

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
جامعة محمد البشير الابراهيمي- برج بوعريريج  
UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ  
BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Intitulé

**Préparation des particules nano-biocomposite**

**A caractère médicamenteux : Anti-bactérienne**

Présenté par :

**Benmammar Abdelmounaim**

**Le: 27juin 2022**

**Jury de soutenance :**

**Président : Boubatra Mustapha MCB. Université BBA**

**Encadreur : Mekhalif Tahar MCA. Université BBA**

**Examineur : Dilmi Abdelkader MCB. Université BBA**

# *Remerciements*

*Au nom d'Allah le tout puissant qui nous a accordé force et*

*Patience pour accomplir ce travail.*

*Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la faculté science et technologie, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.*

*Notre remerciements vont à notre encadreur **Mr Mekhalif Taher**, pour toute sa gentillesse, pour ses précieux conseils et pour sa patience avec nous, ainsi tous ceux qui nous ont aidée et soutenue de notre travail.*

*merci pour les membre des laboratoire de SNV université de BBA*

*Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à tout ce qui participe de réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation*

# *Dédicace*

*J'ai l'honneur de dédie ce travail :*

*A ma mère et mon père*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Ikrame et Marwan*

*A toute ma famille BenMammar*

*A mon collègue Dr Benmohammed Ahmed*

*A mon camarade de classe chimie des matériaux*

*A mes compagnons de travail*

# Table des matières :

- Introduction générale	
I. GENERALITE SUR LES POLYMERES	3
I.1 Définition :	3
I.2. La classification des polymères :	3
I.2.1 Selon la structure des chaines :	3
I .2.2 Selon leur origine :	5
I .2.3 Selon la nature chimique :	5
I.3 Réseaux de polymères interpénétrés (IPN)	6
I.3.1 Définition :	6
I.3.2 Modes de synthèse :	7
I.3.2.1 Synthèse séquencée :	7
I .3.2.2 Synthèse in situ « simultanée » :	7
I .4 Modifications des surfaces polymériques :	8
I .4 .1 Les différentes techniques de greffages :	9
I .4.1.1 Fonctionnalisation de surface par traitement chimique :	9
I .4.1.2 Fonctionnalisation de surface par traitement physique :	9
II. LES NANOPARTICULES :	11
II .1 Généralités :	11
II.2 Classification des nanoparticules :	11
II.2.1 Nanoparticules à base de carbone :	11
II .2.2 Nanoparticules inorganiques :	13
II .2.3 Nanoparticules organiques :	14
II .3. Voies de synthèses des nanoparticules :	14
II .3.1 Les méthodes physiques :	15
II .3.2 Les méthodes chimiques :	15
III. L'activité antibactérienne des nanoparticules :	16
III.1 L'activité antibactérienne des nanoparticules :	16
III.2 Les mécanismes d'actions des nanoparticules :	16
III.3 Génération des espèces oxydantes réactives (ROS) :	17
III.4 L'inactivation des protéines :	17
III.5 Les facteurs influençant l'activité antibactérienne :	18
III.6 Effets des nanoparticules d'argent sur les communautés bactériennes :	20
IV. MATERIEL EST METHODE	21

IV.1 Produits et méthodes :	21
IV. 1. 1 Produits et réactifs :	21
Produits :	21
Alcool polyvinylique PVA :	21
Polyethyleneimine PEI :	21
L'albumine du sérum humain (HSA) :	22
Triethylene glycol dimethacrylate(TEGDA) :	22
IV.2 Méthode de préparation :	23
IV.2.1 Préparation des Nanoparticules magnétite 'NP <sub>s</sub> M <sub>t</sub> ' :	23
A-Préparation des solutions :	23
IV.3 préparation des films :	24
IV.5 Caractérisation biologique	27
Activité antibactérienne :	27
Choix des milieux de culture :	27
Préparation des disques.	27
Antibiogramme.	27
IV.6 Protocole expérimentale :	28
IV.7 Préparation des suspensions bactériennes :	29
IV.8 Tests de l'activité antibactérienne :	29
IV.9 Résultats et interprétation des spectres d'analyse IR :	30
IV.9.1 spectres d'analyse IR :	30
IV.10 Résultats et interprétation de l'activité bactérienne des disques à base des nanoparticules AgNO <sub>3</sub> :	32
IV.10.1 Résultats :	32
IV.9.2 Discussion :	33
- Conclusion Générale et perspectives	
- Références	

## Liste des figures :

<b>Figure 1</b> : polymères linéaires a : homopolymère, b : copolymère statistique, c : copolymère.....	3
<b>Figure 2</b> polymères bidimensionnels issus de carbone graphite. ....	4
<b>Figure 3</b> polymères tridimensionnels. ....	4
<b>Figure 4</b> : Synthèse IPNs par la méthode séquencée.....	7
<b>Figure 5</b> synthèse de IPNs par méthode in situ .....	8
<b>Figure 6</b> : fixation du PVP sur un film PP par irradiation UV .....	9
<i>Figure 7</i> du graphite au graphène.....	12
<b>Figure 8</b> : Cristal de Magnétite .....	14
<b>Figure 9</b> : Approches physique/chimique d'élaborations .....	15
<b>Figure 10</b> : Mécanisme d'action supposés des nanoparticules .....	18
<b>Figure 11</b> :la formule chimique de TEGDA .....	22
<b>Figure 12</b> : photo montre les 3 solutions fondamentales .....	23
<b>Figure 13</b> : photo montre les trois couches formées .....	24
<b>Figure 14</b> : photo montrant la solution PVA sur un agitateur.....	25
<b>Figure 15</b> : photo montre deux bicher (PVA+albumine) et (PVA+PEI) dans un sonicateur .....	25
<b>Figure 16</b> : photo de filme (PVA+albumine).....	26
<b>Figure 17</b> : photo de filme (PVA+PEI).....	26
<b>Figure 18</b> : photo montre les quatre filmes dans le four de séchage.....	27
<b>Figure 19</b> : Courbe PVA Albumine +diacrylate .....	30
<b>Figure 20</b> : Courbe PVA , PEI +diacrylate .....	31
<b>Figure 21</b> :les résultats des tests de l'activité antibacterienne de différents disques sur (a) E.coli, ...	32

**Liste des tableaux :**

<b>Tableau 1 :</b> les souches bactériennes utilisées .....	27
<b>Tableau 2:</b> résultats de l'activité antibactérienne.....	32

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>NPsMt</b>	Nanoparticules magnétite
<b>PEI</b>	Polyethyleneimine
<b>PVA</b>	Alcool polyvinylique
<b>HSA</b>	L'albumine du sérum humain
<b>TEGDA</b>	Triethylene glycol dimethacrylate
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	Nitrate d'argent
<b>ROS</b>	Reactive oxygen species
<b>IR</b>	Spectroscopie infrarouge
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>PE</b>	polyéthylène
<b>PVC</b>	polychlorure de vinyle
<b>PP</b>	polypropylène
<b>PS</b>	polystyrène
<b>UV</b>	lumière ultra violier
<b>PVP</b>	Polyvinylpyrrolidone



# Chapitre N°1

GENERALITE SUR LES  
POLYMERES

## INTRODUCTION GÉNÉRALE :

La littérature présente des études fortes intéressantes quant aux modifications des surfaces des polymères afin de remédier à certaines de leurs défaillances. A l'issue de ces techniques de modification, une nouvelle génération de matériaux a vu le jour. Ces matériaux présentent des potentialités importantes : des structures ayant une activité bactéricide, ignifuge, anti-tâche, anticoagulante ...etc.

Le greffage chimique radicalaire fait partie des techniques de modification qui confèrent aux polymères des propriétés originales et permanentes. Cependant, cette étude comme toutes les autres citées dans la littérature a été focalisée uniquement sur le taux de greffage. Il nous a donc paru intéressant d'approfondir cette étude par le changement de la nature du greffon (polymère hydrophile ou hydrophobe).

Ce travail décrit la technique de réticulation de deux polymères : PVA (polymère très hydrophile) et le TEGDA (hydrophile) constituant un agent de réticulation qui va se polymériser en présence de PVA et de HSA ou PEI, pour enfin constituer une matrice insoluble qui servira à l'adsorptions et fixation d'ions métalliques dans notre cas les ions  $Ag^+$ .

Le travail s'est articulé sur deux volets:

**La première partie** de ce mémoire présente les modes et techniques de preparation ainsi que les différents types de modification des surfaces et la fixation des ions  $Ag^+$ .

**La deuxième,** présente la partie expérimentale et les méthodes de caractérisation.

Depuis sa découverte en 1995, la polymérisation radicalaire vivante par transition-métal-négociée, s'est avérée un outil puissant pour préparer des polymères avec les poids moléculaires prévisibles et de basses multi dispersions. Avec cette méthode radicalaire de polymérisation, beaucoup d'architectures de polymère et de compositions sont accessibles, par exemple, le copolymère de bloc , le polymère d'étoile . Récent recherche ont visé l'introduction de nouveaux ligands et de nouveaux métaux qui affectent l'activité et la sélectivité des catalyseurs de polymérisation. Par des exemples, la polymérisation des acrylates peut être réalisée à la température ambiante quand l'amine de tris[éthyle 2 (diméthylaminé)] (Me6TREN) est employée comme ligand [2].

Pour réaliser ce travail, une nouvelle approche a été adoptée, qui consiste à introduire dans une matrice IPN des groupements chélateurs afin de fixer des ions métalliques.

Nous avons opté dans ce travail pour l'introduction d'ions d'argent  $\text{Ag}^+$ . L'argent étant très connu pour son pouvoir antibactérien.

Le ligand détermine la capacité de chélation et l'activité antibactérienne des complexes dans la matrice.

Le choix du réticulant, le TEGDA a été utilisé dans le système pour empêcher la solubilité du système et des autres composants. Mais renforçant le pouvoir de chélation grâce à ces groupements carboxyliques.

# I. GENERALITE SUR LES POLYMERES

## I.1 Définition :

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, composé d'un enchainement de motifs identique appelés monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène liés l'un à l'autre par des liaisons primaires, généralement covalentes. Les monomères sont des molécules simples peuvent interagir avec d'autres monomères pour donner un polymère par une réaction de polymérisation. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires très supérieures à celles des molécules simples ; il en dégage, pour le polymère qui en découle nouvelles propriétés utilisables, notamment dans le domaine des matériaux structurels [1].

## I.2. La classification des polymères :

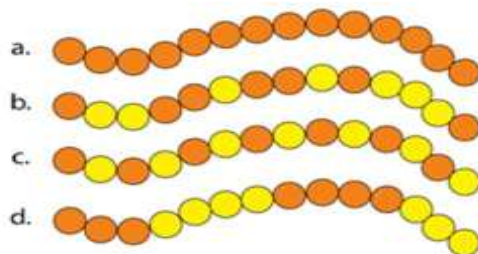
Les polymères peuvent être classifiés en fonction d'une variété de critères qui ne sont pas mutuellement exclusifs.

### I.2.1 Selon la structure des chaines :

#### I.2.1.1 Polymères monodimensionnels :

Les polymères linéaires ou monodimensionnels comprennent de grandes chaînes monomères mais de nombre d'unités fini liées entre elles par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées les unes aux autres par des liens secondaires qui garantissent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Quand ces liens existent, le matériel devient rigide et affiche un comportement solide.

Si la température augmente, l'agitation moléculaire résultante va progressivement briser ces liens secondaires. Le matériau sera capable de couler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux[2].

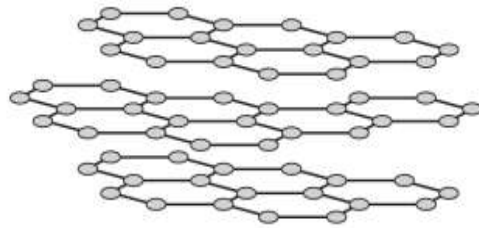


**Figure 1** : polymères linéaires a : homopolymère, b : copolymère statistique, c : copolymère Alterné, d : copolymère séquencé) [2].

### I.2.1.2 Polymères bidimensionnels :

Un polymère en deux dimensions (2DP) est une macromolécule monomoléculaire en forme de feuille composée d'unités répliquées reliées latéralement avec des groupes à extrémité le long de tous les bords.[3].

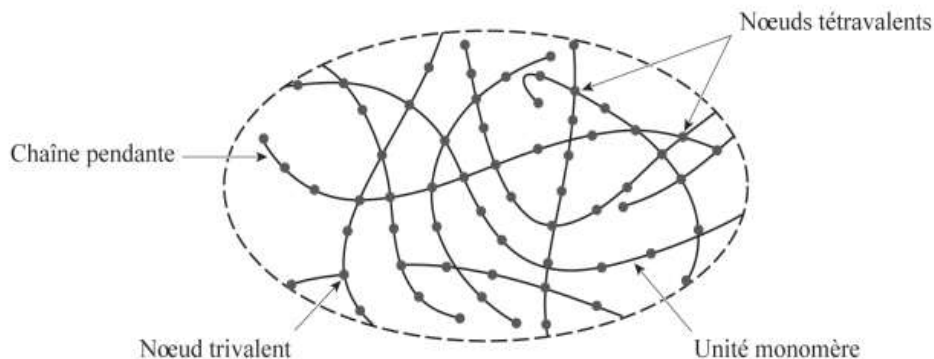
Cette catégorie de matériaux présente des caractéristiques physiques, électroniques et mécaniques qui ne sont pas comparables à celles d'autres types de structures. *Certains d'entre eux peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine ...)*



*Figure 2* polymères bidimensionnels issus de carbone graphite [1].

