



Université du Québec
à Chicoutimi

**Élaboration de surfaces antibactériennes à base de
revêtement non-mouillable contenant un agent bactéricide**

Par

Slah Hidouri

Sous la direction de Pr. Reza Jafari et co-direction de Pr. Gelareh

Momen

**Thèse présentée à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du grade
de Philosophiæ Doctor (Ph. D.) en ingénierie**

Jury :

Pr Jean Denis Brassard, Département des sciences appliquées à l'UQAC, Président du Jury

Pr Antonio Avalos Ramirez, Centre National en Électrochimie et en Technologies
Environnementales (CNETE), Membre externe

Pr Mbarka Bchetnia, Département des Sciences Fondamentales à l'UQAC, Membre interne

Pr Reza Jafari, Département des Sciences Appliquées à l'UQAC, Membre interne

Pr Gelareh Momen, Département des Sciences Appliquées à l'UQAC, Membre interne

Québec, Canada

© Slah Hidouri, automne2022

RÉSUMÉ

La protection des surfaces contre la contamination bactérienne est révélée un enjeu principal dans notre vie quotidienne. La présente étude entre dans ce créneau de recherche et vise à développer des surfaces antibactériennes basées sur l'exploitation de la propriété superhydrophobe comme une première barrière contre la colonisation de surface par les agents pathogènes véhiculés par l'eau. De plus, une fois cette barrière est franchie, les surfaces développées réagissent pour neutraliser l'agent pathogène grâce à un agent antibactérien très efficace inclus dans leurs conceptions.

Dans le premier volet, différentes approches ont été suivies pour le développement de ces surfaces. Les surfaces antibactériennes ont été développées sur les substrats en aluminium, elles se basent sur des procédés chimiques pour la création des micro-nanotextures. Les textures ainsi créées ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage pour suivre la genèse de la texture adéquate qui aboutit à la surface superhydrophobe en fonction du temps de traitement avec l'acide HCl. Les substrats en aluminium ont été revêtus par une formulation d'un fluoroalkyl silane le trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane (PF), qui joue le rôle du revêtement hydrophobe et une huile essentielle d'eucalyptus (ECA), comme un agent antibactérien. Les surfaces obtenues ont montré des angles de contact de plus de 150° et des angles de glissement inférieur à 10° avec les textures générées pendant 15 min de traitement d'acide à 15% (V/V). L'évaluation de l'activité antibactérienne a été réalisée en premier lieu pour les composantes formant les surfaces séparément ce qui montre le pouvoir bactéricide de l'huile essentielle et du PF. Les tests d'antibiofouling menés directement sur les surfaces confirment leurs activités antibactériennes en

assurant une première barrière antibactérienne basée sur le caractère de non-mouillabilité de la surface.

Dans un deuxième volet, l'agent antibactérien est incorporé dans une matrice de polydiméthylsiloxane (PDMS), vu que la barrière de superhydrophobicité pourrait être franchie une fois la surface est détruite ou même déposée à l'horizontale, là-ou l'angle de glissement ne permet pas l'antibiofouling de la gouttelette d'eau contaminée. Dans cette condition, la bactérie pourrait envahir la surface s'il n'y a pas un agent bactéricide qui fonctionnera pour neutraliser la bactérie. Le deuxième type de surface développé dans cette thèse fonctionne selon un mode hybride pour exercer son pouvoir antibactérien et les surfaces entreront en fonction lorsque la bactérie aura réussi à se déposer sur la surface, à ce moment-là, l'huile essentielle neutralise la bactérie et empêche la colonisation de la surface. Le pouvoir antibactérien des surfaces à base de PDMS a été évalué par des tests antibactériens en utilisant deux souches bactériennes modèles ; *Escherichia Coli* qui représente le modèle des souches à Gram négatif et *Bacillus aureus* représentant les souches à Gram positif. Les surfaces ainsi développées ont été caractérisées comme des surfaces non-mouillables antibactériennes. Ces résultats ont été confirmés par des tests microbiologiques. En effet, le test d'envahissement montre que les surfaces à PDMS-ECA possèdent un effet inhibiteur des cercles de colonisation des bactéries. Le test de croissance réalisé avec la continuité des stries bactériennes montre que les surfaces constituées avec l'huile essentielle présentent des stries bactériennes discontinues ce qui prouve l'affaiblissement de la bactérie sur ce type de surfaces.

D'autres conceptions de surfaces ont été réalisées pour améliorer le mode de fonctionnement des surfaces antibactériennes et qui sont décrites dans deux annexes.

La première annexe résume des essais d'encapsulation de l'huile essentielles pour avoir un mode de libération contrôlé. La deuxième annexe décrit les surfaces à base de PDMS se servant de la formulation composée d'huile de siloxane et de l'huile essentielle comme agent antibactérien qui se diffuse pour empêcher la colonisation bactérienne de la surface.

Abstract

The protection of surfaces against bacterial contamination is revealed as a main issue in our daily life. The present project falls into this research niche and aims to summarize the development of antibacterial surfaces based on the exploitation of the superhydrophobic property as a first barrier against surface colonization by pathogens carried by water. Once this barrier is crossed, the surfaces developed will contain in their designs a very effective antibacterial agent which reacts to neutralize the pathogen.

In the first part, different approaches were followed for the development of these surfaces. Antibacterial surfaces have been developed on aluminum substrates; they are based on chemical processes for the creation of micro-nanotextures. The created textures were characterized by scanning electron microscopy to follow the genesis of the adequate texture which leads to the superhydrophobic surface as a function of the etching time with the HCl acid. The aluminum substrates were coated with a formulation of a fluoroalkyl silane (trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane) noted in the text by PF, which acts as the hydrophobic coating and an essential oil (eucalyptus) noted ECA, as an antibacterial agent. The surfaces obtained showed contact angles of more than 150° and sliding angles of less than 10° with the textures generated during 15 min of 15% acid treatment. Firstly, the evaluation of the antibacterial activity was carried out for the components forming the surfaces separately, which shows the bactericidal effect of the essential oil and the PF. The antibiofouling tests carried out directly on surfaces confirm their antibacterial activities

by providing a first antibacterial barrier based on the non-wetting character of the surface.

In the second step, the antibacterial agent is incorporated into a PDMS matrix, since the superhydrophobicity barrier could be crossed once the surface is destroyed or even deposited horizontally, where the sliding angle does not allow the antibiofouling of the contaminated water droplet. In this condition, the bacteria could invade the surface if there is not a bactericidal agent that will work to neutralize the bacteria. The second conception of the developed surfaces use a hybrid mode to apply its antibacterial effect and the surfaces become operating once the bacteria have managed to settle on the surface, at that time the essential oil neutralizes the bacteria and prevents surface colonization. The antibacterial power of PDMS-based surfaces was characterized by antibacterial tests with two model bacterial strains; *Escherichia coli* which represents the model of Gram-negative strains and *Bacillus aureus* representing Gram-positive strains. The surfaces thus developed were characterized as antibacterial non-wettable surfaces.

Other surface designs have been made to improve the antibacterial surfaces acting mode and are described in two appendixes. The first appendix was reserved for encapsulation tests of essential oil to give a possibility for a controlled release mode. In the second appendix, we attempt to achieve slippery surfaces by making a formulation between siloxane oil and essential oil and then inserting it into a PDMS matrix. The antibacterial agent works by diffusing from the PDMS matrix to prevent bacterial colonization of the surface.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	ii
TABLE DES MATIÈRES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES.....	xii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xiv
REMERCIEMENTS.....	xvi
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1. Problématique.....	1
1.2. Objectifs.....	3
1.3. Originalité.....	4
1.4. Méthodologie.....	6
1.5. Structure de la thèse.....	7
CHAPITRE 2 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	11
2.1. Introduction.....	11
2.2. Spécificité des bactéries et risques biologiques.....	11
2.2.1 Généralité sur les bactéries.....	11
2.2.2. Croissance bactérienne et mode de vie.....	14
2.2.3. Stratégies d'adhérence bactérienne à la surface.....	16
2.2.4. Risques biologiques reliés aux bactéries.....	17
2.2.5. Substances et produits antibactériennes.....	20
2.3. <i>Ingénierie de surfaces antibactériennes</i>	24
2.3.1 Les facteurs influençant l'adhésion bactérienne sur la surface.....	24
2.3.2. Les surfaces bactéricides.....	27
2.3.3. Le revêtement de surfaces par des polymères biocides.....	30
2.3.4. Les surfaces photo bactéricides.....	32
2.4. Surface non-mouillable.....	34
2.4.1. Description.....	34
2.4.2. Caractéristiques physiques.....	36
2.4.3. Caractéristiques chimiques.....	39
2.5. Utilisation des surfaces superhydrophobes pour combattre l'invasion bactérienne.....	40

2.5.1. Surfaces antibactériennes se servant de la non-mouillabilité seule	40
2.5.2. Surface antibactériennes impliquant les nanoparticules comme agent bactéricide.....	41
2.5.3. Surfaces antibactériennes bio-inspirées.....	43
2.5.4. Autres approches de développement des surfaces antibactériennes	45
2.6. Qualification de surface antibactérienne	47
2.7. Conclusion	52
CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES	55
3.1 Introduction.....	55
3.2 Méthodologie.....	55
3.3. Procédures expérimentales	57
3.3.1. Création de la micro-nanostructure sur les substrats d'aluminium	57
3.3.2. Préparation et dépôt du revêtement	58
3.3.2.1. Les surfaces en aluminium.....	58
3.3.2.2. Les surfaces à base de PDMS.....	58
3.3.3. Caractérisation de surface.....	59
3.3.3.1. Mouillabilité	59
3.3.3.2. Spectroscopie infrarouge.....	60
3.3.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
3.3.3.4. Microscopie confocal à balayage laser (profilomètre).....	60
3.3.4. Procédure expérimentale des tests antibactériens.....	61
3.3.4.1. Préparation des milieux de culture	61
3.3.4.2. Révélation de l'aspect antibactérien.....	62
3.4. Conclusion	66
CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENT DE SURFACE SUPERHYDROPHOBE ANTIBACTERIENNES PAR FORMULATION DE NANO REVETEMENT SUR UN SUBSTRAT SOLIDE EN ALUMINIUM.....	69
4.1. Introduction.....	69
4.2. Création surface superhydrophobe à base d'aluminium.....	71
4.2.1. Étude de l'effet de concentration d'HCl en fonction du temps d'immersion sur la mouillabilité.....	71
4.2.2. Raffinement du suivi de la mouillabilité en fonction du temps.....	73
4.3. Étude de mouillabilité des surfaces intercalant l'huile essentielle	74

