresser à comparer les corrélations qui peuvent se dégager entre chacun de ces paramètres.



*Références*  
*Bibliographie*

## Références Bibliographie

- [1] A. Mercier, H. Deleuze, and O. Mondain-Monval, "Synthèse et application de polymères fonctionnels à structure poreuse pour la chimie combinatoire," *Actual. Chim.*, no. 9, pp. 56–59, 2000.
- [2] P. Arnaud and G. Ourisson, "Cours de chimie organique," (No Title), 1966.
- [3] N. Ghichi and A. Benboudiaf, "Synthèse et caractérisation d'imines et benzoquinoléines, active biologiquement." Université Frères Mentouri-Constantine 1.
- [4] N. T. Keki and J. Kerim, "Elaboration de matériaux bioactifs à partir de fibres lignocellulosiques." Limoges, 2015.
- [5] S. Bernardi, "Surfaces polymères antibactériennes à base de polyionènes: synthèses et études aux interfaces en physico-chimie et biologie." Université Paris-Saclay, 2020.
- [6] F. N. R. RENAUD and J. Freney, "Les textiles antimicrobiens," *Pour Sci.*, no. 266, pp. 134–140, 1999.
- [7] C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, and R. J. Good, "Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems," *Chem. Rev.*, vol. 88, no. 6, pp. 927–941, 1988.
- [8] E. Bulard, "L'adhésion bactérienne sondée à l'échelle moléculaire." Université Paris Sud-Paris XI, 2012.
- [9] C. TREHEL, "Gestion du risque de contamination croisée en industrie pharmaceutique." Thèse d'exercice de pharmacie, Sciences du Vivant [q-bio]/Sciences ..., 2015.
- [10] G. Ley, "Spécialité Physique-Chimie-Terminale: Nouveaux programmes," *Spécialité Phys.*, pp. 1–456, 2020.
- [11] R. D. Rezgui Rokia, "Influence des fibres naturelles sur les propriétés mécaniques et dynamiques des composites à base de PVC (cas DPLF-noix d'olives)."
- [12] P. Combette and I. Ernoult, *Physique des polymères*. Presses inter Polytechnique, 2005.
- [13] K. Fatma, "Elaboration et Caractérisation d'un Composite à Base d'Amidon/Charge Naturelle".
- [14] Zérari, S., & Al Hillo, M. R. (2011). *Etude de la polymérisation cationique et modification du 4- vinyle chlorure de benzyle*.
- [15] S. E. Hachani, "Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polystyrène." UNIVERSITE Mohamed Khider Biskra, 2017.
- [16] YasidSebia, "Développements et santé," *Bulletin d'information Technologique du C.L.T.S.* <https://fr.linkedin.com/in/yasid-sebia-657582152>.
- [17] Draft Guideline for Environmental Infection Control in Healthcare Facilities, 2001.
- [18] D. Ghemati, "Développement de biomatériaux à base de dérivés cellulosiques fonctionnalisés par la B-cyclodextrine et les ammoniums quaternaires." Boumerdes, Université M'hamed Bouguerra. Faculté des Sciences de L'ingenieur, 2006.
- [19] P. Lo Nostro, L. Fratoni, F. Ridi, and P. Baglioni, "Surface treatments on Tencel fabric: Grafting with  $\beta$ - cyclodextrin," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 88, no. 3, pp. 706–715, 2003.
- [20] Y. YanhI and C. M. Ladisch, "Hydrophobic interaction and its effect on cationic dyeing of acrylic fabric," *Text. Res. J.*, vol. 63, no. 5, pp. 283–289, 1993.
- [21] Nom et abréviation selon la norme EN ISO 1043-1, Plastiques - Symboles et termes abrégés - Partie 1 : polymères de base et leurs caractéristiques spéciales.

## Références Bibliographie

- [22]F. ELHAINA, “Contribution à l'étude du comportement mécanique des structures composites.” 2015.
- [23]R. ATROUS and R. NACER, “Développement d'un mélange à base de résine PVC de propriétés mécaniques, thermiques et économiques capable de remplacer le mélange standard utilisé pour le gainage au niveau de l'ENICAB de Biskra.”
- [24]R. ATROUS and R. NACER, “Développement d'un mélange à base de résine PVC de propriétés mécaniques, thermiques et économiques capable de remplacer le mélange standard utilisé pour le gainage au niveau de l'ENICAB de Biskra.”
- [25]L. Plet, “Synthèse de nouveaux vecteurs cationiques à architecture en étoile pour le transfert de gènes.” Sorbonne université, 2019.
- [26]C. N. Cearley and J. H. Wolfe, “Transduction characteristics of adeno-associated virus vectors expressing cap serotypes 7, 8, 9, and Rh10 in the mouse brain,” *Mol. Ther.*, vol. 13, no. 3, pp. 528–537, 2006.
- [27] Vicennati, P.; Giuliano, A. E.; Ortaggi, G.; Masotti, A. Polyethylenimine in Medicinal Chemistry. *Current medicinal chemistry* 2008, 15 (27), 2826–2839. <https://doi.org/10.2174/092986708786242778>.
- [28] CHULTZ G., SIBBALD RG., FALANGA V. et al. Wound bed preparation: a systematic approach to wound management. In : *Smith&Nephew, Part 3 : The role of silver in infection control, It's about TIME. Wounds Suppl.* - <http://www.woundsresearch.com/sn/pdf/Part3.pdf>.
- [29]Y. Zhai, E. R. Hunting, M. Wouters, W. J. G. M. Peijnenburg, and M. G. Vijver, “Silver nanoparticles, ions, and shape governing soil microbial functional diversity: nano shapes micro,” *Front. Microbiol.*, vol. 7, p. 1123, 2016.
- [30]N. ZOBEIDI, “Synthèse et caractérisation du poly (chlorure de vinyle) 4000 M modifié par des amines, études des propriétés électro-catalytiques.”
- [31]F.X.Rerrin M.irigoyen.E.Aragon.J.vernet. polymère de gradation and stability.72.2001
- [32]E. ARAGON, M. IRIGOYEN, F. X. PERRIN, and J. L. VERNET, “Caractérisation du vieillissement de revêtements organiques anticorrosion: Intérêts comparés de différentes techniques expérimentales,” in *EUROCOAT 99 (Lyon, 14-16 septembre 1999)*, 1999, pp. 463–467.