### I.2.1.3 Polymères tridimensionnels :

Issu de la polymérisation de monomère dont la valence moyenne est supérieure à deux ; ils peuvent également être obtenus par réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel) par voie physique ou chimique de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constituant un objet sont reliées de manière covalente pour former une macromolécule unique. Les liaisons se forment dans les trois dimensions comme se montre la figure qui suit. [1].



*Figure 3* polymères tridimensionnels [1].

## **I .2.2 Selon leur origine :**

### **I .2.2.1 Polymères naturels :**

Les polymères naturels, ces macromolécules qu'on trouve à l'état naturel, sont présents tout autour de nous dans la nature mais aussi dans notre vie quotidienne. A ne pas confondre avec les polymères biosourcés qui sont sans doute dérivés de ressources naturelles et renouvelables, mais traités artificiellement (ce sont donc des dérivés de polymères naturels). La plus grande famille de polymères naturels est celle des polysaccharides (amidon, cellulose, chitine etc..), vient ensuite celle des polypeptides ou des protéines. (Laines, soies, cheveux/ongles, gluten, lait, soja, maïs, œuf...). Ils se retrouvent aussi dans les résines végétales (colophane, elemi, gomme arabique, encens, myrrhe, sandarac...), les résines animales (colle d'os, colle nerveuse, peau de lapin, poisson...) et dans certains composés « aromatiques » (lignine, liège, tanins...).[4].

### **I .2.2.2 Polymères artificiels :**

Sont obtenus à partir de polymères naturels modifiés chimiquement pour transformer certaines de leurs propriétés. Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) revêtent depuis toujours une importance économique. [1].

Dans le même esprit, l'ébonite c'est un caoutchouc fortement réticulé par le soufre. [5].

### **I.2.2.3 Polymères synthétiques :**

Entièrement né du génie de l'homme, se produisent par polymérisation de molécules de monomères d'origine pétrolière dans la plupart des cas. La plus grande partie de la production de polymères est distribuée parmi seulement quelques polymères : : le polyéthylène (PE, 30% environ), le polychlorure de vinyle (PVC, 20%), le polypropylène ou polypropène (PP, 20%) et le polystyrène (PS, 10%). Ces chiffres concernent la production française en 1994

## **I .2.3 Selon la nature chimique :**

### **I .2.3.1 Polymères organiques :**

Les polymères organiques sont des polymères qui renferment fondamentalement des atomes de carbone dans le squelette. En conséquence, seuls les liens covalents carbone-carbone existent. Ils ne constituent que des molécules de monomères organiques. Dans la plupart des cas, ces polymères ne présentent aucun danger pour l'environnement parce qu'ils sont biodégradables. Il existe également deux grandes formes de polymères organiques tels que les polymères naturels et synthétiques. Parmi les exemples courants de polymères organiques importants, il y a les polysaccharides. Protéines, polynucléotides (ADN et ARN), etc. Il s'agit des polymères organiques naturels.

Les principaux polymères organiques de synthèse sont : les polyvinyliques, les polyesters, les polyacryliques et les polydiènes [6].

### **I.2.3.2 Polymères minéraux :**

Il n'existe pas de frontière bien définie entre polymères organiques et polymères inorganiques [1]. Cependant Les polymères inorganiques sont définis comme des polymères dont le squelette ne contient aucun atome de carbone. Toutefois, la plupart des polymères en question sont des polymères hybrides, parce qu'on y trouve aussi des régions organiques. Ces matières sont des structures fortement ramifiées et contiennent des éléments chimiques autres que le carbone, tels que le soufre et l'azote. Par ailleurs, ces polymères ne sont pas respectueux de l'environnement puisqu'ils ne sont pas biodégradables. Quelques-uns des exemples les plus communs avec de chaînes renformant plusieurs hétéroatomes : polydiméthylsiloxane (caoutchouc de silicone), polyphosphazènes, silicates acides polyphosphoriques... ou de chaîne renformant un seul corps simple : phosphore, soufre. [6].

## **I.3 Réseaux de polymères interpénétrés (IPN)**

Un réseau de polymères interpénétrant, le IPN, est défini comme un mélange de deux polymères ou plus sous forme de réseau, au moins une de ce qui est synthétisé et/ou réticulé en présence immédiate de l'autre (s). Un IPN peut se distinguer des mélanges de polymères, de blocs ou greffes de polymères de deux manières : L'IPN gonfle mais ne se dissout pas dans les solvants, et le fluage et le flux sont éliminés[7].

### **I.3.1 Définition :**

Un réseau de polymères interpénétré (IPN) est défini comme une combinaison de deux polymères présentant les deux caractéristiques suivantes : l'un ou l'autre des polymères doit être synthétisé ou réticulé en présence immédiate de l'autre, et d'autre part la combinaison fournit la possibilité de produire efficacement des systèmes polymères multi-composants avancés avec des profils de propriétés nouvelles. Récemment, IPN ont gagné l'acceptation généralisée dans les applications industrielles et IPN récentes montrant la possibilité d'une plus large gamme d'applications apparaissent chaque jour. Les études sur l'hydrogel sont intéressantes non seulement du point de vue chimique, mais aussi pour les produits pharmaceutiques, l'agroalimentaire, la biochimie, la biologie et la médecine. [7].

### I.3.2 Modes de synthèse :

Plusieurs modes de synthèse des IPNs sont possibles, le seul impératif étant qu'il n'existe pas de brouillage entre les deux mécanismes de réticulation pour obtenir une architecture finale maîtrisée[7].

#### I.3.2.1 Synthèse séquentielle :

Pendant une synthèse séquentielle, un premier réseau est préparé en premier. Il est ensuite gonflé avec les précurseurs du second réseau dont la formation est alors déclenchée à l'intérieur du premier réseau.

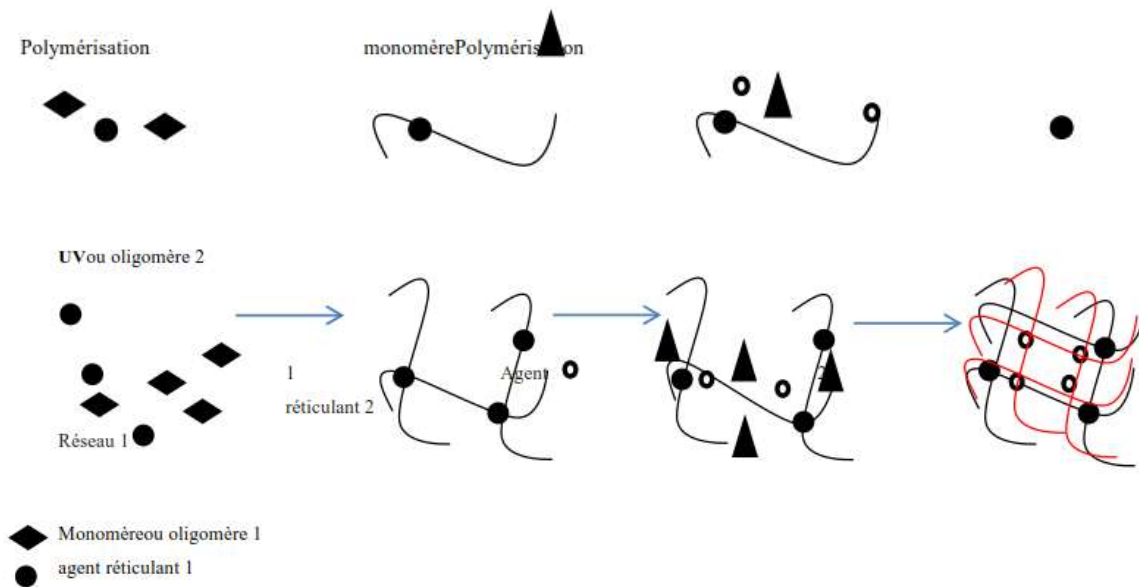


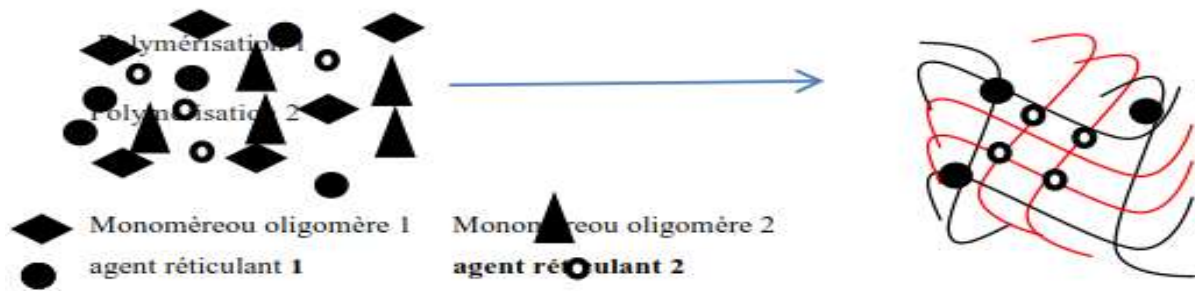
Figure 4 : Synthèse IPNs par la méthode séquentielle [7]

Le gonflement du premier réseau par les précurseurs du second réseau (monomère, agent réticulant, amorce et/ou catalyseur) impose généralement la morphologie finale des IPN. gent et al. Ont montré que les premières chaînes formées sont fortement gonflées, réduisant la miscibilité des polymères réticulés. Cet effet peut être réduit en utilisant des monomères de la masse molaire élevée.

#### I.3.2.2 Synthèse in situ « simultanée » :

Au cours d'une synthèse in situ, les précurseurs des deux réseaux sont initialement mixtes et des réactions de polymérisation / les liaisons croisées menant à leur formation sont déclenchées en même temps ou non.





**Figure 5** synthèse de IPNs par méthode in situ [7]

Les mécanismes de formation des deux doivent être différents au risque d'obtenir un réseau de copolymères ou Co-réseaux. Par contre, dans des cas très spécifiques, les deux réseaux partenaires peuvent être synthétisés selon le même mécanisme de polymérisation. Par exemple, derrough et coll. ont synthétisé deux réseaux indépendants à l'aide d'un processus radical, à partir de monomères diacryliques et diallyliques de réactivités très différentes et de deux amorces thermiquement sélectifs. Les monomères diacryliques sont 100 fois plus réactifs que les dérivés allyliques ; par conséquent, le 2,2-azobisisobutyronitrile (ABIN) amorce la polymérisation à 50 °C, mais est inerte contre les monomères diallyliques. L'augmentation de la température à 90 °C entraîne alors la décomposition du peroxyde de benzoyle (POB) et la polymérisation des monomères diallyliques constituant le deuxième réseau. Les réseaux étant préparés l'un après l'autre, la synthèse des IPNs est qualifiée de « in situ » séquentielle. Lorsque les formations des deux réseaux ont lieu plus ou moins en même temps, donc selon des réactions de polymérisation de natures différentes, la synthèse des IPNs est appelée in situ simultanée. Suivant l'ordre dans lequel les réseaux sont synthétisés dans le IPNs, la morphologie finale du matériau peut être très différente [7].

#### **I.4 Modifications des surfaces polymériques :**

Les propriétés superficielles d'une matière sont toujours d'une grande importance scientifique et pratique. En termes thermodynamiques, la surface a un excédent d'énergie libre  $\gamma$  qui conditionne sa réactivité chimique de surface et la réussite d'une opération de liaison. La littérature fait mention d'un certain nombre de techniques de modification de la surface des polymères. Le greffage chimique fait partie de ces techniques. Cette technique permet d'intégrer à la surface du polymère de nouvelles fonctions qui ont pour effet de modifier les propriétés de surface sans modifier les propriétés intrinsèques(8). La majeure partie des travaux de recherche a été consacrée aux tentatives

visant à transformer les polymères fonctionnels en produits pour le domaine environnemental et biologique [9].

### I.4.1 Les différentes techniques de greffages :

La surface du polymère peut être hydrophile, hydrophobe, conductrice ou isolante, adhérente ou non, selon l'environnement [10]. La majorité des polymères sont chimiquement inertes et doivent faire l'objet de modifications, En particulier, des méthodes chimiques, physiques et plasmatiques sont utilisées pour intégrer des fonctions réactives aux surfaces polymères.