4.4. Étude de la morphologie des micro/nano textures développées	78
4.4.1. Mise en évidence par MEB.....	78
4.4.2. Mise en évidence par profilométrie	80
4.5. Étude chimique de la surface par spectroscopie infrarouge	84
4.6. Évaluation de performances antibactériennes des surfaces à base d'aluminium	
87	
4.6.1. Effets antibactériens des composantes de la surface	87
4.6.6.1. Tests d'inhibition de la croissance	87
4.6.6.2. Révélation antibactérienne des composantes de revêtement de surface	
par disques d'inhibition	89
4.6.2. Test d'antibiofouling	90
4.6.2.1. Cas de B. cereus	90
4.6.2.2. Cas de E. coli.....	93
4.7. Conclusion	96
CHAPITRE 5 : ÉLABORATION DE SURFACES ANTIBACTERIENNE A BASE	
DE POLYDIMETHYLSILOXANE (PDMS).....	98
5.1. Introduction.....	98
5.2. Généralité sur le PDMS et critère de choix	98
5.3. Développement de surface antibactérienne à base de PDMS.....	100
5.3.1. Effet antibactérien des surfaces à base de PDMS-huile essentielle.....	100
5.3.2. Mode diffusion d'huile essentielle et étude de durabilité	102
5.4. Développement de surfaces superhydrophobes antibactériennes à base de PDMS	
105	
5.4.1. Étude de mouillabilité.....	105
5.4.2. Observation microscopique de la texture de surface	107
5.4.3. Évaluation de performances antibactériennes des surfaces à base de PDMS	
109	
5.4.3.1. Test d'envahissement	109
5.4.3.2. Test d'antibiofouling	110
5.4.3.3. Test de stries bactériennes	113
5.5. Conclusion	115
CHAPITRE 6 : CONCLUSION.....	118
6.1. Conclusion	118

6.2. Perspectives	120
ANNEXE 1 : Développement de surfaces de PDMS contenant l'huile essentielle de romarin encapsulée.....	122
ANNEXE 2 : Développement de surfaces de PDMS fonctionnant en mode de diffusion de l'huile essentielle	132
LISTE DE RÉFÉRENCES.....	140

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : EXEMPLES DES FAMILLES D'ANTIBIOTIQUE ET LEURS MODES D' ACTIONS	21
TABLEAU 2 : EXEMPLES DES NANOPARTICULES AYANT DES ACTIVITÉS ANTIBACTÉRIENNES	22
TABLEAU 3 : EXEMPLE DES HUILES ESSENTIELLES VÉRIFIÉES PAR LEUR ACTIVITÉ ANTIBACTÉRIENNE	23

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : DIFFÉRENTES APPROCHES SUIVIES POUR LE DÉVELOPPEMENT DES SURFACES ANTIBACTÉRIENNES NON-MOUILLABLES	7
FIGURE 2 : SCHÉMA GÉNÉRALE DE LA STRUCTURE BACTÉRIENNE ; A) : STRUCTURE TYPIQUE D'UNE CELLULE BACTÉRIENNE ; B) : STRUCTURE SIMPLIFIÉE DE LA MEMBRANE BACTÉRIENNE.	13
FIGURE 3 : COURBE TYPIQUE DE CROISSANCE BACTÉRIENNE ET EXPLICATION DES DIFFÉRENTES PHASES.....	15
FIGURE 4 : SECTEURS TOUCHÉS PAR LA FORMATION DES BIOFILMS	18
FIGURE 5 : EXEMPLE REPRÉSENTANT LES ÉTAPES DE LA FORMATION D'UN BIOFILM BACTÉRIEN	19
FIGURE 6 : MOUILLABILITÉ EN FONCTION DES ANGLES DE CONTACT	37
FIGURE 7 : MISE EN ÉVIDENCE DES SURFACES SUPERHYDROPHOBES	38
FIGURE 8 : MODE D'ACTION DES NANOPARTICULES DANS UNE SURFACE UTILISANT LES NANOPARTICULES COMME AGENTS BACTÉRICIDE	43
FIGURE 9 : SCHÉMATISATION DE LA MÉTHODE MICROBIOLOGIQUE DE QUALIFICATION DE SURFACE	48
FIGURE 10 : IMAGES MEB D'ADHÉRENCE DE <i>STAPHYLOCOCCUS AUREUS</i> APRÈS 2 H ET 4 H SUR DES SURFACES HYDROPHILES, HYDROPHOBES ET SUPERHYDROPHOBES	49
FIGURE 11 : IMAGERIE AFM DE L'ADHÉRENCE DES BACTÉRIES <i>PSEUDOMONAS FLUORESCENS</i> SUR SUBSTRAT SOLIDE. A : VUE GÉNÉRALE, B : DÉTAILS DE CELLULE, C PROFILE ÉNERGÉTIQUE DE LA BACTÉRIE.....	51
FIGURE 12 : DIFFÉRENTES APPROCHES SUIVIES POUR LE DÉVELOPPEMENT DES SURFACES ANTIBACTÉRIENNES NON-MOUILLABLES	56
FIGURE 13 : RÉSUMÉ DE LA PROCÉDURE DE PRÉPARATION DES SURFACES À BASE DE SUBSTRAT D'ALUMINIUM	57
FIGURE 14 : RÉALISATION DE LA SURFACE VOLUMINEUSE À BASE DE PDMS	59
FIGURE 15 : RÉSUMÉ DU TEST ANTIBACTÉRIEN PAR DISQUES D'INHIBITION	63
FIGURE 16 : SCHÉMATISATION DU TEST D'ANTIBIOFOULING	64
FIGURE 17 : DÉROULEMENT HYPOTHÉTIQUE DU TEST DES STRIES BACTÉRIENNES.....	65
FIGURE 18 : APERÇU SUR LE TEST D'ENVAHISSEMENT BACTÉRIEN	66
FIGURE 19 : ÉTUDE DE L'EFFET DE LA CONCENTRATION HCL EN FONCTION DU TEMPS SUR L'ANGLE DE CONTACT	72
FIGURE 20 : COURBES D'ÉVOLUTION DES ANGLES DE CONTACT (A) ET DE GLISSEMENT (B) PAR TRAITEMENT ACIDE EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION	74
FIGURE 21 : ÉVOLUTION DES ANGLES DE CONTACT AU NIVEAU DES TEXTURES NUES OU REVÊTUES GÉNÉRÉES EN FONCTION DU TEMPS D'ATTAQUE ACIDE	75
FIGURE 22 : ÉVOLUTION DES ANGLES DE GLISSEMENT AU NIVEAU DES TEXTURES REVÊTUES OU NON EN FONCTION DU TEMPS D'ATTAQUE ACIDE	77
FIGURE 23 : MICROGRAPHIES MEB DES SUBSTRATS D'ALUMINIUM PORTÉS À UN TRAITEMENT HCL _(15% v/v) AVEC ET SANS REVÊTEMENTS ;.....	80
FIGURE 24 : ÉTUDE PROFILOMÉTRIQUE DES SUBSTRATS D'ALUMINIUM PORTÉS À L'ATTAQUE HCL _(15% v/v) EN FONCTION DU TEMPS. A) ÉVOLUTION DE LA RUGOSITÉ DE SURFACE EN FONCTION DE TEMPS D'ATTAQUE D'ACIDE HCL; B) PROGRESSION DE LA TOPOGRAPHIE DE SURFACE EN FONCTION DU TEMPS D'ATTAQUE D'ACIDE HCL	81
FIGURE 25 : PROFILE DES SURFACES D'ALUMINIUM APRÈS 20 ET 30 MIN D'ATTAQUE D'ACIDE HCL À 15% -VISION MICROMÉTRIQUE ET VISION NANOMÉTRIQUE-	83
FIGURE 26 : SPECTRES DE VIBRATION INFRAROUGE DES REVÊTEMENTS UTILISÉS	85
FIGURE 27 : TEST D'INHIBITION DE LA CROISSANCE BACTÉRIENNE EN MILIEU LIQUIDE; A : <i>B. CEREUS</i> ; B : <i>E. COLI</i>	88

