UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Résumé étendu
de la thèse
Corrosion du cuivre dans le test d'efficacité antibactérienne
présentée par
Jiaqi LUO

Les bactéries pathogènes et résistantes aux antibiotiques se répandent dans le monde entier et nous concernent tous. Elles sont trop petites pour être facilement remarquées, il est donc difficile de dire si un objet est contaminé, ou non. Et le plus frappant : elles peuvent survivre longtemps sur différents types de surfaces. C'est pourquoi des approches telles que le nettoyage et la désinfection des surfaces fréquemment touchées ont été développées, afin de limiter les infections causées par les bactéries. Mais en attendant, une autre stratégie fait l'objet d'une grande attention : les surfaces antibactériennes.

Le cuivre métallique a été largement prouvé comme une surface antibactérienne prometteuse. Cela est principalement attribué à la libération d'ions de cuivre, qui pourrait introduire des dommages dans les cellules bactériennes à plusieurs niveaux. Pour quantifier l'efficacité antibactérienne d'une certaine surface, ou pour comparer entre plusieurs surfaces, des tests d'efficacité antibactérienne doivent être effectués. Cependant, dans ces tests, la suspension bactérienne n'est pas seulement un objet à examiner, mais aussi un facteur environnemental introduit dans un tel système de corrosion. Comme ce sont précisément les réactions de corrosion qui libèrent des ions cuivre antibactériens, les interactions entre les surfaces de cuivre et les suspensions bactériennes ont des impacts significatifs sur l'évaluation de l'efficacité antibactérienne.

Toutefois, les preuves d'une telle corrélation font encore défaut. C'est la raison pour laquelle une caractérisation complète des coupons de cuivre corrodés dans des environnements physiologiques est indispensable. Par exemple, l'étude de la micro-morphologie ou des caractéristiques de la microstructure fournit des informations sur les mécanismes de corrosion qui facilitent la libération d'ions cuivreux antibactériens. La confirmation des produits de corrosion est, d'autre part, nécessaire pour une analyse plus approfondie des processus de corrosion particuliers. En outre, l'évaluation de l'environnement aqueux lui-même reflète également ses impacts potentiels sur la

corrosion. **C'est pourquoi de multiples techniques de caractérisation ont été appliquées dans cette thèse, qui sera présentée en détail au chapitre 2.**

En combinant ces méthodes, ce travail cible les principaux problèmes comme ci-dessous :

- Les comportements de corrosion de la surface du cuivre vont-ils changer lorsque l'état aqueux est modifié (c'est-à-dire dans un autre tampon, ou en l'absence de microbes) ?
- Si oui, comment ces variations affectent-elles la libération d'ions de cuivre ainsi que les effets antibactériens ?
- Des mécanismes de corrosion dominants peuvent-ils être observés lors du test d'efficacité antibactérienne ?
- Quels types de produits de corrosion se formeront à la surface du cuivre et quels sont leurs impacts sur le processus antibactérien ?

Ces questions trouveront une réponse partielle et progressive au fur et à mesure que la recherche se développera dans les principaux chapitres suivants :

Le chapitre 3 a attiré l'attention sur l'importance d'un tampon pour révéler l'effet antibactérien de la surface de cuivre métallique. En attendant, les rôles des bactéries et de la formation de Cu_2O sont présentés et discutés de manière préliminaire. Le PBS et le Na-HEPES ont été choisis, et les phénomènes de corrosion sur le cuivre ainsi que l'efficacité antibactérienne contre *E. coli* ont été comparés. A l'aide des résultats obtenus à partir du coupon de revêtement de Cu_2O pulvérisé bien défini, trois caractéristiques principales ont été observées :

- Les comportements de corrosion montrés sur la surface du cuivre dans deux tampons ont un impact énorme sur la teneur en ions cuivre antibactériens et donc sur l'efficacité antibactérienne mesurée.
- L'ajout de bactéries est un facteur influant sur l'environnement de corrosion. Elle entraîne une divergence dans la libération des ions cuivre.
- La formation de Cu_2O peut exister comme une couche barrière empêchant la libération d'ions cuivre, au lieu de favoriser l'effet antibactérien.
- Pour en savoir plus sur ces observations, des expériences ont été conçues et les recherches ont été approfondies dans les chapitres suivants.

Le chapitre 4 a caractérisé plus en détail les phénomènes de corrosion introduits par le PBS et a examiné comment ils peuvent être influencés par l'ajout d'*E. coli* dans le test d'efficacité antibactérienne. Il s'avère que lorsque *E. coli* a été ajouté dans le PBS, la formation de Cu_2O à la surface du cuivre a été inhibée. Ces changements ont été attribués au fait que les cellules bactériennes accumulent passivement les ions cuivre en stockant le cuivre à l'intérieur et en favorisant la formation de particules de phosphate de cuivre submicroniques à l'extérieur. D'autre part, des sites de corrosion localisés ont été mis en évidence. Comme c'est sur ces sites que les ions cuivre antibactériens sont fortement libérés, le chapitre suivant a été conçu pour mener des recherches approfondies à ce sujet.

Le chapitre 5 a accompli l'enquête sur le coupon de cuivre électropoli dans l'environnement du PBS, en offrant des détails sur la façon dont l'attaque de corrosion et la croissance d'oxyde se produisent. Des sites de corrosion localisés distincts ont été identifiés le long des limites des grains et sur les grains ayant des orientations spécifiques. La caractérisation de la couche d'oxyde en ce qui concerne sa morphologie et son orientation, en revanche, décrit un processus de redéposition. Il est également intéressant de mentionner que l'ajout d'*E. coli* ne modifie pas la répartition de ces sites de corrosion préférentiels. C'est-à-dire que le facteur de hasard d'un tel phénomène de corrosion localisé se cache toujours dans le tampon lui-même, qui sera identifié dans le prochain chapitre.