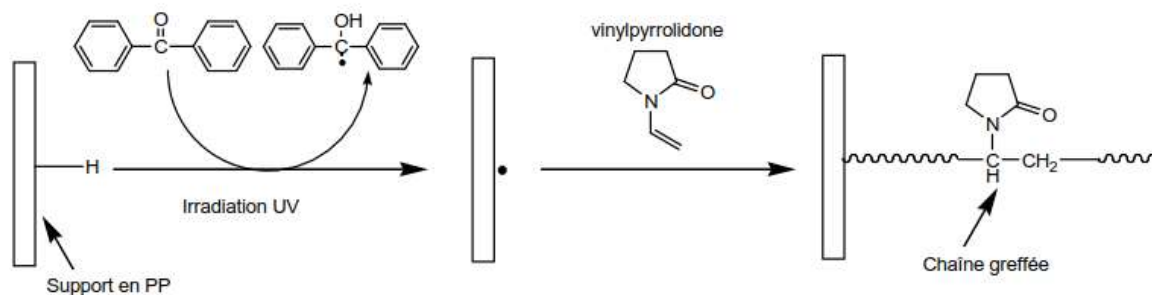
#### I.4.1.1 Fonctionnalisation de surface par traitement chimique :

Le traitement chimique de surface d'un polymère fait intervenir la réaction d'une substance chimique en solution avec sa surface, par l'incorporation de groupes à haute énergie superficielle comme des fonctions (amine, alcool, acide...etc.) ou par des fonctions chimiques qui ne peuvent qu'engendrer de faibles interactions, ces groupements (méthyle, fluor, ...etc.). Les principales méthodes de modification chimique de surface sont des réactions d'hydrolyse acides ou basiques, des attaques oxydatives et des aminolyses[9].

#### I.4.1.2 Fonctionnalisation de surface par traitement physique :

##### I.4.1.2.1 Modification de surface par irradiation :

Avec la source UV, nous ne découpons pas les liaisons covalentes mais nous pouvons déclencher la formation des radicaux enracinés à la surface et peut déclencher la polymérisation des monomères présents dans le milieu, dans ce cas les niveaux d'énergie sont bien plus limités et les transformations ne dégradent pas la surface de la matière ou très peu[11]. Le traitement UV a aussi souvent été employé pour greffer des polymères sur des surfaces en présence de photoamorceur comme la benzophénone[12]. Xing.C et al qui ont greffé photo-chimiquement la PVP sur des films de pp pour leur donner des vertus antibactériennes[13].



**Figure 6:** fixation du PVP sur un film PP par irradiation UV [13]

La performance de la greffe dépend de la concentration en monomères et du temps d'irradiation. Les surfaces obtenues possèdent de très bonnes propriétés antibactériennes. 99,99 % de bactéries

telles que Escherichia coli et Staphylococcus aureus et de levures telles que Candida albicans sont éliminés après quatre heures de contact avec les surfaces de PP modifiées[13].

#### **I .4.1.2.2 Modification de surface par ozonolyse :**

Le traitement de surface avec ozonolyse permet l'oxydation d'une surface qui utilise uniquement l'ozone comme réactif chimique. Les réactions d'ozonolyse peuvent être utilisées de façon autonome, mais il a été démontré que la combinaison de l'ozonolyse et du traitement UV augmente la cinétique de la réaction [14].

#### **I .4.1.2.3 Modification de surface par faisceaux d'électrons :**

Quand une matière est exposée au rayonnement ionisant, l'interaction radiation-matière éjecte les électrons et conduit à la création de radicaux libres sur la surface traitée [15]. Les fonctions nouvellement créées sur la surface peuvent servir d'amorce pour la greffe de polymère. D'après les travaux de Riquet et Co ont servie des faisceaux d'électrons en guise de prétraitement pour obtenir des surfaces en PP avec des propriétés antimicrobiennes[16].

#### **I .4.1.2.4 Modification de surface par traitement de plasma :**

Le plasma est un état énergétique de la matière considéré comme le 4ème état de la matière. Il s'agit d'un gaz qui a subi suffisamment d'énergie pour ioniser les particules dans le gaz. Le plasma comprend des électrons, des ions, des radicaux et des particules neutres (atomes ou molécules). Les particules excitées peuvent retrouver leur état original par photoémission. Trois types de plasma sont distingués : plasma chaud, plasma thermique et plasma froid. Et ce dernier est le plus utilisé pour modifier la surface des polymères parce que les plasmas chauds et thermiques détruisent les surfaces. D'après les travaux de Rodriguez l'utilisation d'un plasma de gaz inerte permet la création de radicaux libres à la surface du polymère, ce qui peut provoquer la polymérisation des monomères[17].

# Chapitre N°2

## **LES NANOPARTICULES**

## **II. LES NANOPARTICULES :**

### **II.1 Généralités :**

Les nanoparticules, aussi connues sous le nom de particules ultrafines, sont des molécules dont la taille se situe entre 1 et 100 nanomètres. Les nanoparticules sont présentes dans la nature et peuvent être créées à partir de divers produits, comme le carbone ou des minéraux comme l'argent. La faible taille des particules leur donne des propriétés très utiles [18]. Certaines de ces propriétés sont le résultat de l'augmentation considérable de la surface quand. Par exemple, une matière poudreuse est transformée en particules de quelques nanomètres de diamètre. Cette augmentation de la surface provoquera une augmentation du taux de réactions possibles sur la surface du matériau. Les petites dimensions des nanomatériaux laissent également la possibilité de former des mélanges intimes avec d'autres matériaux afin d'améliorer leurs propriétés. Certains nanomatériaux peuvent être d'origine naturelle, par exemple les protéines sanguines vitales et les lipides dans le sang et la graisse corporelle [19]. Les nanotechnologies auront une incidence considérable sur les industries de la santé et des soins personnels, à cause de la très petite taille des nanoparticules et de leur mobilité. A titre d'exemple Les propriétés magnétiques renforcées des nanoparticules d'oxyde de fer les rendent utilisables en tant qu'agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM)[20].

### **II.2 Classification des nanoparticules :**

#### **II.2.1 Nanoparticules à base de carbone :**

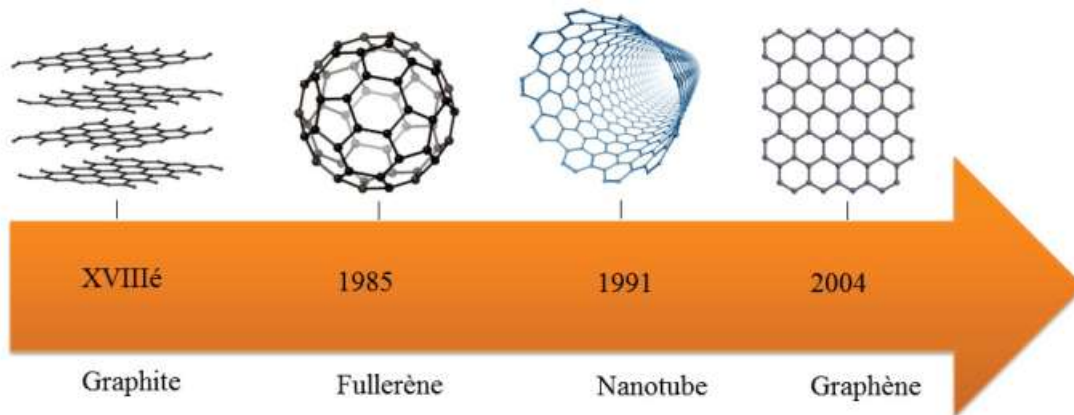
##### **II .2.1.1 Les fullerènes :**

Un fullerène est une molécule de carbone qui peut prendre une forme géométrique qui rappelle une sphère, un ellipsoïde, un tube (appelé nanotube) ou une bague. Etant donné leurs propriétés intéressantes, il a été proposé qu'ils soient utilisés dans le domaine électronique, des piles, des cellules solaires ou encore comme additifs dans les plastiques. En effet vu leur structures vides et ses dimensions comparables à des molécules biologiquement active, les fullerènes peuvent contenir diverses substances et être utilisés à des fins médicales plus particulièrement dans le domaine thérapeutique contre le cancer ou le virus VIH[21].

##### **II .2.1.2 Les nano-feuillets de graphène :**

Le graphite est constitué d'une série de couches superposées à un réseau hexagonal d'atomes de carbone, chacun étant lié à trois carbones adjacents au sein d'un réseau planétaire. La séparation de ces couches en une seule couche, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, permet d'obtenir des plaques de graphène. Isolé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov à partir d'un clivage micromécanique du graphite (méthode du "scotch tape") [22], celle-ci révèle des propriétés électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques uniques et des applications sont

actuellement envisagées en chevauchement comme dans le domaine des composants électroniques flexibles.



*Figure 7* du graphite au graphène[22]

### II .2.1.3 Les nanotubes de carbone :

Observée pour la première fois en 1991, Les nanotubes de carbone (CNT) représentent une nouvelle forme cristalline de carbone. Ils consistent en une ou plusieurs feuilles d'atomes de carbone enveloppés sur eux-mêmes formant un tube. Il est possible que le tube soit fermé aux extrémités par une demi-sphère. Les NTC présentent des propriétés métalliques ou semi-conductrices qui dépendent de la manière dont la bande de carbone est enroulée sur elle-même. Les TCN comptent parmi les matériaux les plus prometteurs dans multitude domaines tels que composites polymériques, émetteurs d'électrons et batteries[21].

### II .2.1.4 Les nanofibres de carbone :

Les nanofibres de carbone (nanofibres de carbone) sont des particules en forme de fil, construit à partir d'un très grand nombre de couches de graphène superposées en angle avec l'axe des fibres. Cependant à la différence des nanotubes, les nanofibres de carbone ont de très bonnes propriétés électriques, thermiques et mécaniques et sont plus faciles à manipuler ainsi que leur prix intéressant[23].

### II .2.1.5 Le noir de carbone :

Le noir de carbone est formé de graphite partiellement amorphe. La production de noir de carbone, remonte à l'antiquité : en 1500 avant JC, Les Chinois fabriquaient déjà ces pigments avec des huiles végétales. Il est souvent vendu sous forme de pastilles ou de blocs et utilisés principalement dans l'industrie de l'imprimerie et contribuèrent à la découverte du renforcement dans les caoutchoucs naturels, puis dans la pneumatiques [24].

## II .2.1.6 Les nano-mousses de carbone :

Le nano-mousse de carbone est l'une des formes allotropes du carbone. Obtenu par pulvérisation de graphite sous atmosphère inerte (argon) avec une fréquence laser de 10000 hertz, les nano-mousses sont la seule forme allotropique de carbone aux propriétés magnétiques [21].

## II .2.2 Nanoparticules inorganiques :

### II .2.2.1 Les métaux :

La plupart des métaux ont été ou peuvent être produits en dimension nanométrique. On prend comme exemple les NP d'Or leurs caractéristiques uniques permettent d'envisager plusieurs applications, en particulier en tant que marqueur optique pour le diagnostic médical ou en tant qu'agent thérapeutique anticancéreux. L'argent nanométrique est également produit en grand quantités et est utilisé principalement pour ses propriétés antimicrobiennes [25]. Le fer, le nickel et le cobalt sont utilisés comme catalyseurs notamment pour la synthèse de nanomatériaux carbonés.

### II .2.2.2 Les oxydes métalliques :

Plusieurs oxydes de métal de dimensions nanométriques ont été créés, mais les plus fréquents, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ceux-ci sont utilisés tels quels ou revêtus, essentiellement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc.

**La magnetite :**La magnétite ( $Fe_3O_4$ ) est un minéral de couleur noire, opaque et à l'aspect métallique.

Son nom est reconnu par l'International Mineralogical Association (I.M.A.). La magnétite a une histoire très ancienne et ses propriétés continuent, encore aujourd'hui, de fasciner.

La découverte de la magnétite est attribuée au grec, Magnés, fils d'Eole, qui aurait remarqué ce matériau sur le mont Ida en Crète en constatant qu'il 'était attiré par les clous de ses chaussures et la pointe de sa houlette. la magnétite a connu bien des utilisations et reste encore un des matériaux les plus étudiés et utilisés comme agents actifs et additifs [53].



**Figure 8 :** Cristal de Magnétite [53]

### **II .2.2.3 Les points quantiques :**

Les points quantiques de carbone (PQC) sont des nanostructures à semi-conducteurs dotées d'un noyau en carbone graphitique. Ils sont connus pour leur usage dans l'imagerie, en tant que traceurs et peut être embarqué dans des dispositifs photovoltaïques, en raison de leur grande stabilité et basse toxicité [26].

### **II .2.3 Nanoparticules organiques :**

#### **II .2.3.1 Les polymères organiques :**

Bon nombre des polymères organiques courants peuvent être produits à l'échelle nanométrique tels que le chlorure de polyvinyle ou le latex. Beaucoup de ces polymères organiques peuvent être produits sous forme de nanofibre. Donnant lieu à leur utilisation dans la mise au point de systèmes d'ultrafiltration liquide ou gazeuse. Certaines nanofibres organiques biodégradables pourraient servir en médecine pour la restructuration des tissus, la régénération osseuse ou encore pour contrôler le relargage de médicaments[21].

#### **II .2.3.2 Les nanoparticules d'inspiration biologique :**

Les PN d'inspiration biologique sont très diverses, mais comprennent habituellement des structures dans lesquelles une substance biologique est encapsulée, ou absorbée à la surface. En particulier, on observe les lipides, les peptides et les polysaccharides utilisés comme vecteurs pour le transport ciblé de drogues, récepteurs, agents chimiques en imagerie médicale ou encore acides nucléiques

### **II .3. Voies de synthèses des nanoparticules :**

En général, la littérature fait état de deux types d'approches des processus de synthèse des nanoparticules.