FIGURE 28 : EFFET ANTIBACTÉRIEN PAR DISQUE D’INHIBITION DES COMPOSANTES DE REVÊTEMENT DE SURFACE.....	90
FIGURE 29 : EFFET ANTI-BIOFOULING DES SURFACES DÉVELOPPÉES SUR LES SUBSTRATS D’ALUMINIUM; A : B. CEREUS; B : E. COLI.....	92
FIGURE 30 : SCHÉMA RÉCAPITULATIF DE L’EFFET DE LA SUPERHYDROPHOBIE SUR LE POUVOIR D’ANTIBIOFOULING DES SURFACES.	96
FIGURE 31 : TEST DES STRIES BACTÉRIENNES.....	101
FIGURE 32 : MISE EN ÉVIDENCE DE LA DIFFUSION ET ÉTUDE DE DURABILITÉ.....	104
FIGURE 33 : ÉTUDE DE MOUILLABILITÉ DES SURFACES À BASE DE PDMS.....	107
FIGURE 34 : IMAGES MEB DES STRUCTURES DE RÉPLICATION SUR PDMS	108
FIGURE 35 : ACTIVITÉ ANTIBACTÉRIENNE DES SURFACES PAR TEST D’ENVAHISSEMENT	110
FIGURE 36 : RÉVÉLATION DE PROPRIÉTÉ ANTIBACTÉRIENNE DES SURFACES PAR LE TEST D’ANTI-BIOFOULING; A : B. CEREUS; B : E. COLI	112
FIGURE 37 : ACTIVITÉ ANTIBACTÉRIENNE DES SURFACES PAR TEST DE STRIES BACTÉRIENNES.....	114

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ADN : Acide Désoxyribonucléique

AFM : Microscope à force atomique

Al : Aluminium

ARN : acide ribonucléique

ATPS : 3-Aminopropyl-triethoxysilane

CA : angle de contact

DO_{603nm} : Densité optique à 603nm

ECA : Huile essentielle d'eucalyptus

EMA : Ethylène maléique anhydride

FTIR : Infra rouge à transformet de Fourier

HCl : Acide hydrochloridrique

LB : Milieu de culture des bactéries Pour lysogeny broth

MEB : Microscope électronique à balayage

N-CA : Angle de contact de surface nue (non revêtue)

NPs : Nanoparticules

PDMS : Polydimethylsiloxane de formule brute (C₂H₆OSi)_n

PBS : Phosphate Buffered Saline

PF : Trichloro (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane de formule brute C₈H₄Cl₃F₁₃Si

PVC : Polychlorure de vinyle

PVP : poly (vinylpyridine)

R-CA : Angle de contact de surface revêtue

ROMA : huile essentielle du romarin

ROS : Reactive oxygen species

SLIPS: Slippery Liquid Infused Porous Surfaces

SMA: Poly(styrène-co-maléique anhydride)

TET : Tétracycline

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Prof. Gelareh Momen, Professeure à l'université de Québec à Chicoutimi, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de Revêtements glaçiphobe et ingénierie de surface. En effet, Madame Momen, comme co-directrice m'a donné une occasion pour poursuivre mes études supérieures avec beaucoup de patience et sympathie. L'histoire de ma deuxième thèse n'aurait pu se dérouler au mieux sans l'intervention de la direction de Prof. Reza Jafari. J'ai tant appris avec lui dans une nouvelle discipline. Mr. Jafari était tout le temps à notre disposition et répondait toujours à nos interrogations scientifiques.

Mes remerciements s'adressent aussi au Pr Jean-Denis Brassard professeur à l'université de Québec à Chicoutimi, d'avoir accepté de présider ce jury. Je tiens à remercier vivement Pr Antonio Avalos Ramirez du Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales (CNETE) pour l'honneur qui m'a accordé d'avoir accepté la charge d'examiner ce travail et de participer à ce jury. Mes remerciements s'adressent aussi au Pr Mbarka Bchetnia de l'université de Québec à Chicoutimi, Département des Sciences Fondamentales d'avoir accepté être parmi le jury de ma thèse.

Je ne saurais pas être satisfait sans dire merci à professeure Catherine Girard et Claire Fournier du laboratoire de microbiologie du Département des Sciences Fondamentales c'est grâce à vous que les tests antibactériens ont pu être concrétisés.

Un spécial remerciement à tous les membres du laboratoire LARGIS. Je cite ici Mohamed Reza Shamshiri, Ehsan Bakhshandeh, Simone Anne Adja Akre, Samaneh Heydarian, Samaneh Kichavarzi, Sarah Sobhani et Helya Khademsameni. Je vous souhaite une bonne continuation.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1. Problématique

La contamination bactérienne ou virale des surfaces devient de plus en plus un problème majeur du quotidien [1]. Une fois la surface est contaminée, elle devient une source d'inoculation des germes. En effet, les bactéries et les virus peuvent adhérer sur les surfaces solides et en touchant cette surface, l'agent pathogène se transmet à l'individu et pourrait se reproduire dans le corps humain [2]. Par exemple, les bactéries genre *pneumonea* qui sont des bactéries qui se disséminent par les aérosols, gagnent les voies respiratoires et causent des troubles respiratoires très graves provoquant parfois la mort de l'individu [3]. Ces bactéries peuvent se coller aux surfaces solides et se transmettent en touchant ces surfaces. D'autre part, l'apparition des bactéries résistantes dans les milieux hospitaliers comme les *Staphylococcus aureus* résistant à la méthicilline (SARM) constituent un risque majeur pour la santé des individus qui fréquentent les lieux d'hospitalisation. Chaque année, au Canada par exemple, 220 000 infections sont associées aux activités d'hospitalisation par ce type de bactérie [4]. Apparue fin 2019, le virus SARS-COV2 responsable de la nouvelle maladie à manifestations respiratoires mortelles, la covid-19, attire une attention mondiale pour concevoir des procédés de protection. Un grand nombre de décès de l'ordre de 6 261 804 jusqu'au 5 Mai 2022 et des centaines de millions de personnes qui ont attrapé le virus sont enregistrés partout dans le monde et la propagation est encore active [5]. À cause du taux de contamination très élevé du virus, les lieux publics sont devenus très dangereux à la suite de la contamination de tout type de surface ; métallique,

plastique, bois, aliment, etc. A l'égard de la transmission rapide de virus par contact avec les surfaces ou les objets, l'organisation mondiale de la santé (OMS) l'a qualifié d'une pandémie internationale. Par un simple touché de surface contaminée, le virus se transmet à l'individu sain qui lui-même devient un véhicule de virus, c'est l'une des raisons qui a invité l'organisation mondiale de santé à annoncer que c'est une pandémie et qu'il faut la combattre.

La conséquence sur l'économie mondiale est catastrophique, en effet ceci a causé une paralysie totale du monde entier qui pourrait se poursuivre encore pour plusieurs mois. Un état de confinement global et des centaines de milliers de cas en quarantaine pour lutter contre la transmission de virus. Ceci n'est pas la solution finale pour lutter contre le virus mais en plus de ça, toute surface doit être désinfectée immédiatement pour qu'elle ne soit pas un médiateur de propagation, ce qui a engendré une utilisation excessive des produits de nettoyage et de désinfection pour maintenir la stérilisation continue de surface. Une main-d'œuvre, qui travaille en continu pour stériliser les espaces publics des services essentiels, est hautement mobilisée et travaille sous risque d'attraper la maladie.

Ainsi, la fabrication d'une surface antibactérienne pour une longue période est une solution adéquate qui minimise en premier lieu la propagation des agents pathogènes et diminue, par conséquent, les risques dans les espaces publics ou à usage multiples. D'autre part, avoir une surface contenant dans sa conception un agent antibactérien et antiviral, diminue l'utilisation périodique des désinfectants et les produits de nettoyage avec réduction du personnel d'intervention *in-situ* [6]. L'approche principale de développement de ce type de surface se repose sur la non-mouillabilité comme une propriété principale qui sert à limiter le dépôt des germes

transporté en milieu aqueux. Une fois, une bactérie ou un virus réussit à se coller sur la surface, un agent limitant la croissance des agents pathogènes sera activé.

Avant d'entamer l'état de l'art de la conception de ces matériaux et les travaux réalisés au cours de cette thèse, une étude bibliographique a été réalisée présentant l'état de connaissance sur les bactéries, les maladies infectieuses, la contamination des surfaces, la formation des biofilms et les facteurs influençant l'adhésion bactérienne. Nous avons également décrit les approches de développement des surfaces antibactériennes. Ainsi que l'approche hybride à base de revêtement non-mouillable contenant un agent bactéricide.

1.2. Objectifs

Dans cette perspective, la présente étude a pour objectif de développer une surface non-mouillable ayant des propriétés antibactériennes. Notre idée est d'effectuer une intercalation d'une huile essentielle comme agent bactéricide pour avoir une surface adéquate qui réagit rapidement lors de l'infection, et assure la neutralisation des agents pathogènes. On propose en un premier volet de développer une surface ayant une propriété superhydrophobe comme première barrière pour éviter le dépôt de la microgoutte porteuse des microorganismes pathogènes. La réalisation de cette surface se base sur la propriété autonettoyante des surfaces superhydrophobes qui permettra un détachement plus facile des bactéries adhérees.

Dans un deuxième volet, on tente à accorder aux surfaces un pouvoir antibactérien. Cette surface réagit pour neutraliser ou limiter la croissance d'un agent pathogène. Pour cela, nous proposons l'utilisation d'huile essentielle comme agent à activité antibactérienne dans la formulation du revêtement.

Ceci se renvoie à réaliser des sous-objectifs qui peuvent être résumés comme suit :

- Création de la texture optimale sur les substrats d'aluminium prise comme prototypes d'étude
- Évaluation du pouvoir antibactérien des composantes de surfaces en vrac. Les composantes de surfaces sont le trichloro (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane (PF) et l'huile essentielle qui fonctionne comme agent antibactérien
- Évaluation des propriétés de mouillabilités et d'autonettoyage des surfaces.
- Caractérisation physico-chimique des surfaces développées
- Évaluation les propriétés antimicrobiennes des surfaces développées
- Réplication de la texture obtenue sur le (Polydimethylsiloxane) PDMS
- Développer des surfaces permettant la diffusion de l'agent antibactérien

1.3. Originalité

La protection contre la contamination bactérienne et virale des surfaces est un enjeu principal dans le maintien de la sécurité biologique de l'environnement humain et dans la conservation des espaces collectifs sains et sécuritaires.