Le chapitre 6 réduit la cible à Cl^-. Il présente les attaques de corrosion localisées sur le cuivre et assiste le processus de corrosion atmosphérique. La libération d'ions cuivre et l'efficacité antibactérienne ont été comparées entre 0,9 % de solution saline et de l'eau pure. Il est donc clair que la surface du cuivre a été fortement corrodée dans l'eau salée et a donc tué *E. coli* plus rapidement. En outre, les dépôts résiduels de NaCl sur la surface du cuivre introduits par la solution saline ont montré un effet de vieillissement continu dans l'atmosphère, conduisant à la formation d'une couche supplémentaire de Cu_2O et/ou d'espèces contenant de l'oxygène.

Tous ces résultats permettent non seulement de comprendre l'origine de la libération d'ions cuivre antibactériens, mais aussi de recentrer la recherche sur la surface

du cuivre elle-même, ce qui suggère comment la recherche sur les matériaux peut fonctionner dans la conception de surfaces antibactériennes. D'une part, il est nécessaire de prendre en compte l'interaction entre les tampons et les surfaces antibactériennes, lors de l'interprétation de l'efficacité antibactérienne. D'autre part, la conception de la microstructure pourrait jouer un rôle dans l'amélioration de l'efficacité antibactérienne, dans laquelle la libération de substances antibactériennes est principalement assurée par la corrosion.

En tant que thèse, il est obligatoire d'être achevé à un certain moment. Mais certains résultats acquis suggèrent encore comment prolonger les recherches suivantes. Néanmoins, les suggestions suivantes pourraient déjà dépasser le cadre de la surface antibactérienne du cuivre :

Continuer à considérer les interactions potentielles entre les tampons et les surfaces antibactériennes examinées. Il a déjà été démontré sur la surface métallique du cuivre (chapitre 3 et 6), la composition du tampon affecte évidemment la façon dont le cuivre est corrodé. On peut donc obtenir une différence d'efficacité antibactérienne en fonction de la libération d'ions cuivreux. Par conséquent, pour les surfaces antibactériennes similaires à base de métal/alliage, il pourrait être "injuste" de comparer leur comportement antibactérien sans tenir compte du tampon, à savoir l'environnement de corrosion. Techniquement, il pourrait être préférable d'isoler correctement les effets supplémentaires introduits par les différents tampons. Cela pourrait probablement signifier, d'exclure totalement les tampons de la conception du test d'efficacité antibactérienne. Par exemple, le placage à sec pourrait être une tentative prometteuse, surtout si les dépôts des tampons peuvent également être éliminés des surfaces testées.

Modifier le paramètre/procédure du test d'efficacité antibactérienne existant actuellement, afin de mieux refléter la capacité antibactérienne d'une surface dans des scénarios réels. Les surfaces antibactériennes ont toujours leurs propres champs d'application potentiels. Il est malheureusement vrai que la plupart d'entre elles n'ont pu être examinées que dans le cadre de tests en laboratoire, compte tenu de l'énorme dépense de temps et de budget que représentent les tests cliniques ou *in vivo*. Mais cela ne change rien au fait que les paramètres environnementaux sont toujours la clé pour corréler l'efficacité antibactérienne des surfaces. Il est donc crucial de trouver une

meilleure façon de reproduire chaque scénario correspondant afin d'obtenir des résultats représentatifs. Jusqu'à présent, l'ajustement de la composition du tampon reste une méthode habituelle. Par exemple, la transpiration artificielle est déjà disponible dans le commerce et a été appliquée dans quelques études. Une identification plus poussée des environnements pertinents permet d'atteindre cet objectif.

Le vieillissement des surfaces antibactériennes mérite beaucoup plus d'attention. Au chapitre 6, le vieillissement (c'est-à-dire l'oxydation atmosphérique) de la surface du cuivre a été observé en présence de dépôts de NaCl. Ce phénomène indique l'effet de vieillissement potentiel de la surface antibactérienne du cuivre, qui pourrait se manifester dans la pratique atmosphérique à long terme. La situation sur le cuivre pourrait encore être optimiste, puisque son principal produit de vieillissement de 3 semaines, Cu_2O, est également une substance antibactérienne, bien que moins efficace. Des scénarios similaires pourraient ne pas être vrais sur d'autres surfaces, où l'activité antibactérienne pourrait complètement disparaître après passivation ou autres mécanismes de vieillissement dans l'environnement spécifique. Il est donc essentiel d'évaluer l'efficacité des surfaces antibactériennes touchées à long terme.

La conception (ou du moins la prise en compte) des surfaces antibactériennes est basée sur la microstructure du matériau. Comme nous l'avons vu au chapitre 5, les limites des grains ainsi que les grains ayant une orientation spécifique sur la surface du cuivre sont sujets à des attaques de corrosion localisées. Cela suggère la possibilité d'adapter la libération d'ions cuivre antibactériens par une ingénierie de microstructure délicate, où la recherche/résultats de la science des matériaux peut jouer un grand rôle. En outre, cela nous rappelle qu'il est toujours nécessaire de bien comprendre l'état de surface réel des coupons, qui peut être facilement modifié par des processus de préparation courants.