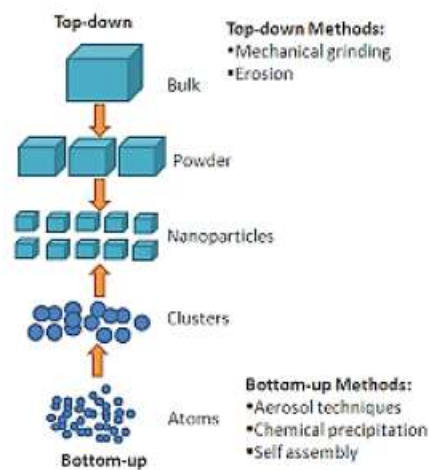


### II .3.1 Les méthodes physiques :

Sont des méthodes dites « Top-Down », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les tailles plus petites tailles. Les particules ainsi synthétisées montrent en général une grande disparité de taille et de forme.

### II .3.2 Les méthodes chimiques :

Quant à elles, sont dites « Bottom-Up », car ils proviennent de molécules et utilisent les atomes de métal comme éléments constitutifs des particules. Elles sont assez variées, généralement faciles à mettre en œuvre, moins coûteuses et offrent un large éventail de paramètres permettant généralement un bon contrôle morphologique.



**Figure 9:** Approches physique/chimique d'élaborations de NP[27]

# Chapitre N°3

## **L'ACTIVITE ANTIBACTERIENNE DES NANOPARTICULES**

### **III. L'activité antibactérienne des nanoparticules :**

#### **III.1 L'activité antibactérienne des nanoparticules :**

Les bactéries sont des microorganismes procaryotiques, qui n'ont pas d'organelles ou de noyaux. La cellule bactérienne est entourée d'une membrane plasmique et d'une coque rigide, la paroi, qui lui donne sa forme.

Les bactéries gram-positives et gram-négatives se distinguent par une différence dans la composition pariétale. La paroi des bactéries Gram-positives est riche en acide teichoïque et en acide diaminopimélique qui sont absents ou moins abondants dans les bactéries Gram-négatives, dont la paroi est plus lipidique.

Les nanomatériaux comme antibactériens sont très prometteurs et très intéressants car ils pourraient combler les lacunes là où les désinfectants par exemple ont une activité limitée. Les bactéricides à base d'argent ou d'oxyde de métal sont utilisées depuis longtemps. L'argent colloïdal est utilisé depuis plus de 50ans pour minimiser les infections bactériennes. Pareillement, ZnO et MgO sous leur forme classique sont couramment utilisés comme agents antibactériens dans les produits cosmétiques, soit dans des emballages et additifs alimentaires. Il est évident que les nanomatériaux antimicrobiens (MN) actuellement utilisés possèdent différentes propriétés de composition chimique intrinsèque. Il n'est donc pas étonnant qu'ils disposent de plusieurs modes d'action. En effet le statut physiologique de la bactérie, à savoir la forme planctonique, le biofilm, le taux de croissance, peut contribuer considérablement à la sensibilité bactérienne aux NP [31].

De plus, de nombreux facteurs environnementaux jouent un rôle et ont un impact sur la mortalité des NP sur les bactéries, dont le pH et la température. Les propriétés physico-chimiques des particules, en particulier leur dimension et leur forme, et leur combinaison dans une variété de ratios avec d'autres nanoparticules et solvants utilisés, affectent grandement leur activité antibactérienne [32]. Cependant la réduction de la taille de ces particules au niveau nanométrique a considérablement accru leur efficacité antibactérienne.

Les progrès réalisés récemment dans la production de nanomatériaux ont permis aux scientifiques d'étudier de plus en plus les nanoparticules.

#### **III.2 Les mécanismes d'actions des nanoparticules :**

On discute encore du mécanisme létal des nanoparticules de métal. Cependant trois mécanismes d'actions sont proposés : la formation d'espèces oxydantes réactives (ROS), libération des ions et, enfin, l'interaction des NP avec la membrane cellulaire.

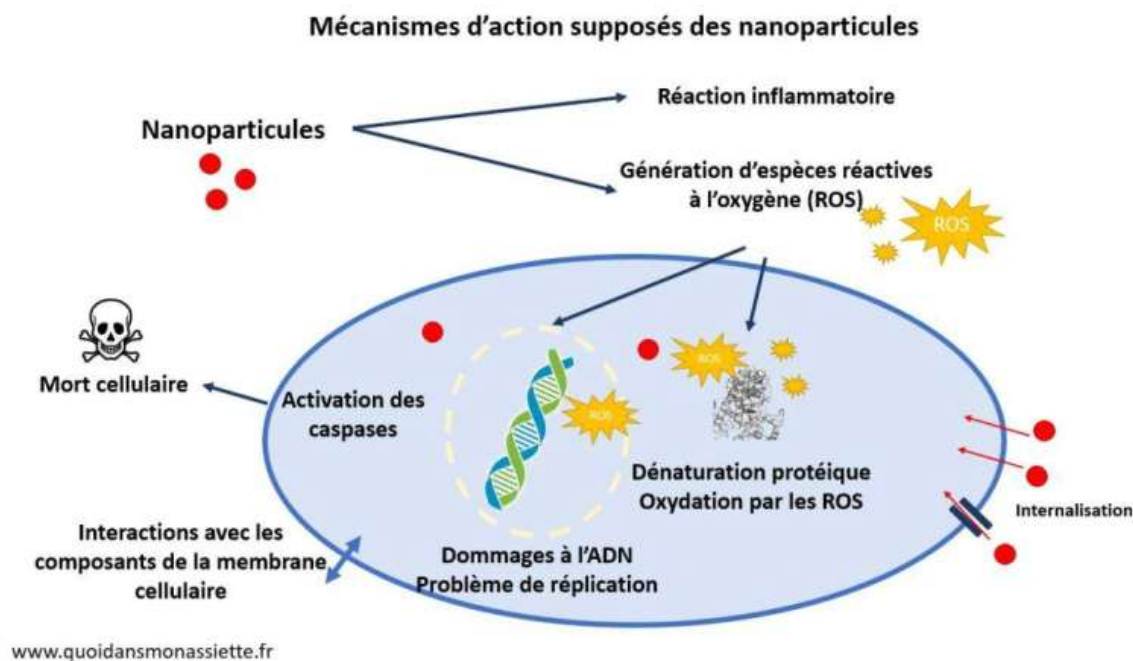
**Contact avec la paroi :** Après la fixation des nanoparticules métalliques sous forme ionique sur les cellules bactériennes, ils parviennent à l'intérieur de cellule via les protéines membranaires. Par la suite on constate des modifications structurales de la membrane cellulaire et l'obstruction des canaux de transport [29], l'ensemble du procédé dépend de la taille. Les NP plus petits sont plus efficaces, alors que les NP plus grands ont une surface absolue supérieure permettant une meilleure propriété d'adhésion des forces de Van der Waals. Ensuite, les NP peuvent être internalisés, produire une ionisation à l'intérieur de la cellule et endommager les structures intracellulaires, provoquant la mort cellulaire [33].

### **III.3 Génération des espèces oxydantes réactives (ROS) :**

La fabrication d'espèces oxydantes réactives (ROS) par des NP métalliques joue un rôle important dans leur efficacité antibactérienne. Le chef de file pour les espèces ROS est l'anion superoxyde  $O_2^{\bullet-}$ . Un excès en production des ROS interfère avec la structure et la fonction de tissus conduisant à l'apoptose ou la nécrose. Ces effets nocifs résultent de l'oxydation des diverses biomolécules (ADN, protéines, lipides et sucres) ayant pour conséquence la perte de leurs fonctions biologiques [23]. Le ROS peut aussi inhiber la transcription, la translation, l'activité enzymatique et la chaîne de transport des électrons. Certains NP à oxyde de métal utilisent la production de ROS comme principal mécanisme de toxicité [35].

### **III.4 L'inactivation des protéines :**

Les atomes de métal ont tendance à provoquer la dégradation des protéines par l'oxydation des cystéines, nitration des tyrosines, ou par interaction avec des groupements réactifs tels que les thiols, les centres fer-soufre, ou encore les doigts de zinc. Ce qui provoque des dommages cellulaires importants [36]. Il est aussi suggéré que les ions métalliques se lient entre la pyrimidine et les paires de bases purines. Ce qui perturbe la liaison hydrogène entre deux brins antiparalléliques et détruit la molécule d'ADN. Même si cela nécessite une enquête plus approfondie, on constate que les ions métalliques ont tendance à se lier à l'ADN une fois qu'ils entrent dans la cellule [37].



*Figure 10* : Mécanisme d'action supposés des nanoparticules [29]

### III.5 Les facteurs influençant l'activité antibactérienne :

Les caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules comprennent leur taille, leur charge, leur potentiel zêta, leur morphologie de surface et leur structure cristalline. Il s'agit de composants importants qui régulent les actions des nanoparticules sur les cellules bactériennes. Par ailleurs, les conditions environnementales, les souches bactériennes et le temps d'exposition sont d'autres facteurs importants qui influent sur les effets antibactériens des nanoparticules[38]. Beaucoup de données ont également révélé qu'une grande surface spécifique, haute énergie de surface et un déficit du ligand atomique mènent à l'agrégation des nanoparticules d'oxyde métallique. Il importe donc d'examiner les principaux facteurs qui influencent l'activité antibactérienne des nanoparticules d'oxyde de métal.

#### III.5.1 La Taille :

Des recherches récentes ont démontré que la taille des nanoparticules métalliques peut affecter considérablement leur activité antibactérienne. En effet Les nanoparticules plus petites présentent des surfaces spécifiques plus importantes, Cela augmente la probabilité de contact et de passage dans la membrane cellulaire bactérienne [39]. Xiaohong Pan et al démontre dans son étude sur l'activité antibactérienne des nano-Mg (OH)<sub>2</sub> sur E.coli que l'efficacité bactéricide de ces nanoparticules sont inversement proportionnelle avec leur taille [40] .

### **III.5.2 La forme :**

La forme est un facteur important associé aux activités antimicrobiennes. Les interactions des nanoparticules avec les enzymes périplasmiques peuvent causer des dommages des cellules bactériennes [41]. Une étude a montré l'importance de la forme de nanoparticule ZnO vis-à-vis de son activité. Il a été démontré que sa combinaison avec l'enzyme B-galactosidase est spécifique à la forme pyramidale de ZnO, c'est sur cette forme qui empêche la dégradation de l'enzyme [42].

Les nanoparticules d'argent ont été initialement appliquées dans le domaine de la biomédecine comme agents bactéricides à libération longue. Les nanoparticules d'argent de forme cubique ont une activité antibactérienne plus intense que les nanoparticules d'argent sous forme de sphères et de fils de diamètre similaire. Cela donne à penser que l'effet de forme sur l'activité antibactérienne est dû à la surface spécifique et à la réactivité des facettes [43].

### **III.5.3 La rugosité :**

Rares sont les études qui se sont penchées sur l'effet de la rugosité vis-à-vis des autres caractéristiques des nanoparticules. Cependant, une étude montre que si la rugosité des nanoparticules augmente, la taille et le rapport surface/masse favorise l'adsorption des protéines bactériennes, ce qui entraîne une diminution de l'adhésion bactérienne [44].

### **III.5.4 Le potentiel Zeta :**

Des données récentes ont montré que le potentiel zêta des nanoparticules a eu une forte incidence sur l'adhésion bactérienne. Dû à l'attraction électrostatique entre les nanoparticules chargées positivement et la membrane des cellules bactériennes, chargée négativement [45]. Par ailleurs, la possibilité que les nanoparticules se regroupent de façon sélective aux sites d'infection bactérienne augmente la perméabilité vasculaire (dans le cas de l'administration de médicaments) [46].

L'accumulation de nanoparticules cationiques est bénéfique pour empêcher la croissance bactérienne en limitant la fixation bactérienne. La faible pénétration de nanoparticules dans les régions externes de l'enveloppe de *S.aureus* donne un haut degré d'efficacité de germicide sans doute parce que les nanoparticules peuvent atteindre des structures clés grâce à l'échange d'ions [47].

Comparées à des nanoparticules neutres et chargées négativement, leurs contreparties chargées positivement sont censées améliorer la production de ROS. De plus, il a été révélé que les nanoparticules chargées négativement n'adhèrent pas aux bactéries en raison de leur potentiel négatif. En revanche, à de plus fortes concentrations, les nanoparticules à charge négative ont un certain niveau d'activité antibactérienne, dû à son encombrement moléculaire [48].

### **III.5.5 L'environnement :**

Plusieurs travaux ont montré que les conditions environnementales influencent fortement l'activité antibactérienne. En effet, la température de l'environnement interfère avec l'activité antimicrobienne par l'augmentation de la production de ROS. Les oxydes de zinc ZnO sont influencés par la température, cette dernière provoque la capture des électrons sur des sites actifs, puis ces électrons se fixent sur O<sub>2</sub> pour engendrer la formation des ROS, augmentant ainsi l'efficacité antibactérienne des nanoparticules de ZnO. En outre, le pH environnemental influence l'activité bactérienne in vitro. Une baisse de ceci augmente le taux de dissolution des nanoparticules de ZnO, ce qui a pour résultat l'amélioration des propriétés antimicrobiennes [49].

Il est bien noté que l'agrégation, la charge de surface et la solubilité des nanoparticules sont influencés fortement par des paramètres environnementaux du milieu, tels que le pH et la pression osmotique. Des essais sur l'activité antimicrobienne de ZnO sur cinq milieux différents ont conduit à ce que les ions Zn libres sont les responsables de l'activité bactéricide de l'oxyde de zinc [50].