La réussite de notre projet va permettre d'approuver l'efficacité de ce type de surface et rassurer les individus contre les risques de contamination bactérienne. Il est à noter que les surfaces développées dans notre projet présentent des originalités selon plusieurs niveaux :

- Le prépolymère hydrophobe, le trichloro (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane de formule brute $C_8H_4Cl_3F_{13}Si$ (PF) donne la possibilité d'exploitation des atomes de fluor comme un agent antibactérien en plus de leur aspect hydrophobe.

- L'utilisation d'huile essentielle d'eucalyptus (ECA) dans la maquette de la surface est un facteur assez puissant du point de vue activité antibactérienne et présente une nouveauté, puisque les huiles essentielles n'ont jamais été mentionnées dans le développement des surfaces antibactériennes. D'un point de vue biologique, les huiles essentielles sont des agents antibactériens très efficaces et aucune résistance des bactéries n'a été enregistrée vis-à-vis de ces produits.

L'originalité de la surface développée à base de substrat d'aluminium est spécifiquement due à la propriété antibactérienne reliée directement à la superhydrophobicité seule. Ce type de surface sera élaboré par des revêtements déposés par un simple dépôt de couche mince. La formulation contenant le PF et ECA exerce un triple effet à savoir établir la propriété superhydrophobe par le PF seul et maintenir un effet antibactérien par PF aussi et ECA.

Par ailleurs, le Poly(dimethylsiloxane) de formule brute $(C_2H_6OSi)_n$ (PDMS) qui est un polymère thermodurcissable présente deux originalités majeures dans le développement de surfaces antibactériennes de la manière dont sera utilisé dans cette étude :

1- Le PDMS servira pour la réplique de la micro-nanostructure élaborée sur les substrats d'aluminium ce qui facilite le développement de la barrière de superhydrophobicité pour établir la protection de la surface contre l'invasion bactérienne.

2- Le PDMS donnera la possibilité de faire des dopages par l'huile essentielle, ce qui est une nouveauté puisqu'il donne la possibilité d'amplifier l'effet antibactérien des surfaces et assurer une diffusion contrôlée des agents antibactériens.

1.4. Méthodologie

La conception des surfaces proposées est basée sur l'intercalation d'un agent bactéricide qui est l'huile essentielle dans une surface micro-nanostructure. Le processus de la réalisation est décrit à la **figure 1**.

Deux approches méthodologiques ont été adaptées : *l'approche A*, consistant à développer des surfaces antibactériennes qui luttent contre la première contamination des surfaces par les bactéries transportées par l'eau. Les surfaces seront développées sur des substrats d'aluminium. En une première étape, les substrats seront traités par l'acide hydrochloridrique pour la création de la micronanotexture. Ensuite un revêtement contenant le trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane (PF) et l'huile essentielle sera déposé et servira comme un agent antibactérien. L'évaluation du pouvoir antibactérien sera réalisée en tenant compte du pouvoir de la micronanotexture nue à accueillir les bactéries et ceci est pris à chaque fois comme un témoin négatif des expériences. *L'approche A*, consiste en effet à développer des surfaces superhydrophobes qui actionnent à la fois la barrière superhydrophobe avec la formulation antibactérienne du fluoroalkyl silane et l'huile essentielle. *L'approche B* consiste à exploiter le PDMS comme une matrice efficace pour retenir plus d'huile essentielle et qui entre en action lorsque la bactérie entre en contact direct avec la surface. D'autre part, le PDMS qui est un polymère thermodurcissable donnera plus de possibilité à faire la réplique des textures adéquates pour la superhydrophobicité. Par ailleurs, les surfaces à base de PDMS auront la possibilité de retenir l'agent antibactérien lors de la réticulation en gardant leurs groupements hydrophobes qui aboutiront à des surfaces superhydrophobes. Cette approche donnera la possibilité de piéger l'huile essentielle à l'intérieur de la matrice PDMS et la création de la

superhydrophobicité, ce qui restaure la première défense contre l'attaque bactérienne. Une fois la barrière de superhydrophobicité est franchie, ces surfaces continuent à agir grâce à la présence de l'agent antibactérien en assurant une durée de vie antibactérienne assez prolongée.

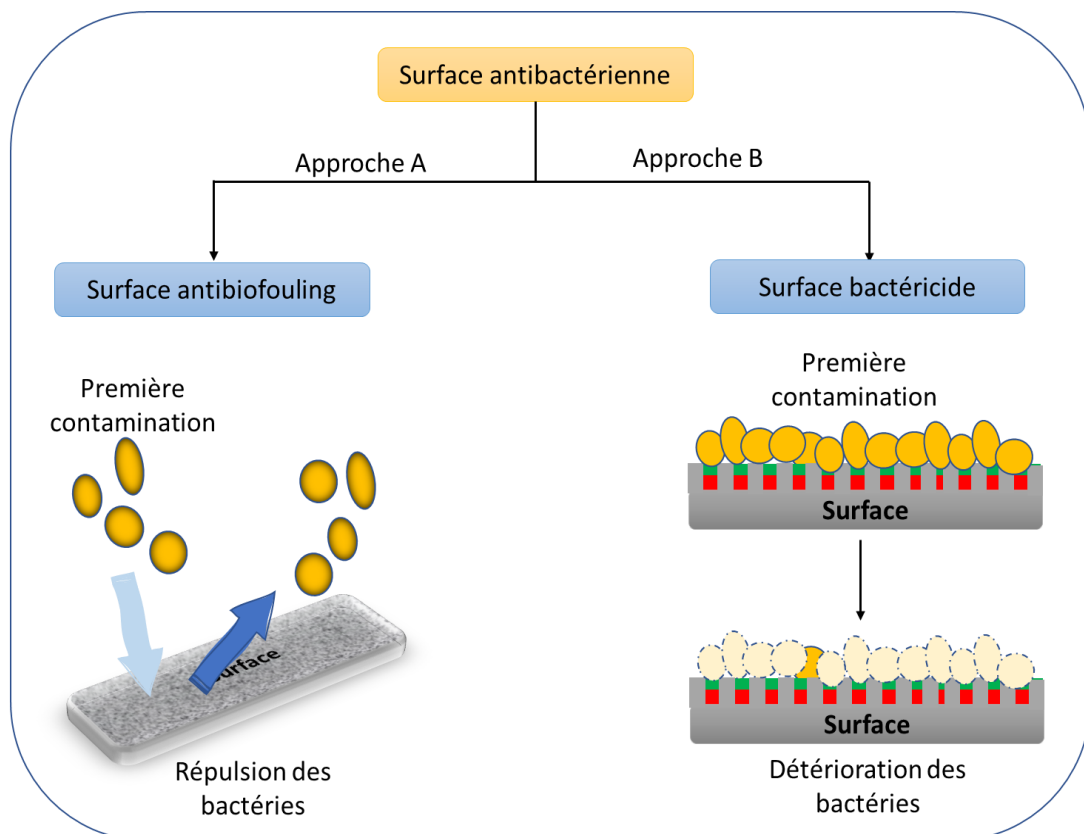


Figure 1 : Différentes approches suivies pour le développement des surfaces antibactériennes non-mouillables

1.5. Structure de la thèse

Ce manuscrit est composé de six chapitres : Le premier chapitre est consacré à l'introduction générale qui révèle l'originalité de ce travail. Dans ce chapitre nous avons décrit la problématique évoquée dans cette thèse. Nous avons défini les objectifs à atteindre ainsi qu'une brève description de la méthodologie suivie. L'introduction révèle aussi l'originalité de ce travail ainsi que la structure de la thèse.

Le deuxième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique portant sur les surfaces superhydrophobes antibactériennes et les méthodes d'élaboration de surfaces antibactériennes.

Le troisième chapitre a été consacré pour la description des méthodes de développement des surfaces superhydrophobes antibactériennes sur des substrats d'aluminium et des surfaces à base de PDMS. D'autre part, le chapitre décrit les procédures expérimentales de réalisation des analyses physico-chimiques de caractérisation des surfaces développées. Les tests antimicrobiens sont aussi détaillés dans ce chapitre.

Le chapitre quatre comporte une étude relative au choix des concentrations d'acide HCl en fonction du temps de traitement (des surfaces d'aluminium par l'acide HCl) et leurs effets sur les angles de contact. D'autre part, les surfaces revêtues par une formulation réalisée entre l'huile d'eucalyptus et le fluoroalkyl silane ont été mené à des caractérisations physico-chimique et microbiologique qui révèlent à la fin l'aspect non-mouillable et antibactérien des surfaces. La conception des surfaces dans ce chapitre fonctionne selon l'approche A suppose que la contamination bactérienne des surfaces vient des bactéries transportées par l'eau.

Le cinquième chapitre résume la contribution du polymère thermodurcissable (le PDMS) à être une matrice hôte pour la séquestration de l'huile essentielle. Ce chapitre s'inscrit dans l'approche B proposée qui stipule que la barrière de superhydrophobicité est franchie et que la surface doit entrer en action de neutralisation des bactéries en contact direct. Le choix de PDMS est dû à sa capacité d'encaisser l'huile essentielle a donné à la surface une capacité antibactérienne double vu qu'elle

aboutit à une surface qui demeure fonctionnelle contre l'attaque bactérienne même si la surface n'est plus superhydrophobe.

Le chapitre numéro six constitue la conclusion de cette étude et tire à la fin des modalités d'action des surfaces non-mouillables antibactériennes développées. Des perspectives ont aussi été ajoutées et pourraient aboutir à mieux comprendre les enjeux des surfaces antibactériennes pour la réussite de ce type de surface.