### **III.6 Effets des nanoparticules d'argent sur les communautés**

#### **bactériennes :**

Les nanoparticules\* d'argent (AgNPs) sont couramment utilisées dans différents secteurs industriels, (alimentaire, habillement, cosmétique). Connues pour leurs propriétés antibactériennes, elles sont également utilisées dans le domaine médical. En conséquence, nos organismes sont exposés de façon plus ou moins intense aux AgNPs dans la vie de tous les jours. En particulier, lorsqu'elles sont ingérées, ces particules entrent en contact avec les populations bactériennes présentes dans le tube digestif, puis se retrouvent naturellement dans les effluents des stations d'épuration et s'accumulent dans les sols et les sédiments, deux autres compartiments dans lesquels les bactéries jouent un rôle majeur. Il est donc important d'évaluer la toxicité des AgNPs vis-à-vis des populations bactériennes qui assurent l'homéostasie\* de ces différentes niches\*.

Le premier article s'intéresse à l'influence des AgNPs sur la flore bactérienne du sol et tente d'évaluer l'effet des particules d'argent ionisées\* qui apparaissent avec le temps, ainsi que l'effet de la forme des particules, sur la toxicité induite chez une population bactérienne issue d'un échantillon de sol.

Le deuxième article analyse l'altération des populations microbiennes du tube digestif suite à une exposition aux AgNPs contenues dans l'alimentation. Les modifications observées de la flore bactérienne s'apparentent aux modifications décrites dans le cas de maladies métaboliques chroniques, comme le diabète. Cependant, les auteurs ont noté que le vieillissement des aliments s'accompagne de réactions de sulfuration des AgNPs. Ce phénomène est connu pour ralentir l'ionisation des AgNPs et donc leur toxicité [55].

# Partie expérimentale



## IV. MATERIEL EST METHODE

Le volet expérimental concernant la préparation des films des nanoparticules argent, la caractérisation par spectrophotométrie IR a été réalisée au niveau de laboratoire de chimie à l'université de Bordj Bou Arreridj tandis que l'activité antimicrobienne a été réalisée au niveau de laboratoire de microbiologie de département de pharmacie à l'université de Sétif.

### IV.1 Produits et méthodes :

#### IV. 1. 1 Produits et réactifs :

##### Produits :

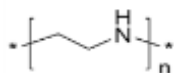
##### Alcool polyvinylique PVA :

Le poly(alcool vinylique) désigné par PVAI ou PVOH est un polymère obtenu par hydrolyse alcaline (soude, potasse) du poly(acétate de vinyle) (PVAc). Malgré que l'on parle vulgairement de PVAI, dont la formule empirique est  $-(CH_2-CHOH)_n-$ , il s'agit en réalité d'un copolymère de PVAI et PVAc qui possède des propriétés et des applications différentes selon sa masse moléculaire (ou son degré de polymérisation) et son taux d'hydrolyse [54].

De manière générale, le PVAI possède les propriétés particulières suivantes :

- Grande capacité à former des films
- Grand pouvoir adhésif
- Très bonnes propriétés barrière aux gaz
- Solubilité dans l'eau
- Biocompatibilité
- Biodégradable et recyclable

##### Polyéthylèneimine PEI :



##### Formule

forme linéaire  $H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$

**Propriétés physiques**                      liquide ; incolore

**Masse moléculaire**                      43.04 g/mole (unité répétitive),

**Point de fusion**                              73–75°C

**Densité (à 20 °C)**                              1.050g/cm<sup>3</sup>

### L'albumine du sérum humain (HSA) :

L'albumine du sérum humain (HSA de l'anglais *human serum albumine*) est une protéine de 66 kDa, sa concentration plasmatique normale est comprise entre 3.5 et 5g /100 ml et elle constitue jusqu'à 60 % des protéines plasmatiques. Sa demi-vie est d'environ 20 jours dans des conditions normales. La structure de HSA se compose de 585 résidus d'acides aminés et d'environ 67 % d'alpha-hélice et aucun feuillet bêta à l'état cristallographique. HSA contient un seul résidu de tryptophane, Trp-214, qui participe à des interactions hydrophobes[57].

### Réactifs utilisés :

#### Triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDA) :

Le tétra-éthylène glycol diacrylate (éthylène diacrylate) est un agent de réticulation homobifonctionnel, d'une manière générale l'éthylène glycol diacrylate peut être polymériser pour former les poly(éthylène glycol) diacrylate dans la synthèse de polymères à usage dans les systèmes de relargage de médicaments (Drug délivrer) [56].

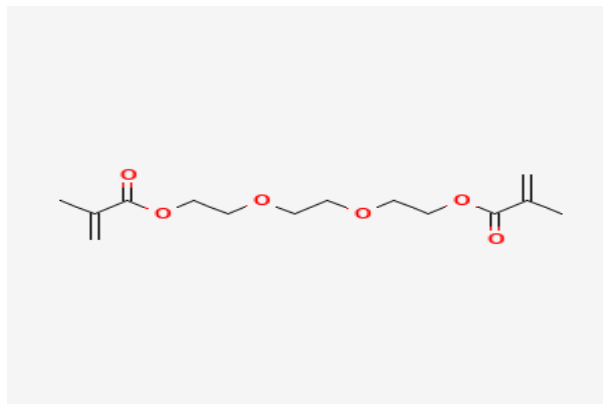
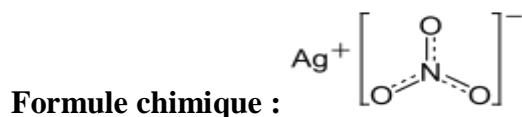


Figure 11: la formule chimique de TEGDA

#### c)- d'argent $AgNO_3$ :



Masse Nitrate molaire :  $169.873 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Température de fusion :  $212^\circ\text{C}$

Température d'ébullition :  $444^\circ\text{C}$

Solubilité dans l'eau :  $2340 \text{ g L}^{-1} \text{ g/L (} 25^\circ\text{C)}$

## IV.2 Méthode de préparation :

### IV.2.1 Préparation des Nanoparticules magnétite 'NP<sub>s</sub>M<sub>t</sub>' :

#### A-Préparation des solutions :

Dans un bécher en mettre 1L d'eau distillée avec 42.49 g de NaNO<sub>3</sub>, après cela nous avons mis la solution au-dessus du l'agitateur pendant 15min. Nous obtenons la solution 1

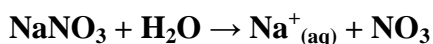
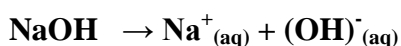
Dans un autre bécher en ajoute 655ml d'eau avec 250g de NaOH,et on agiter la solution pendant 15min Nous obtenons la solution 2

Dans un bécher de 50ml on ajoute 20ml de solution NaNO<sub>3</sub> avec 13.76g du FeSO<sub>4</sub> et 40g du Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, et nous avons mis la solution au-dessus du l'agitateur pendant 15min. Nous obtenons la solution 3



*Figure 12* : photo montre les 3 solutions fondamentales

Réactions de dissolution des solytés :



#### B Protocole de préparation des nanoparticules :

Dans un Bécher de 50 ml en ajoute 20 ml de solution 3 Et dans un autre Bécher de 500 ml on ajoute 200ml de solution 1 et dans un troisième bécher on ajoute NAOH pour régler de pH.

Utilisation deux seringues propres et sec nous avons mis une solution de NAOH dans la premier seringue et nous avons mis le dans la deuxième seringue ensuite nous avons installons le montage suivant pour installer nous avons besoin de :

Un sonicateur - un mixeur - pH mètre - un support.

Nous pour suivons ce processus jusqu'à ce que nous ajustions notre pH = 11,18 après cela nous lisons le mélange pendant 24h.

Après cette période remarquée trois couches sont formés :

- Couche transparente : est constitué l'eau distillée et résidus
- Couche rouge brique est constitué les Nano particules très mince
- Couche marron foncé est constitué les Nano particules rugueux



*Figure 13* : photo montre les trois couches formées

Nous prenons la deuxième couche (rouge brique) et le faire sécher pendant 24 h à 35 °C dans l'étuve après qu'il ait séché nous le broyons nous l'obtenons donc les Nano particules magnétite.

### **IV.3 préparation des films :**

dans un bécher de 20ml d'eau distillée on ajoute 1g d'alcool polyvinylique (PVA) avec agitation à une température 40°



**Figure 14** : photo montrant la solution PVA sur un agitateur

-en devise la solution PVA en 2 :

-10ml de solution PVA avec 0,1g d'albumine avec agitation

-10ml de solution PVA avec 0,1g de PEI avec agitation

-dans un premier bicher en ajoute 0,1g de particule magnétite dans 10ml de PVA+ albumine

-dans un deuxième bicher en ajoute 0,1g de particule magnétite dans 10ml de PVA+ PEI

- en suit en met les deux bicher dans un sonicateur dans un temps pour empêcher la formation des accumulations et les mettre dans deux boites de pétri et sécher dans un four



**Figure 15** : photo montre deux bicher (PVA+albumine) et (PVA+PEI) dans un sonicateur

- à la fin on récupère deux films (PVA+albumine +les particules magnétite) et (PVA+PEI+les particules magnétite)



**Figure 16 :** photo de film (PVA+albumine)



**Figure 17 :** photo de film (PVA+PEI)

#### **IV.4 Fixation des ions $\text{AgNO}_3$ :**

Nous commençons à préparer deux solutions

- 0,5g diacrylate avec 40ml d'eau distillée
- 0,43g  $\text{AgNO}_3$  avec 250ml d'eau distillée

Ensuite on met le film (PVA+albumine + Les particules magnétite) et le film ( PVA+PEI+les particules magnétite) dans le diacrylate

Et aussi on met le film (PVA+albumine + Les particules magnétite) et le film (PVA+PEI+les particules magnétite) dans le  $\text{AgNO}_3$

- mettre le film (PVA+albumine + Les particules magnétite+ diacrylate) et le film (PVA+PEI+les particules magnétite + diacrylate) dans le  $\text{AgNO}_3$  .

## IV.5 Caractérisation biologique

### Activité antibactérienne :

#### Souches cibles

Les différents films préparés sont étudiés vis-à-vis de quatre souches bactériennes. Ces souches sont fournies par le Laboratoire de Microbiologie Appliquée de laboratoire de recherche de l'université de Sétif. C'est bactérie sont des Gram positif et négatif pathogène pour l'homme.

Gram	Souche bactérienne	Référence
Gram <sup>+</sup>	Staphylococcus aureus	ATC 25923
	Escherichia coli	ATCC 25922

*Figure 18* : photo montre les quatre films dans le four de séchage

Gram-		
	Pneumonia aeruginosa	Souche clinique

*Tableau 1* : les souches bacteriennes utilisé

### Choix des milieux de culture :

En fonction des souches sélectionnées, nous avons utilisé les milieux de culture suivants :

- L'eau physiologique stérile /L'eau distillé stérile pour préparer les suspensions microbiennes.
- Bouillon nutritif cœur et cervelle pour la réactivation des souches conservées.
- Gélose Muller Hinton pour l'étude de la sensibilité des bactéries aux différents films préparés.

### Préparation des disques.

Les disques sont fabriqués à partir du chaque films synthétisés à l'aide de l'emporte-pièce avec un diamètre de 6 mm selon les mesures des disques d'antibiotiques actuelles.

### Antibiogramme.

On a procédé à l'antibiogramme pour valider nos souches bactériennes et de comparer la sensibilité de ces derniers vis-à-vis les ATB à leur sensibilité vis-à-vis les disques préparés à partir des films

### 2 Disques d'antibiotiques.

Le choix des disques d'antibiotiques a été fait selon les bactéries sélectionnées et la disponibilité.

## **IV.6 Protocole expérimentale :**

L'évaluation de l'antibiogramme a été réalisée par la méthode de diffusion en milieu gélosé (ou méthode des disques), La méthode appliquée est celle décrite par

### **1 Milieu :**

- Gélose Mueller Hinton (MH), coulée en boîtes de Pétri sur une épaisseur de 4mm.
- Les géloses sont séchées avant l'emploi.

#### **1 Inoculum**

A partir d'une culture pure de 18 H sur milieu d'isolement, racler à l'aide d'une anse de platine quelques colonies bien isolées et parfaitement identiques.

- Décharger l'anse dans 5 à 10 ml d'eau physiologique stérile à 0,9%
- Bien homogénéiser la suspension bactérienne, son opacité doit être équivalente à 0,5 McFarland.
- L'inoculum peut être ajusté en ajoutant, soit de la culture s'il est trop faible, ou bien de l'eau physiologique stérile s'il est trop fort.
- L'ensemencement doit se faire dans les 15 mn qui suivent la préparation de la suspension.
- Tremper un écouvillon stérile dans la suspension bactérienne.
- L'essorer en le pressant fermement (en le tournant) sur la paroi interne du tube, afin de le décharger au maximum.
- Frotter l'écouvillon sur la totalité de la surface gélosée, sèche, de haut en bas, en stries serrées
- Répéter l'opération deux fois, en tournant la boîte de 60° à chaque fois sans oublier de faire pivoter l'écouvillon sur lui-même. Finir l'ensemencement en passant l'écouvillon sur la périphérie de la gélose.
- Dans le cas où l'on ensemence plusieurs boîtes de Pétri, il faut recharger l'écouvillon à chaque fois.

#### **2 Application des disques d'antibiotiques :**

- Les disques d'antibiotiques doivent être espacés de 24mm, centre à centre
- Tester la liste des antibiotiques indiqués selon la bactérie isolée.

Presser chaque disque d'antibiotique à l'aide de pinces bactériologiques stériles pour s'assurer de son application. Une fois appliqué le disque ne doit pas être déplacé.

#### **a. Incubation**

À 37°C pendant 24h.



#### b. Lecture :

- Mesurer avec précision les diamètres des zones d'inhibition à l'aide d'une règle (en mm), à l'extérieur de la boîte fermée.
- Comparer ces résultats aux valeurs critiques figurant dans le tableau 1
- -Classer la bactérie dans l'une des catégories : Sensible, Intermédiaire ou Résistante.

### **IV.7 Préparation des suspensions bactériennes :**

Les différentes souches sont inoculées dans un bouillon nutritif (cœur et cervelle) et incubées pendant 24 heures à 37°C afin d'enrichissement, ensuite un deuxième repiquage est réalisé dans des boîtes de pétri contenant de la gélose nutritive, puis incubées pendant 18h à 37 °C afin d'obtention des cultures jeunes. À partir de ces cultures jeunes, on prélève à l'aide d'une anse de platine quelques colonies bien isolées et parfaitement identiques et on les décharge dans 9ml de l'eau physiologique 0,9% ou de l'eau distillée stérile, puis on agite au vortex pendant quelque seconde, la densité de la suspension obtenue doit être équivalente de la solution 0,5 Mac Farland (DO correspond à une concentration de  $10^6$  germes /ml).

### **IV.8 Tests de l'activité antibactérienne :**

L'évaluation de l'action antibactérienne des disques des films effectuée par le procédé de diffusion des disques, grâce à sa simplicité et son efficacité dans l'analyse de la sensibilité bactérienne.

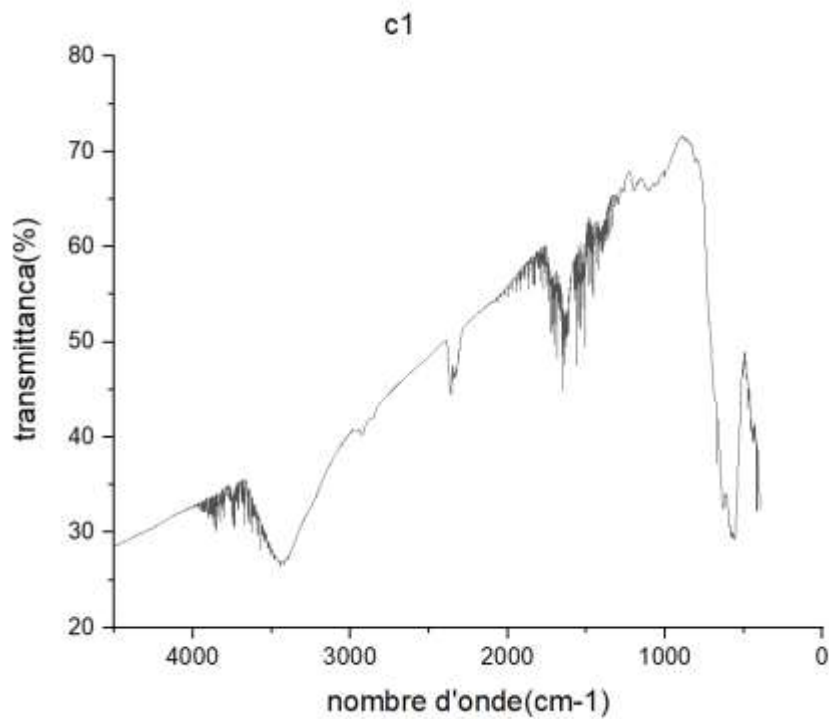
- Le milieu de culture gélosé Muller Hinton est coulé aseptiquement dans des boîtes de pétri à une épaisseur de 4mm par boîte, puis laissé refroidir et solidifier sur la paillasse pendant 15 min.
- Les boîtes de pétri contenant de la gélose MH séché sont inoculées par écouvillonnage en prenant à l'aide d'un écouvillon stérile 100µl de chaque suspension bactérienne de concentration d'environ  $10^6$  UFC/ml préparé à partir d'une culture jeune de 18 h et en étalant à la surface par des stries sérés.
- Les disques du chaque films (6 mm de diamètre) sont déposés aseptiquement à l'aide d'une pince stérile sur la gélose inoculée (4 disques par boîte), puis imprégnés à l'aide de micropipette par 10 ul de DMSO pour faciliter la diffusion des nanoparticule d'argent .
- Les boîte de pétri sont ensuite fermées et laissées diffuser à température ambiante pendant 30min, puis incubées à l'étuve à une température de 37°C pendant 24h L'expérience est répétée trois fois pour chaque disque et pour chaque souche bactérienne pour minimiser les erreurs expérimentales.
- Dans les boîtes de contrôle, des disques trempés de DMSO sont utilisés comme contrôle négatif et des disques standards d'antibiotiques sont utilisés comme contrôle positif.

➤ La lecture des résultats se fait par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition déterminé par les différentes concentrations des différents extraits autour des disques à l'aide d'une règle en mm. D'après (De Billerbeck, 2007), les résultats sont exprimés selon trois niveaux d'activité :

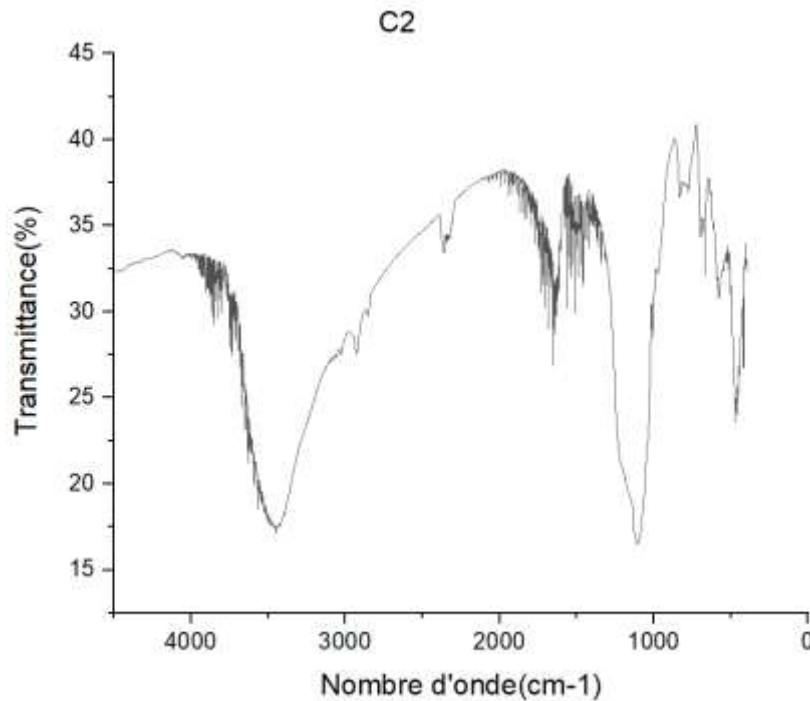
- ✓ Résistant (-) ( $D < 6\text{mm}$ ).
- ✓ Intermédiaire (+) ( $6\text{mm} < D < 13\text{mm}$ ).
- ✓ Sensible (++) ( $D > 13\text{mm}$ ).

## IV.9 Résultats et interprétation des spectres d'analyse IR :

### IV.9.1 spectres d'analyse IR :



**Figure 19 :** Courbe PVA Albumine + diacrylate



**Figure 20 :** Courbe PVA , PEI +diacrylate

#### **IV.9.2 interprétation des spectres d'analyse IR :**

Les échantillons de matrice polymère IPN ainsi préparées ont été caractérisés par spectroscopie IR afin de démontrer le rôle et l'existence d'une fonction organique (macromoléculaire) à la surface des supports modifiées pour former selon la méthode par laquelle ils ont été préparées comme des matrices hydrophiles mais insolubles formant des gels.

Aussi, des pics très intenses apparaissent à 3800 cm<sup>-1</sup> (OH libre), 3380 cm<sup>-1</sup> (OH lié, COOH et NH<sub>2</sub>) et à 1600 cm<sup>-1</sup> (Amine et COOH) les autres pics correspondent de certains composés, (Fig.19) soit PVA-HSA- DA, qui sont assignés aux modes de vibration stretching de O-H and CO-O, dans le cas molécules organiques. Aussi, un pic peu intense à 600-650 cm<sup>-1</sup> (Fig.19) .

Dans le cas de la courbe PVA-PEI-DA (Fig.20) . . Seulement deux nouveaux pics intenses qui apparaissent à 3500 cm<sup>-1</sup> (OH libre), 1100 à 1250 cm<sup>-1</sup> (OH lié, NH<sub>2</sub>) et 1730 cm<sup>-1</sup> (amine, COOH) 1520 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>).

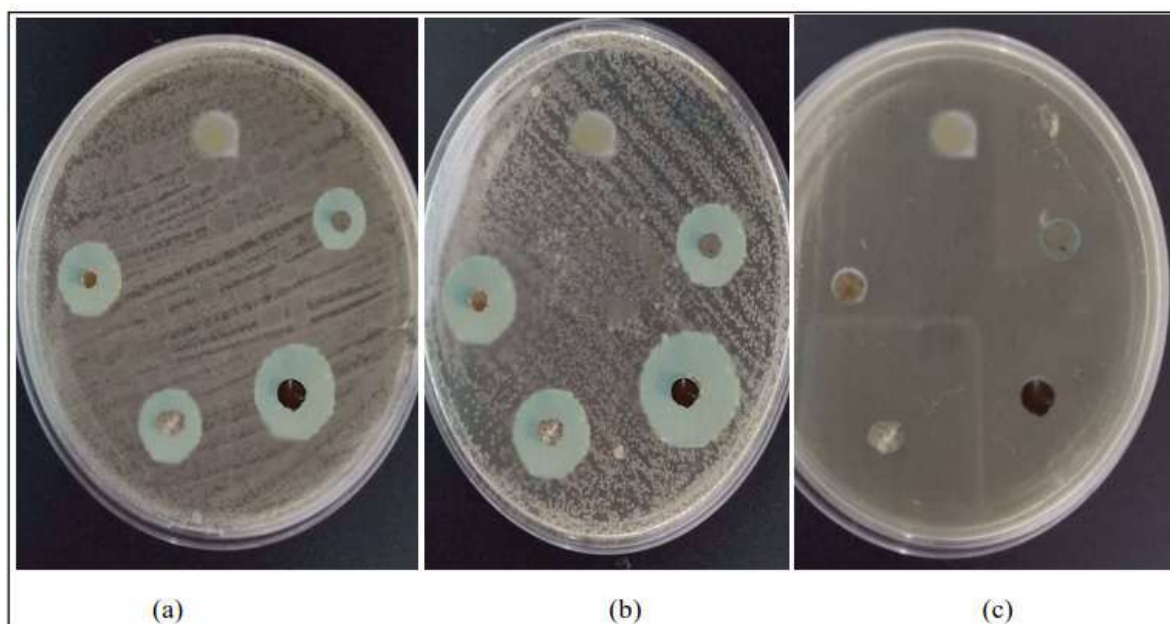
De tout ces résultats il ressort que travaux sont concordants et prouvent clairement que le recouvrement des INPs est réussi et que toutes les fonctions souhaitées (NH<sub>2</sub> pour le PEI, NH<sub>2</sub>, COOH, OH pour la HSA et le PVA) ont été fixées à la surface afin de jouer leur rôle d'adsorbant ou de fixation ou de chélateur d'ions métalliques ici les ions de Ag<sup>+</sup> qui serviront par la suite à comme agent anti-bactériologique à la surface de nos matrices préparées.

## IV.10 Résultats et interprétation de l'activité bactérienne des disques à base des nanoparticules AgNO<sub>3</sub> :

### IV.10.1 Résultats :

	Escherichia coli	Staphylococcus aureus	Pneumonia aeruginosa
DMSO	-	-	-
PVA, Albumine, AgNO <sub>3</sub> , Diacrylate.	11 mm	19 mm	-
PVA, Albumine, AgNO <sub>3</sub>	9 mm	15 mm	-
PVA, PEI, AgNO <sub>3</sub> , Diacrylate.	15 mm	24 mm	-
PVA, PEI, AgNO <sub>3</sub> ,	13 mm	20 mm	-

**Tableau 2:** résultats de l'activité antibactérienne



**Figure 21:** les résultats des tests de l'activité antibactérienne de différents disques sur (a) E.coli, (b) S.aureus, (c) P.aeruginosa

- D'après les résultats obtenus on peut éliminer l'effet de DMSO sur les différentes souches bactériennes étudiées puisque ce dernier a donné un résultats négatif vis-vis toutes les souches testées, il n'y avait aucune zone d'inhibition autour des disques.