Deux annexes ont été ajoutées pour mettre en relief d'autres essais pour la réalisation des surfaces antibactériennes. La première annexe traite le développement de surfaces de PDMS contenant l'huile essentielle de romarin encapsulée. En effet, vu la haute volatilité des huiles essentielles nous avons essayé des encapsulations de l'huile pour donner un temps de vie assez élevé des surfaces antibactériennes.

La deuxième annexe montre un essai de réalisation des surfaces de PDMS fonctionnant en mode de diffusion de l'huile essentielle en se basant sur la propriété de glissement de ce type de surface. Des essais d'évaluation des activités antibactériennes ont été réalisés et dégagent des défis majeurs pour en réussir ces surfaces.

CHAPITRE 2 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Introduction

Dans la partie bibliographique de ce travail, nous allons présenter en premier lieu un aperçu général sur les bactéries et la contamination des surfaces, les risques environnementaux liés aux bactéries. En second lieu, une partie de synthèse bibliographique sera consacrée pour dévoiler les différents types d'approches de contaminations bactériennes ainsi que les surfaces antibactériennes développées à cet égard.

Par la suite, une partie sera consacrée aux méthodes d'élaboration de surfaces antibactériennes en utilisant une approche hybride à base de revêtement non-mouillable contenant un agent bactéricide. Nous finissons ce chapitre avec une brève description des divers procédés de traitement de surface pour la création de la texture clef pour l'élaboration des surfaces superhydrophobes.

2.2. Spécificité des bactéries et risques biologiques

2.2.1 Généralité sur les bactéries

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires procaryotes qui mesurent entre 0,5 et 10-15 μm [7]. Les cellules bactériennes peuvent être assimilées à une bicouche de lipides qui limitent les substances cytoplasmiques et les organites avec un échange très sophistiqué avec l'environnement extérieur. Cette microstructure biologique a des processus chimiques programmés pour gérer l'environnement intérieur et extérieur [8] en détectant les paramètres physico-chimiques et en échangeant des substances et des métabolites pour la respiration, la nutrition,

l'excrétion et la multiplication. Cette entité se développe lorsque les conditions sont favorables et prend des formes de dissémination lorsque les conditions deviennent défavorables [9]. La bactérie n'est pas un mélange de protéines, de saccharides et de lipides associés au hasard, c'est plutôt une structure unitaire de vie, sophistiquée, contenant différents organites, chacune assure une fonction. La **figure 2a** résume la structure typique d'une cellule bactérienne. Ces organismes procaryotes généralement ne possèdent pas de noyau et l'ADN chromosomique circulaire se trouve directement dans le cytoplasme [10]. Les cellules bactériennes sont entourées d'une membrane plasmique doublée par une paroi.

La classification des bactéries se base principalement sur la structure de membrane et repose sur la juxtaposition des armatures membranaires pour protéger la cellule. Ce renforcement de structure donne la capacité de résistance des bactéries envers les conditions extrêmes et même leurs comportements vis-à-vis de certains antibiotiques. Les bactéries peuvent être divisées en deux principales classes. Les bactéries à Gram positif et à Gram négatif, faisant référence à la capacité des bactéries à retenir la coloration de Gram, ce qui donne plus de renseignements sur la structuration de la membrane.

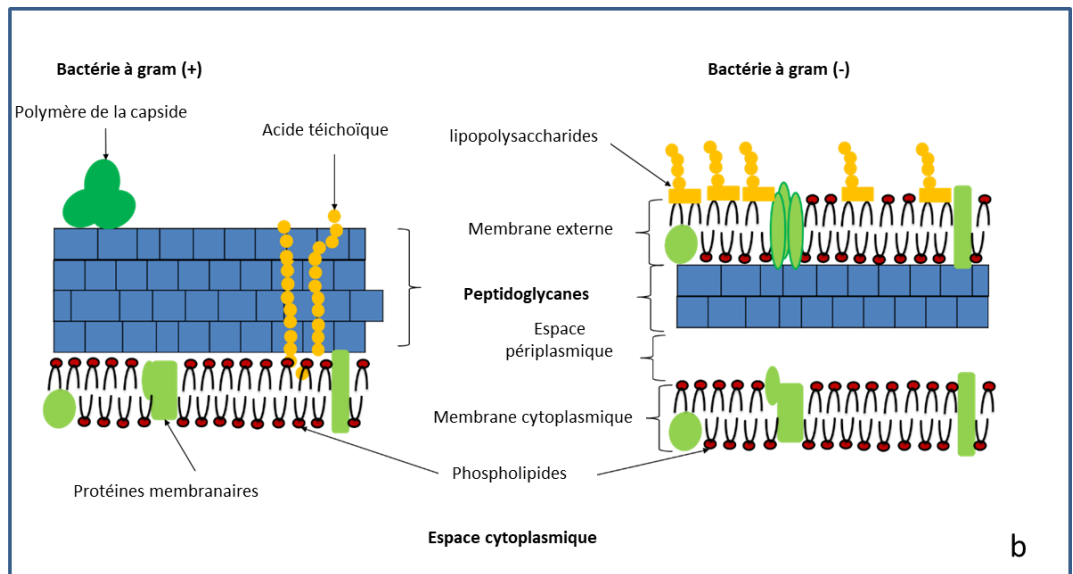
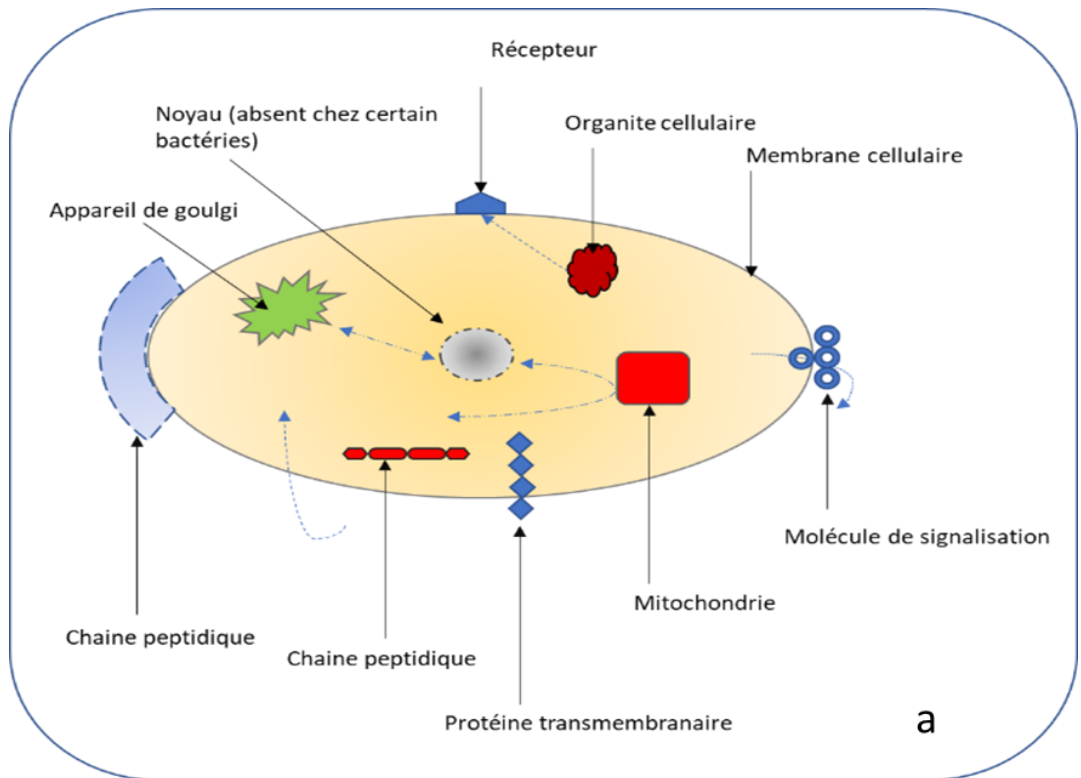


Figure 2 : Schéma générale de la structure bactérienne ; a) : Structure typique d'une cellule bactérienne ; b) : Structure simplifiée de la membrane bactérienne.

[11]

L'analyse des parois cellulaires Gram-positives et Gram-négatives montre que les parois cellulaires à Gram positif ne contiennent qu'une seule membrane plasmique

lipidique et une épaisse couche de peptidoglycanes liée aux acides téichoïques et lipotéichoïques, tandis que les bactéries à Gram négatif ont une membrane cellulaire interne et externe et seulement une fine couche de peptidoglycane dans l'espace périplasmique entre l'espace interne et la membrane externe. Il y a une couche de lipopolysaccharide tapissant la membrane externe des bactéries à Gram négatif. La **figure 2b** résume la structure de la membrane des deux types de bactéries. D'autre part, Chaque espèce possède de propres caractéristiques métaboliques et morphologiques : Les *cocci* par exemple sont courts et sphériques comme *Staphylococcus aureus*, les bacilles sont en forme de bâtonnet, d'autres peuvent être incurvés ou spiralés du genre tréponème [12].

2.2.2. Croissance bactérienne et mode de vie

La connaissance des modes de vie des bactéries et leurs cinétiques de croissance donne une faveur pour en savoir la manière adéquate pour la lutte contre les espèces pathogènes qui peuvent coloniser une surface ou même pour garder les surfaces sans aucune impureté biologique. L'état des bactéries est fortement dépendant des conditions environnementales ; elles peuvent être en état végétatif, durant lequel la bactérie peut se multiplier, ou à l'état de repos qui est caractérisé par un minimum d'échanges avec le milieu extérieur assurant la survie bactérienne, sans multiplication [13]. La croissance bactérienne peut se traduire par la multiplication des cellules [14]. La multiplication des bactéries se fait par la division d'une cellule mère, avec partage équivalent du matériel génétique [15]. Comme résultats de cette division il y aura deux cellules filles identiques à la cellule mère. Le temps de cette division varie selon les espèces bactériennes et peut être aux alentours de 30 min chez *E. coli*. Au cours de sa

croissance, la bactérie a besoin des nutriments qui viennent des milieux de culture ou de milieu environnant [16]. Brièvement la croissance bactérienne peut être suivi par l'évolution du nombre de cellules en fonction du temps et la courbe de croissance des bactéries obtenue est constituée par cinq phases ; une phase de latence, une phase exponentielle de croissance, une phase de début de la phase stationnaire, une phase de stationnaire, et une phase de déclin (**Figure 3**).