- Le résultat était positif pour la *S.aureus* avec les différents disques. Cependant on a constaté une zone d'inhibition maximale de l'ordre de 24 mm pour les disques à base de PVA, PEI, AgNO<sub>3</sub>, Diacrylate et un minimum d'inhibition de l'ordre de 15 mm pour les disques à base de PVA, Albumine, AgNO<sub>3</sub>. Cela veut dire que les ions Ag<sup>+</sup> complexés avec PVA, PEI, AgNO<sub>3</sub>, Diacrylate donnent une meilleure activité antibactérienne vis-à-vis la souche *S.Aureus* ; ce qui est expliqué par la zone d'inhibition obtenue dans les boîtes pétris.
- En effet on a pu constater aussi que les disques qui contiennent les diacrylate montrant une activité inhibitrice plus élevée par rapport au disque dépourvu de ce composé et ça pour les deux souches *E. coli* et *S.aureus*.
- On trouve le disque à base de PEI donne une activité antibactérienne plus remarquable en comparaison avec les disques qui renferment l'albumine et ce pour les deux souches *S.aureus* et *E. coli*.
- Tous les types de disque testés ont montré une activité inhibitrice vis-à-vis *E. coli* avec un maximum d'inhibition pour les disques PVA, PEI, AgNO<sub>3</sub>, Diacrylate est ce à l'ordre de 15 mm et un minimum d'inhibition de l'ordre de 11mm pour les disques à base PVA, Albumine, AgNO<sub>3</sub>
- Pour la souche de *P.aeruginosa* a montré une résistance vis-à-vis tous les disques utilisés

#### **IV.9.2 Discussion :**

De l'ensemble des résultats obtenus, il ressort que :

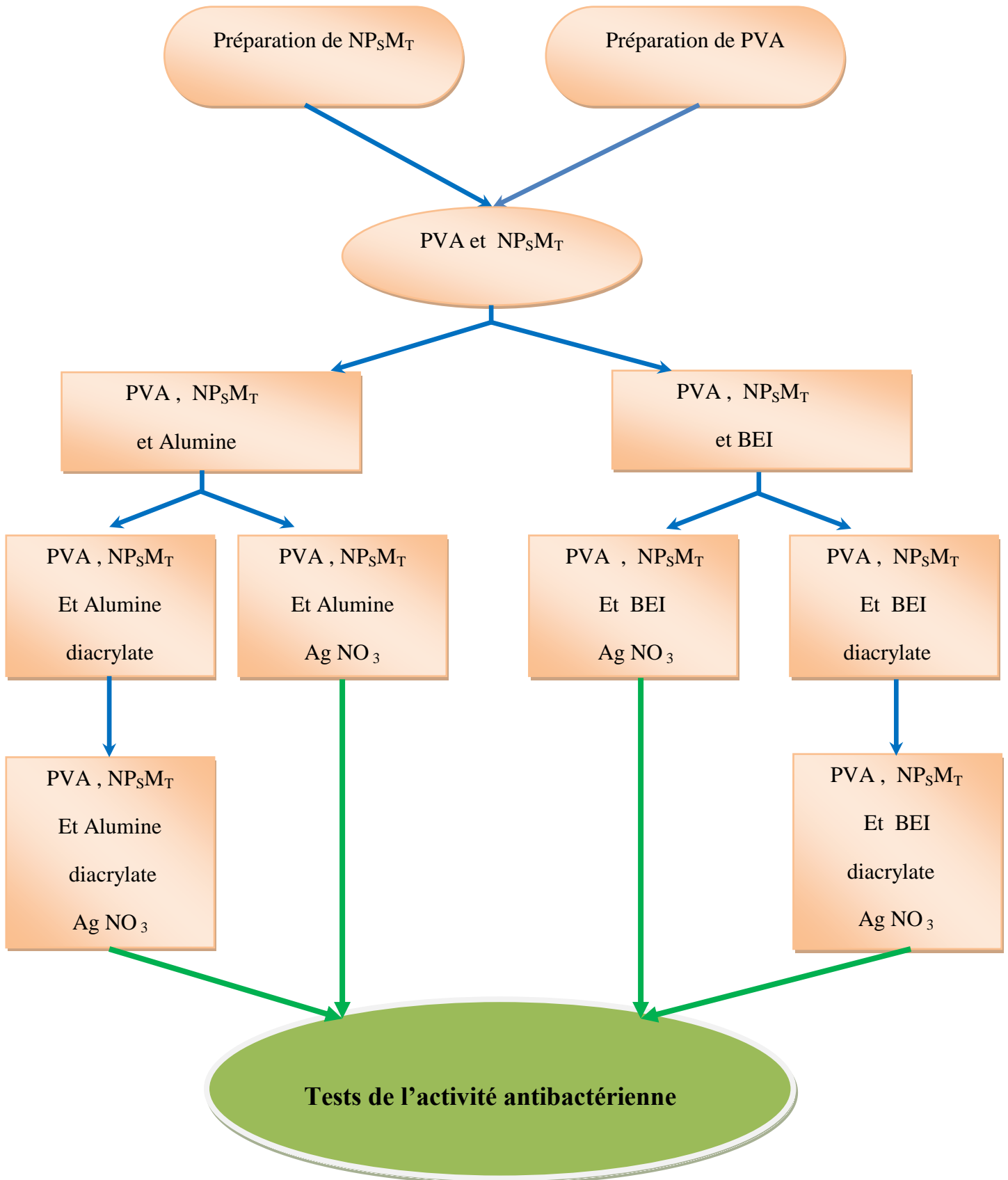
La *S.aureus* est la souche la plus sensible vis-à-vis les différents types de disques testés ; *E.coli* révèle une sensibilité moyenne ; par contre *P.aeruginosa* résiste.

Donc les bactéries à gram négatif résistent plus aux ions AgNO<sub>3</sub> que les bactéries à gram positif, cette résistance est liée à la complexité de l'enveloppe cellulaire de ces micro-organismes qui contiennent une double membrane, contrairement à la structure simple des bactéries à gram positif.

Osterheld.k et al ont bien montré l'effet complexant des ions Ag<sup>+</sup> par l'albumine. Cette propriété de l'albumine potentialise l'effet inhibiteur de ces ions vis-à-vis aux bactéries sensibles aux ions Ag<sup>+</sup> [52].

De plus l'activité bactéricide de PEI a été montrée dans plusieurs études tel que l'étude de Goa.b et Zhang.x [51].

**Organisation :**



## Conclusion Générale et perspectives :

Le choix du PVA comme précurseur de nouveaux matériaux antibactériens:

On retrouve le PVA dans diverses gammes de produits allant de matériels médicaux. En tant que matériau, le polyvinyle-alcool présente de nombreux avantages dont la compatibilité chimique, la possibilité de stérilisation, et le faible coût. Toutefois, le PVA pourrait constituer un véritable atout pour la santé humaine lorsqu'il est modifié pour améliorer ou induire de nouvelles propriétés à la fin d'applications spécifiques. Tous ces avantages constituent un facteur encourageant dans le choix du précurseur de notre synthèse objet de ce travail.

Ainsi nous avons suivi, dans le cadre de cette étude la comparaison de deux protocoles de préparation utilisant deux différentes surfaces des matériaux préparés en termes de leur caractère hydrophile et de la présence d'ions  $Ag^+$ . Afin de démontrer la préparation effective de ces molécules par le protocole déjà détaillé précédemment, des analyses par spectroscopie IR des matrices préparées ont été réalisées. Ces analyses ont permis de valider assurément le protocole de synthèse.

Le complexe PVA/PEI-Ag et PVA/HSA-Ag de la surface du matériau synthétisé a été choisi comme catalyseur (effet synergique) en termes d'effet antibactérien.

L'analyse par spectroscopie IR a été employée pour caractériser les IPNs résultant. Les résultats ont prouvé que le complexe PVA/PEI-Ag est un peu plus efficace en termes de surface antibactérienne. Le complexe ainsi préparé a été choisi comme en termes de hydrophilie et de l'aptitude du PEI à chélater les ions métalliques.

A l'aide de peu de techniques, nous avons pu caractériser les différentes surfaces synthétiques qui sont pour certaines, mises en contact avec le milieu biologique. Nos choix se sont portés sur certains paramètres comme, les propriétés de surface (PEI, HSA) et plus particulièrement le caractère hydrophile / hydrophobe des surfaces étudiées.

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 étudiée.

- 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 :

- [1] M. Fontanille and Yves. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, 2014.
- [2] S. Francophone De Biomatériaux and D. P. Weiss, “La chimie des polymères,” 2009.
- [3] J. W. Colson and W. R. Dichtel, “Rationally synthesized two-dimensional polymers,” *Nature Chemistry*, vol. 5, no. 6, pp. 453–465, Jun. 2013, doi: 10.1038/nchem.1628.
- [4] M. BEDREDDINE, “Etude et caractérisation de nouveaux bio-composites farine de Genêt d’Espagne-Polymère biodégradables,” UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS -SETIF1, setif, 2020.
- [5] C. Chandrasekaran, “Basic Chemical-Resistant Ebonite Formulations,” in *Anticorrosive Rubber Lining*, Elsevier, 2017, pp. 205–207. doi: 10.1016/b978-0-323-44371-5.00025-6.
- [6] A. Farida and Z. Karima, “ETUDE DE LA POLYMERISATION CATIONIQUE ET MODIFICATION DU 4-VINYLE CHLORURE DE BENZYLE,” 2014.
- [7] F. Zahra, “Détermination de la constante de temps de gonflement de réseaux de polymères interpénétrés Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle Chetouane,” 2016.
- [8] O. Benaïcha, “Modification de surface des fibres de PA6,6 par greffage chimique,” 2004. [Online]. Available: <http://bibliotheques.univ-lille1.fr/grisemine>
- [9] S. Madani, “Synthèse, caractérisation, étude des propriétés adsorbantes et activité antibactérienne du polystyrène-4-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) pentan-2-one, chélateur des ions métalliques,” setif, 2022.
- [10] J. M. Goddard and J. H. Hotchkiss, “Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 32, no. 7, pp. 698–725, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.04.002.
- [11] C.-M. Chan, T.-M. Ko, and H. Hiraoka, “Polymer surface modification by plasmas and photons,” *Surface Science Reports*, vol. 24, pp. 1–54, 1996.
- [12] A. A. El-Naggar, S. S. el Sayed, and S. M. Ibrahim, “Effects of TiO<sub>2</sub> on the hydrophilicity of cotton/polyester (50/50) blend fabric under UV irradiation,” *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 90, no. 2, pp. 277–283, 2017, doi: 10.1134/S1070427217020185.
- [13] C. M. Xing, J. P. Deng, and W. T. Yang, “Synthesis of antibacterial polypropylene film with surface immobilized polyvinylpyrrolidone-iodine complex,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 97, no. 5, pp. 2026–2031, Sep. 2005, doi: 10.1002/app.21853.
- [14] M. J. Walzak *et al.*, “UV and ozone treatment of polypropylene and poly(Ethylene terephthalate),” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 9, no. 9, pp. 1229–1248, 1995, doi: 10.1163/156856195X01012.

- [15] J. Casimiro and U. Paris-Sud, "Modifications de matériaux polymères pour des visées antibactériennes N ° D'ORDRE," 2011. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00651058>
- [16] N. Anjum, M. N. Bellon-Fontaine, J. M. Heny, and A. M. Riquet, "A novel process to develop modified polymeric surfaces for the analysis of bacterial adhesion: Surface properties and adhesion test," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, no. 3, pp. 1746–1756, Aug. 2008, doi: 10.1002/app.28201.
- [17] M. J. Rodriguez, "L'UNIVERSITE BORDEAUX 1 Nouvelles stratégies d'élaboration contrôlée de surfaces polymères," 2008.
- [18] T. M. Jasim *et al.*, "Synthesis of herb silver nanoparticle and study the effect against some bacterial infection The effect of saffron against biofilm bacteria View project formating nano material View project Synthesis of herb silver nanoparticle and study the effect against some bacterial infection," 2018. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/326990892>
- [19] B. Faure *et al.*, "Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 14, no. 2, Apr. 2013, doi: 10.1088/1468-6996/14/2/023001.
- [20] S. Mitragotri *et al.*, "Accelerating the Translation of Nanomaterials in Biomedicine," *ACS Nano*, vol. 9, no. 7, pp. 6644–6654, Jul. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b03569.
- [21] Claude. Ostiguy, IRSST (Québec), and Canadian Electronic Library, "Les nanoparticules de synthèse : connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST," Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, 2010.
- [22] A. Dhahri, "Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de " graphène " et de polysaccharides," 2017. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01558149>
- [23] J. M. Heintz, J. F. Silvain, and N. Chandra, "Le composite cuivre / nanofibres de carbone," 2008. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00377607>
- [24] P. Régis, "Le noir de carbone," 2015. [Online]. Available: [www.asahicarbon.co.jp/global\\_site/product/cb](http://www.asahicarbon.co.jp/global_site/product/cb)
- [25] E. Gaffet, "Nanomatériaux: Une revue des définitions, des applications et des effets sur la santé. Comment implémenter un développement sûr," *Comptes Rendus Physique*, vol. 12, no. 7, pp. 648–658, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.crhy.2011.06.002.
- [26] N. Aurel Thibaut, "Synthèse de points quantiques de carbone photoluminescents biosourcés: application à la détection d'ions métalliques," 2019.
- [27] K. Gnanaprakasam Dhinakar, T. Selvalakshmi, S. Meenakshi Sundar, and A. Chandra Bose, "Structural, optical and impedance properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles," *Journal of Materials*

*Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 6, pp. 5818–5824, Jun. 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4497-2.

- [28] B. Kaoutar *et al.*, “Nosocomial infections and hospital mortality: A multicentre epidemiological study,” *Journal of Hospital Infection*, vol. 58, no. 4, pp. 268–275, 2004, doi: 10.1016/j.jhin.2004.06.006.
- [29] R. Dadi, “Synthèse de nanoparticules d’oxydes métalliques et leur activité antibactérienne,” 2019. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03119316>
- [30] M. Allison and B. Xavier, “BON USAGE DES ANTIBIOTIQUES : RESULTATS D’ACTIONS DANS DIFFERENTS TYPES D’ETABLISSEMENTS DE SANTE,” 2017.
- [31] D. Nath and P. Banerjee, “Green nanotechnology - A new hope for medical biology,” *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 36, no. 3, pp. 997–1014, Nov. 2013. doi: 10.1016/j.etap.2013.09.002.
- [32] M. A. Gato, S. Naseem, M. Y. Arfat, A. Mahmood Dar, K. Qasim, and S. Zubair, “Physicochemical properties of nanomaterials: Implication in associated toxic manifestations,” *BioMed Research International*, vol. 2014. Hindawi Publishing Corporation, 2014. doi: 10.1155/2014/498420.
- [33] Y. W. Huang, C. H. Wu, and R. S. Aronstam, “Toxicity of transition metal oxide nanoparticles: Recent insights from in vitro studies,” *Materials*, vol. 3, no. 10, pp. 4842–4859, 2010. doi: 10.3390/ma3104842.
- [34] S. A. Hamma, N. Nouri, I. Fergani, and A. Lekhala, “ARTICLE ORIGINAL MISE AU POINT BIOLOGIE DES ESPÈCES RÉACTIVES ET STRESS OxydANT,” 2015.
- [35] M. J. Hajipour *et al.*, “Antibacterial properties of nanoparticles,” *Trends in Biotechnology*, vol. 30, no. 10, pp. 499–511, Oct. 2012. doi: 10.1016/j.tibtech.2012.06.004.
- [36] T. Sarah *et al.*, “Etude des effets de deux types de nanoparticules métalliques sur des macrophages murins par une approche protéomique,” 2013.
- [37] A. Kumar, A. K. Pandey, S. S. Singh, R. Shanker, and A. Dhawan, “Engineered ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles induce oxidative stress and DNA damage leading to reduced viability of *Escherichia coli*,” *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 51, no. 10, pp. 1872–1881, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2011.08.025.
- [38] N. Çalışkan, C. Bayram, E. Erdal, Z. Karahaliloğlu, and E. B. Denkbaş, “Titania nanotubes with adjustable dimensions for drug reservoir sites and enhanced cell adhesion,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 35, no. 1, pp. 100–105, 2014, doi: 10.1016/j.msec.2013.10.033.
- [39] S. Gurunathan, J. W. Han, D.-N. Kwon, and J.-H. Kim, “Enhanced antibacterial and anti-biofilm activities of silver nanoparticles against Gram-negative and Gram-positive bacteria,” 2014. [Online]. Available: <http://www.nanoscalereslett.com/content/9/1/373>

- [40] X. Pan *et al.*, “Investigation of antibacterial activity and related mechanism of a series of nano-Mg(OH)<sub>2</sub>,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 1137–1142, Feb. 2013, doi: 10.1021/am302910q.
- [41] S. H. Cha, J. Hong, M. McGuffie, B. Yeom, J. S. Vanepps, and N. A. Kotov, “Shape-Dependent Biomimetic Inhibition of Enzyme by Nanoparticles and Their Antibacterial Activity,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 9, pp. 9097–9105, Sep. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b03247.
- [42] J. B. Prasannakumar *et al.*, “Bio-mediated route for the synthesis of shape tunable Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> nanoparticles: Photoluminescence and antibacterial properties,” *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 151, pp. 131–140, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.06.081.
- [43] X. Hong, J. Wen, X. Xiong, and Y. Hu, “Shape effect on the antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized via a microwave-assisted method,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, no. 5, pp. 4489–4497, Mar. 2016, doi: 10.1007/s11356-015-5668-z.
- [44] M. Gao, L. Sun, Z. Wang, and Y. Zhao, “Controlled synthesis of Ag nanoparticles with different morphologies and their antibacterial properties,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 33, no. 1, pp. 397–404, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.msec.2012.09.005.
- [45] G. Rajakumar *et al.*, “Fungus-mediated biosynthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their activity against pathogenic bacteria,” *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 91, pp. 23–29, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.saa.2012.01.011.
- [46] H. Maeda, “Tumor-selective delivery of macromolecular drugs via the EPR effect: Background and future prospects,” *Bioconjugate Chemistry*, vol. 21, no. 5. American Chemical Society, pp. 797–802, May 19, 2010. doi: 10.1021/bc100070g.
- [47] B. Fang, Y. Jiang, K. Nüsslein, V. M. Rotello, and M. M. Santore, “Antimicrobial surfaces containing cationic nanoparticles: HOW immobilized, clustered, and protruding cationic charge presentation affects killing activity and kinetics,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 125, pp. 255–263, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.colsurfb.2014.10.043.
- [48] A. Manoranjan, P. Sweta, S. Devyani, and P. Tapan, “Antimicrobial activity of iron oxide nanoparticle upon modulation of nanoparticle-bacteria interface,” *2015*, pp. 1–13, 2015.
- [49] M. Saliyani, R. Jalal, and E. K. Goharshadi, “Effects of pH and temperature on antibacterial activity of zinc oxide nanofluid against Escherichia coli O157: H7 and staphylococcus aureus,” *Jundishapur Journal of Microbiology*, vol. 8, no. 2, pp. 1–6, Feb. 2015, doi: 10.5812/jjm.17115.
- [50] A. F. Radovic-Moreno, T. K. Lu, V. A. Puscasu, C. J. Yoon, R. Langer, and O. C. Farokhzad, “Surface charge-switching polymeric nanoparticles for bacterial cell wall-targeted delivery of antibiotics,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 4279–4287, May 2012, doi: 10.1021/nn3008383.

- [51] B. Gao, X. Zhang, and Y. Zhu, "Studies on the preparation and antibacterial properties of quaternized polyethyleneimine," *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 18, no. 5, pp. 531–544, 2007, doi: 10.1163/156856207780852523.
- [52] K. Osterheld, "EFFETS DES NANOPARTICULES D'ARGENT SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES SOUFRÉS D'ORIGINE BIOLOGIQUE," 2017.
- [53] Djamila, Mme SOUMEUR. *SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DE NANOCOMPOSITES POLYANILINE –MAGNETITE*, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN Mohamed Boudiaf. 2012.
- [54] Yan, BIAN. *Durabilité des géotextiles en poly(alcool vinylique)*. Paris : ParisTech, 2019
- [55] Vernis, laurenc. *Effets des nanoparticules d'argent sur les communautés bactériennes*. s.l. : Institut Curie, Orsay, 10 2017. pp. <https://hal-anses.archives-ouvertes.fr/anses-01624622>.
- [56] Ke lu, et al. *On shockwave propagation and attenuation in poly (ethylene glycol) diacrylate hydrogels*. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2021 Jun; 118: 104423

## Résumé :

Le PVA est un matériau polymère largement utilisé pour la fabrication de dispositifs biomédicaux. Mais la colonisation du PVA par différentes souches bactériennes a été observée. En revanche, la seule description d'une diminution de l'adhérence in vitro de *Pseudomonas aeruginosa* décrite sur matériau biomédical a été faite après traitement de la surface des tubulures avec un mélange NaOH/AgNO<sub>3</sub>, composé chimique hautement toxique (ITBM-RBM 26 (2005) 183–191).

Le PVA est en générale un polymère biocompatible qui présente aussi des caractéristiques hydrophobes. Il est souvent utilisés, pour être greffer chimiquement à la surface voir même au cœur généralement pour améliorer le caractère hydrophile des matériaux a usage médicales. Ainsi, dans de nombreux travaux où il a démontré qu'il réduisait l'adhésion bactérienne. Cet effet anti-adhésif est lié à sa grande affinité pour les molécules d'eau, qui crée ainsi à la surface du matériau une couche extrêmement hydratée rendant l'adhésion des macromolécules difficile (Biomaterials 2004;25(11):2139–51).

Les résultats trouvés montrent que : le copolymère PVA-PEI ou PVA-HSA sont très hydrophiles. Le caractère hydrophile des copolymères dépend de leurs compositions et il augmente lorsque le nombre de fonctions hydroxyles, carboxyliques ou amines NH augmente. Ces différences peuvent être expliquées par le nombre de fonctions NH, la longueur et la mobilité des chaînes à la surface des matériaux.

Nous avons conclu que la mobilité et la longueur des chaînes du PEI ramifié, ainsi que la présence de la HSA connue pour son rôle de transporteur de ligands exogènes comme les ions métalliques, à la surface du matériau obtenu augmentent son effet antibactérien notamment en présence de particules d'argent. En effet, le caractère hydrophile additionné à l'effet reconnu des particules d'argent joue un rôle important sur l'interaction entre l'environnement du polymère et la surface du polymère présentant un effet synergétique antibactérien. Ainsi Le caractère antibactérien de ce matériau a été étudié vis-à-vis de plusieurs souches bactériennes.

## **Summary:**

PVA is a polymeric material widely used for the manufacture of biomedical devices. But colonization of PVA by different bacterial strains has been observed. On the other hand, the only description of a decrease in in vitro adhesion of *Pseudomonas aeruginosa* described on biomedical material was made after treatment of the tubing surface with a mixture of NaOH/AgNO<sub>3</sub>, a highly toxic chemical compound (ITBM-RBM 26 (2005) 183-191).

PVA is generally a biocompatible polymer that also has hydrophobic characteristics. It is often used to be chemically grafted to the surface or even to the core generally to improve the hydrophilic character of materials for medical use. Thus, in many works it has been shown to reduce bacterial adhesion. This anti-adhesive effect is linked to its high affinity for water molecules, which creates an extremely hydrated layer on the surface of the material, making the adhesion of macromolecules difficult (Biomaterials 2004;25(11):2139-51).

The results found show that: the PVA-PEI or PVA-HSA copolymer are very hydrophilic. The hydrophilic character of the copolymers depends on their compositions and it increases when the number of hydroxyl, carboxyl or NH amine functions increases. These differences can be explained by the number of NH functions, the length and mobility of the chains on the surface of the materials.

We concluded that the mobility and the length of the chains of the branched PEI, as well as the presence of the HSA known for its role of transporter of exogenous ligands like the metal ions, on the surface of the material obtained increase its antibacterial effect in particular in the presence of silver particles. Indeed, the hydrophilic character added to the recognized effect of the silver particles plays an important role on the interaction between the environment of the polymer and the surface of the polymer presenting a synergistic antibacterial effect. Thus, the antibacterial character of this material has been studied against several bacterial strains.

## ملخص

PVA هي مادة بوليمر تستخدم على نطاق واسع في تصنيع الأجهزة الطبية الحيوية. لكن تمت ملاحظة تثبيت سلالات بكتيرية مختلفة على PVA. وعلى النقيض من ذلك، فإن الوصف الوحيد لانخفاض التصاق الزئبق الزائف في المختبر الموصوف في المواد الطبية الحيوية قد تم بعد معالجة سطح الأنبوب بمزيج NaOH/AgNO<sub>3</sub>، وهو مركب كيميائي شديد السمية.

(ITBM-RBM 26 (2005) 183-191).

PVA هو عمومًا بوليمر متوافق حيويًا وله أيضًا خصائص كارهة للماء. غالبًا ما يتم استخدامه، ليتم تطعيمه كيميائيًا على السطح أو حتى على القلب بشكل عام لتحسين الطابع المحب للماء للمواد للاستخدام الطبي. وهكذا، في العديد من الأعمال حيث أثبت أنه يقلل من الالتصاق البكتيري. يرتبط هذا التأثير غير اللاصق بتقاربه العالي لجزيئات الماء، مما يخلق طبقة رطبة للغاية على سطح المادة، مما يجعل التصاق الجزيئات الكبيرة أمرًا صعبًا. (Biomaterials 2004;25(11):2139-51).

تظهر النتائج التي تم العثور عليها أن: البوليمر المشترك PVA-PEI أو PVA-HSA محب للماء للغاية. يعتمد الطابع المحب للماء للبوليمرات المشتركة على تركيباتها ويزداد عندما يزداد عدد وظائف الهيدروكسيل أو الكربوكسيل أو الأميني NH. يمكن تفسير هذه الاختلافات من خلال عدد وظائف NH وطول وحركة السلاسل على سطح المواد.

لقد خلصنا إلى أن حركة وطول سلاسل PEI متشعبة، بالإضافة إلى وجود HSA المعروف بدوره كحامل للروابط الخارجية مثل أيونات المعادن، على سطح المادة التي تم الحصول عليها يزيد من تأثيره المضاد للبكتيريا خاصة في وجود جزيئات الفضة. في الواقع، يلعب الطابع المحب للماء المضاف إلى التأثير المعترف به لجزيئات الفضة دورًا مهمًا في التفاعل بين بيئة البوليمر وسطح البوليمر مع تأثير تآزري مضاد للبوليمر .