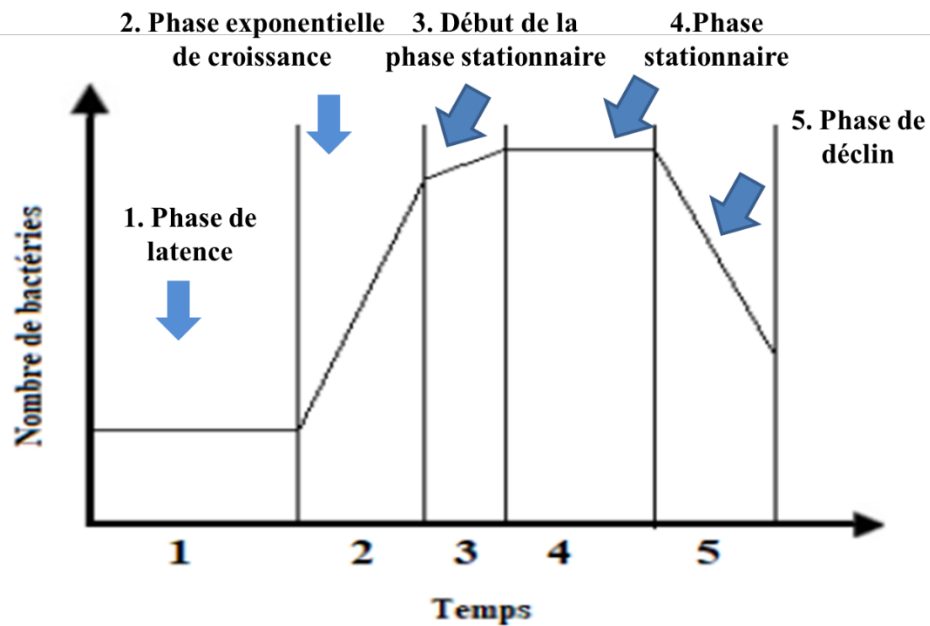


Figure 3 : Courbe typique de croissance bactérienne et explication des différentes phases [17]

Note figure 3: 1. C'est le temps nécessaire à la bactérie pour s'adapter au nouveau substrat; 2. Le taux de croissance atteint son maximum; 3. La vitesse de croissance diminue; 4. Le taux de croissance devient nul et 5. Les ressources nutritives sont épuisées, les métabolites toxiques ainsi, le taux de croissance est négatif

2.2.3. Stratégies d'adhérence bactérienne à la surface

Pour développer une surface adéquate pour éviter la colonisation et/ou l'adhérence des bactéries en utilisant la propriété superhydrophobe, il y a quelques paramètres à considérer afin d'exploiter les mêmes phénomènes d'étalement de la gouttelette d'eau sur la surface. En effet, les bactéries réagissent avec la surface grâce à différentes molécules de surface, et la cellule peut réagir intelligemment avec son environnement. Les bactéries utilisent plusieurs mécanismes pour coloniser tout type de surface en utilisant des molécules adéquates telles que l'adhésine [18], le récepteur-ligand, le mucus, le pili [19], les lectines [20], les peptides associés au biofilm [21], les lipopolysaccharides, le glycane [22]. Ces molécules sont des stratégies spécialisées pour l'adhésion des bactéries même à une surface dynamique et résistante, par exemple dans les interactions cellule-cellule, les cellules-solides, l'adhésion cellule-mucus ou même cellule-liquides. Par exemple, pour adhérer à une surface muqueuse, *Vibrio cholerae* élabore des appendices filamenteux adhésifs (pili) à partir des membranes et colonise la surface interne de l'intestin [23]. La dimension miniaturisée des cellules bactériennes conduit à leur adhésion sur les surfaces micro-structurées et l'utilisation des molécules membranaires assure leurs attachements même des surfaces nanométriques [24]. Ainsi, les bactéries ne peuvent pas être assimilées comme une gouttelette d'eau et l'analogie du phénomène d'hydrophobie de la surface vis-à-vis de l'eau ne semble pas être étendu aux cellules bactériennes pour cela il a fallu tenir en compte ces spécificités bactériennes pour réussir la réalisation des surfaces antibactériennes. Finalement, il s'en sort que toutes les surfaces sont sujettes à l'adhésion bactérienne surtout lorsque la surface est structurée à une échelle micro-

nanométrique qui est la structure exacte qui permet la définition des surfaces superhydrophobes.

2.2.4. Risques biologiques reliés aux bactéries

Écarter les bactéries des surfaces ou les neutralisés est essentiellement relié à un risque biologique qui menace la vie quotidienne des individus, ce risque est dû au pouvoir des espèces pathogènes qui ont le pouvoir de s'attaquer aux humains. Parmi le pouvoir de ces espèces bactériennes pathogènes, c'est l'adhérence des cellules à l'échelle étendue sur une surface qui définit la formation de biofilm. La capacité des bactéries à se fixer et à former des biofilms sur les surfaces abiotiques est une préoccupation majeure des industries fournissant un environnement approprié pour garantir une production meilleure. En fait, les biofilms améliorent la capacité des bactéries à survivre aux stress abiotiques ce qui cause des problèmes difficiles dans plusieurs secteurs tels que les industries alimentaires, les installations médicales et systèmes d'eau [25]. En se basant sur la littérature, il existe en fait plusieurs secteurs touchés par la formation de biofilm (**Figure 4**) : biofilms et environnements alimentaires, biofilms et environnements médicaux, et biofilms et autres environnements [26].

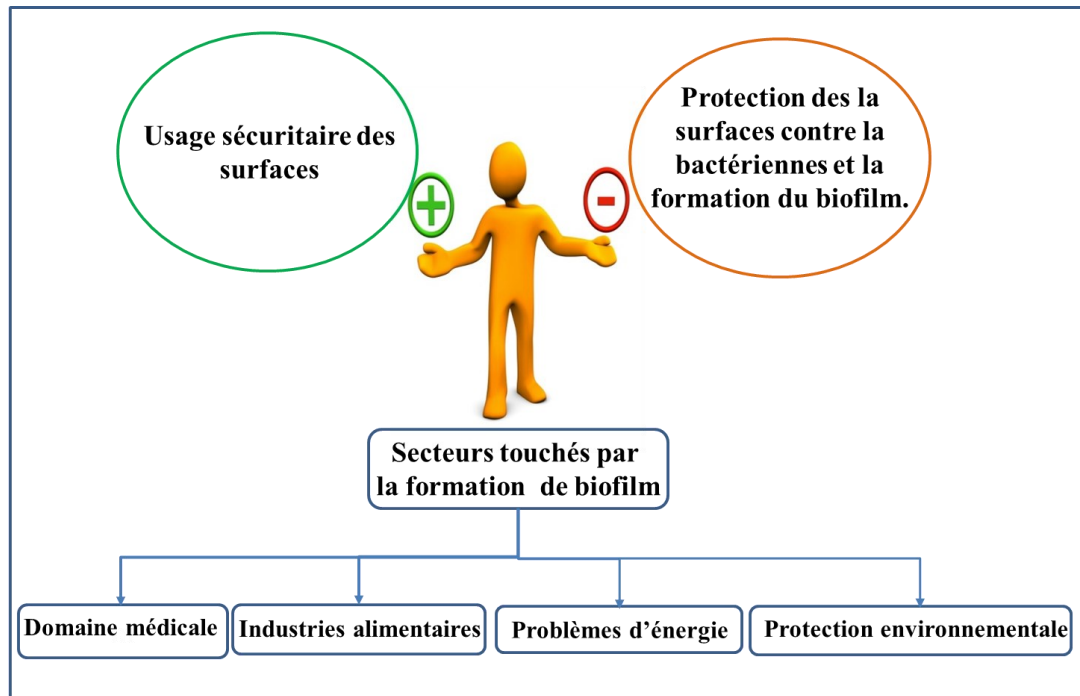


Figure 4 : Secteurs touchés par la formation des biofilms

Les biofilms sont définis comme des écosystèmes complexes et dynamiques, ils se composent de microorganismes vivants et morts. Ces micro-organismes adhèrent les uns aux autres et à la surface réceptrice [27]. La surface réceptrice peut être de type biologique, telle que les cellules de la muqueuse intestinale, de type minéral et végétal, de type animale, industriel, médical ou non biologique, comme les équipements de l'industrie agro-alimentaire [15]. Au sein d'un biofilm, les bactéries sont capables d'effectuer des activités collectives, coordonnées par les interactions et la communication entre elles. Ces différentes interactions jouent un rôle important dans la formation du biofilm ainsi que dans la résistance cellulaire à divers paramètres environnementaux. D'autre part, le biofilm aide dans la reconnaissance des surfaces abiotiques et favorise l'adhésion [23]. La formation du biofilm se déroule en plusieurs étapes ; adhésion, croissance de surface, maturation puis dispersion (**Figure 5**) [28].

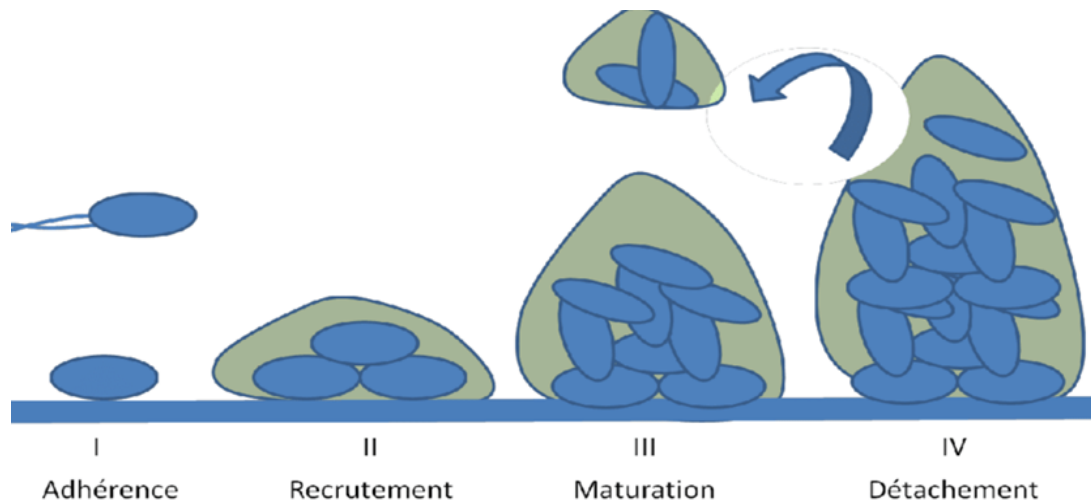


Figure 5 : Exemple représentant les étapes de la formation d'un biofilm bactérien [29]

Les biofilms posent des problèmes techniques et sanitaires dans de nombreux domaines industriels et médicaux. D'où la nécessité de comprendre comment ces structures se forment [21]. Bien que l'adhésion des bactéries aux surfaces solides soit la première étape de la formation des biofilms, c'est l'étape cruciale pour empêcher l'ancrage sur la surface. En effet, lorsque les conditions environnementales sont favorables, les bactéries fixées sur les surfaces s'organisent en communautés structurées et enrobées dans une matrice de polymères. Ces formes de vie sont appelées biofilms [30]. Lorsque le matériau est placé dans un environnement humide et non stérile, la surface peut être contaminée par des composés organiques ou inorganiques pendant un temps relativement court formant une couche nutritive. Les micro-organismes qui entrent en contact avec cette surface vont alors adhérer à cette couche déjà formée [16]. Cette étape pourrait entrer dans la définition d'une stratégie adéquate de lutte contre la contamination de la surface qui se base sur l'empêchement de l'adhérence primaire de la couche d'impureté de surface ainsi que les premières étapes

d'adhérence des cellules bactériennes. Une fois déposés, les micro-organismes adhérents se multiplient et forment une première colonie de microorganismes. Dans un état d'adaptation avec la surface, les microorganismes produisent des polymères, principalement composés de polysaccharides et de protéines. Ces substances deviendront les composants de base de la matrice protectrice du biofilm et l'adhésion devient irréversible et son détachement est plus difficile. L'étape suivante concerne le développement et la maturation du biofilm, qui augmente jusqu'à devenir macroscopique. La dernière étape est la dispersion ou dissémination des bactéries aux alentours de la surface contaminée. En effet, sous l'influence du vieillissement des biofilms ou de certains stress, des microorganismes peuvent se détacher des biofilms et coloniser d'autres surfaces [31].

2.2.5. Substances et produits antibactériennes

Pour lutter contre la contamination, des stratégies naturelles ont été développées et utilisées pour limiter les associations de bactéries et diminuer leur virulence. Les substances antibactériennes sont des entités moléculaires agissant sur plusieurs niveaux du métabolisme bactérien pour bloquer la croissance. Le **tableau 1** résume le mode d'action de certains antibiotiques.

Tableau 1 : Exemples des familles d'antibiotique et leurs modes d'actions [32]

<i>Antibiotiques</i>	<i>Action Principale</i>
<i>Lactames</i>	Bloque la synthèse des peptidoglycanes
<i>Sulfonamides</i>	Bloque le métabolisme des folates
<i>Aminoglycosides</i>	Inhibe la synthèse des protéines
<i>Chloramphénicol</i>	Inhibe l'activité de ribosome peptidyl-transférase
<i>Tétracyclines</i>	Inhibe la division cellulaire
<i>Glycopeptides</i>	Inhibe la synthèse de la capside bactérienne
<i>Ansamycins</i>	Inhibe la polymérase d'ARN
<i>Lipopeptides</i>	Réagit avec les fonctions membranaires

D'autres produits et substances ont été caractérisés par leurs pouvoirs bactéricides. Les nanoparticules (NPs) sont parmi les composants les plus utilisés et associés aux surfaces antibactériennes, le mode d'action des nanoparticules est encore peu développé et peut être lié à la diffusion d'ions métalliques dans la cellule [33] ou par contact direct entre les particules et le microorganisme [34]. Le **tableau 2** résume certaines particularités des nanoparticules et leur mode d'action.

Tableau 2 : Exemples des nanoparticules ayant des activités antibactériennes

<i>Nanoparticules</i>	<i>Particularité</i>	<i>Références</i>
<i>Ag-NPs</i>	Réagit contre les Gram- positive et Gram-négative Agit par diffusion des ions Ag ⁺	[35]
<i>Au-NPs</i>	Action Intra-cellulaire contre <i>Corynebacterium pseudo-</i> <i>tuberculosis</i>	[36]
<i>Cu-NPs</i>	Production des ROS, induit la peroxydation lipidique, oxydation des protéines et dégradation de l'ADN chez <i>E. coli</i>	[37]
<i>ZnO-NPs</i>	Production des ROS	[38]

Les huiles essentielles sont des extraits naturels des différentes organes des plantes aromatiques [39], très riche en terpènes et terpénoïdes [40]. Ils sont caractérisés par leur faible miscibilité dans l'eau. La résistance des bactéries vis-à-vis des huiles essentielles n'a jamais été signalée [41] comme c'était le cas presque pour tous les antibiotiques conventionnels (**tableau 3**). Le mode d'action des huiles essentielles est généralement dû au blocage de la croissance bactérienne dans les milieux huileux d'une part, et à la présence de substances volatiles et des molécules actifs qui agissent sur les différents processus énergétiques de la cellule d'autre part [42]. Ces agents brièvement cités dans le tableau 3, peuvent inhiber la croissance, neutraliser ou éliminer totalement les bactéries. La surface antibactérienne pourrait contenir l'un de ces produits qui peut être couplé à d'autres barrières comme la superhydrophobicité et éviteront en

conséquence l'adhérence des bactéries. Par cette combinaison, ces deux stratégies pourraient fonctionner en synergie pour minimiser le dépôt primaire de bactéries méditées à la surface par l'eau, et si cette barrière est franchie et quelques cellules bactériennes sont déposées., La deuxième stratégie avec un agent antibactérien fonctionne pour inhiber la croissance de bactéries et minimise ainsi, le risque biologique.

Tableau 3 : Exemple des huiles essentielles vérifiées par leur activité antibactérienne

<i>Origine de l'huile essentielle</i>	<i>Microorganismes</i>	<i>Références</i>
<i>Feuilles d'Eucalyptus globulus</i>	<i>E. coli et Staphylococcus aureus</i>	[43]
<i>Cymbopogon citratus</i>	<i>Escherichia coli</i> <i>Salmonella typhimurium</i> <i>Staphylococcus aureus</i>	[44]
<i>Cuminum cyminum</i>	<i>Bacillus cereus</i> <i>Bacillus subtilis</i>	[45]
<i>Pépins de Piper nigrum</i>	<i>Staphylococcus aureus,</i>	[46]
<i>Plante entière de Melaleuca alternifolia</i>	<i>Escherichia coli et</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	
<i>Copaifera officinalis</i>		
<i>Syzygium aromaticum</i>		

Parmi les rares formulations qui impliquent les huiles essentielles dans les surfaces c'est celle développée par Harisson et al., (2021) qui consiste au développement d'un nanorevêtement hybride à base de thé-cinnamaldéhyde avec un

sel métallique tel que les sulfates de cuivre pentahydraté ou du nitrate d'argent. La formulation été étalée sur une surface selon le mode des surfaces biocides présentant une efficacité antibactérienne contre *Escherichia coli* à et *Staphylococcus aureus* avec un pouvoir de désinfection de la surface contre le SARS-CoV-2. Le principe actif a été dû aux nanoparticules d'argent et de cuivre ainsi formés du mélange avec le cinnamaldéhyde et non prouvé pour l'huile essentielle séparément [47]. Les huiles essentielles malgré leurs pertinences elles n'ont pas été utilisées dans le développement des surfaces antibactériennes comme composantes intégrées dans la conception des surfaces. Seulement les huiles essentielles ont été prouvées pour leurs activités antivirales, antibactériennes et antifongiques [48].

2.3. Ingénierie de surfaces antibactériennes

2.3.1 Les facteurs influençant l'adhésion bactérienne sur la surface

L'adhésion bactérienne est un processus très compliqué qui est affecté par de nombreux facteurs. Par exemple, la nature chimique et physique de la surface du matériau cible en plus les facteurs dans le milieu de suspension bactérienne, tels que la présence des nutriments comme les glucides, protéines, ou même les substances bactéricides sont susceptibles de favoriser l'adhésion [49]. D'autre part, l'hydrophobicité de la cellule bactérienne joue un rôle dans le processus d'adhésion sur une surface. En général, les bactéries hydrophobes préfèrent les surfaces hydrophobes et les bactéries hydrophiles, les surfaces hydrophiles [50]. Plusieurs autres facteurs influencent l'adhésion bactérienne y compris les facteurs liés à la surface cellulaire de la bactérie, telles que l'hydrophobicité, la flagellation et la motilité. L'adhésion est tributaire aussi de la nature chimique du matériau, sa géométrie, et la rugosité de la

surface. Achinas et al., en 2019 ont confirmé que les propriétés de surface, telles que l'hydrophobicité, les facteurs environnementaux, comme la température, le pH, la disponibilité des nutriments et les conditions hydrodynamiques contribuent aussi à l'adhésion [51].

Grivet et coll. (2000) ont étudié l'adhésion de quatre souches du genre *Streptococcus* (*S. mitis*, *S. mutans*, *S. oralis* et *S. sanguinis*) sur des alliages dentaires hydrophobes. Les résultats ont montré que l'hydrophobicité a fortement influencé le taux d'adhésion où la souche la plus hydrophile. *S. mitis* a présenté le plus faible taux d'adhésion. Ainsi leur étude a montré que l'adhésion de la bactérie sur à un matériau peut être influencée par la charge de la surface bactérienne. Ce qui amène à dire en conclusion que la charge des bactéries varie en fonction des espèces et le pH du milieu et qu'une bactérie ayant une charge élevée, elle est hydrophile. La phase de croissance des bactéries est également un facteur qui peut influencer l'adhésion bactérienne sur une surface [52].

L'influence de la phase de croissance sur l'adhésion d'*E. coli* sur une surface en quartz a été étudiée par Walker et coll. (2005). Ceci montre que la cinétique d'adhésion des bactéries, dans des conditions d'écoulement en utilisant un système de dépôt à point de stagnation radial, est plus élevée pendant les phases de croissance mi-exponentielle et stationnaire. Ce comportement est attribué au degré élevé d'hétérogénéité de charge locale sur les membranes des cellules en phase stationnaire, ce qui entraîne une diminution de la répulsion électrostatique entre les cellules et la surface de quartz. Les cellules à phase exponentielle moyenne, en revanche, ont une distribution de charge plus uniforme sur la membrane externe, ce qui entraîne une plus grande répulsion électrostatique et, par la suite, une adhérence faible. Les résultats

prouvent que les macromolécules responsables de ce phénomène sont des protéines liées à la membrane externe et les groupes fonctionnels associés aux lipopolysaccharides [53].

Alotaibi and Bukhar (2021), ont observé la formation de biofilm à partir de la fixation initiale des cellules bactériennes sur le substrat, les changements physiologiques au sein du microbe, la multiplication des cellules adhérentes pour former des colonies, et enfin la maturation du biofilm. Ils ont mis en évidence que les bactéries ont la capacité de se développer à la fois sous forme libre ou sous forme de biofilms attachés à diverses surfaces. Les biofilms semblent jouer un rôle essentiel dans la survie bactérienne dans des conditions naturelles et difficiles ainsi que la protection des cellules bactériennes contre les agents antimicrobiens et les composés toxiques. Les biofilms bactériens peuvent se former sur toutes sortes de surfaces, y compris le verre, le plastique, le bois, le métal, la terre particules, matériaux d'implants médicaux, tissus et produits alimentaires [54].

Dans le cas de surfaces en textiles, Hemmatian et coll. (2021) ont étudié les propriétés textiles, en tenant compte de la mouillabilité, la porosité, le volume total des pores et la taille des pores en association avec adhésion bactérienne. Deux bactéries model ont été utilisées pour analyser la tendance à l'adhérence: *Escherichia coli* (gram négatif) en forme de bâtonnet et *Staphylococcus aureus* (gram positif) de forme sphérique. Des surfaces électro-filées à base de polystyrène et de poly (acide lactique) ont été utilisées comme substrats, avec une modification de mouillabilité par le procédé plasma (en utilisant soit d'O₂ soit du C₄F₈). Les résultats ont montré que la mouillabilité du substrat influence principalement l'adhésion cellulaire, dont la surface hydrophile a entraîné une adhérence considérablement plus élevée. Le volume et la taille des pores,

plutôt que la porosité elle-même, étaient également des facteurs importants affectant l'adhérence et la rétention des bactéries. De plus, la distribution spatiale compactée des fibres a limité l'intrusion cellulaire dans les pores ce qui a réduit la quantité totale des bactéries adhérentes. Ainsi, les textiles superhydrophobes avec un volume total de pores réduit et une taille de pores plus petite minimisent l'adhérence [55].

Almaguer-Flores et coll [56] ont examiné l'adhésion de *S. aureus* et *E. coli* sur des surfaces à base de dioxyde de zirconium (ZrO_2) et de dioxyde de titane (TiO_2). Les résultats ont montré que l'adhésion de ces bactéries sur le TiO_2 était plus forte par rapport à celle de ZrO_2 . Ce comportement s'explique par la nature de cette surface qui facilite l'interaction entre la bactérie et la surface. Dans le cas des surfaces organiques, par exemple, Wilson-Nieuwenhuis et coll [57] ont montré dans leur étude sur le polychlorure de vinyle (PVC) que plus la surface est rugueuse plus l'adhésion bactérienne est favorisée. Une surface rugueuse, en effet augmente la surface de contact entre le matériau et les cellules bactériennes.

2.3.2. Les surfaces bactéricides

Comme déjà indiqué, parmi les solutions proposées pour limiter l'adhésion ou la croissance microbienne, l'utilisation des surfaces bactéricides, tel que l'immobilisation des antibiotiques sur les surfaces via des agents de linkage. En effet, l'imprégnation du matériau par des antibiotiques a été la principale stratégie de lutte contre les phénomènes d'infection. Dans ce contexte, Wang et al. [58] ont incorporé dans des particules mésoporeuses de silicium un agent antimicrobien dit Triclosan (5-chloro-2-(2,4 dichlorophenoxy) phénol). Les tests antibactériens ont montré que ces particules de silicium constituent un support efficace pour la libération prolongée

d'agents antimicrobiens. Les particules mésoporeuses élaborées ont une activité inhibitrice maintenue durant 15 jours contre la *Staphylococcus aureus* ; bactérie qui se trouve couramment dans le nez, les passages et les muqueuses des humains ainsi que la peau et qui provoque une variété d'infections et de toxicoses bien connues chez l'homme et se transmet facilement même en touchant une surface contaminée.

Afin d'empêcher la prolifération bactérienne et la formation de biofilms sur les implants, Davidson et coll [59] ont fixé par liaison covalente sur une surface de titane, un antibiotique dit tétracycline. Les résultats ont montré que le matériau élaboré présente une activité inhibitrice contre la bactérie testée (*Escherichia coli*), en empêchant la colonisation de sa surface par les cellules bactériennes. Ainsi, la nouvelle surface formée offre un puissant moyen de protection des implants transcutanée contre l'adhérence des bactéries pathogènes gram-négatifs, et réduit le besoin de remplacement des implants à cause des infections. De plus, le couplage covalent de l'antibiotique tétracycline (TET), et les surfaces en titane (Ti-TET) a pu retarder la colonisation à gram négatif. Malgré l'efficacité de ces méthodes utilisées pour lutter contre la contamination bactérienne, l'efficacité des antibiotiques varie en fonction de l'apparition de phénomènes de résistance. Certaines souches bactériennes sont multi résistantes et constituent ainsi un danger surtout dans les espaces hospitaliers. Il existe également des bactéries persistantes qui peuvent survivre sans se diviser. Ces phénomènes de résistance aux antibiotiques peuvent être évités en développant d'autres types de surfaces antibactériennes en utilisant d'autres types d'agents actifs.

Parmi les solutions proposées pour éviter la résistance aux antibiotiques, le revêtement de surfaces par des métaux ayant des propriétés antibactériennes. En effet, Shi et coll [60] ont développé des matériaux bactéricides par dépôt de nanoparticules

d'argent sur le nylon. L'approche a été utilisée pour fabriquer des matériaux hybrides à base des nanoparticules d'argent-nanofibres de nylon *via* un *one-step electrospinning method* pour s'attaquer aux bactéries. La nouveauté réside dans l'utilisation de solvant d'électro-filage contenant un agent réducteur (des ions Ag^+) et la matrice polymère comme agent stabilisant pour la synthèse *in situ* de nanoparticules d'argent. Le polymère obtenu permet une inhibition de 99,9 % de *E. coli* modèles prises pour les gram-négatifs et de plus de 99.99% de *Bacillus cereus* prises comme modèle des gram-positifs.

D'autres chercheurs ont déposé des particules d'oxyde de cuivre sur du tissu à 90% de polyester et 10% de polyamide pour apporter des propriétés antibactériennes au textile. Le matériau élaboré inhibe 100 % de *Staphylococcus aureus* et 84 % de la pneumonie à *Klebsiella* selon les estimations de la norme ASTM E2149 des tests antimicrobiens [61]. Par ailleurs, Shaheen et coll ont élaboré un matériau par dépôt de nanoparticules d'oxyde de zinc sur du coton. Le tissu élaboré inhibe 94% d'*E. coli* et 92% de *S. aureus* [62].

Malgré le succès des surfaces utilisant les métaux à effet bactéricide pour éviter la résistance aux antibiotiques, certains problèmes limitent l'utilisation de ces surfaces antibactériennes basées sur ces matériaux comme la toxicité de certains des métaux tel que le cuivre, le zinc ou l'argent [63], ainsi le coût élevé de certains métaux comme l'or et le platine [64]. Spontanément, les surfaces des matériaux présentent une défense faible contre l'envahissement microbien [65]. Ainsi, les cellules microbiennes attachées à toute surface artificielle dans un environnement humide peuvent survivre et se proliférer. Alors que le nombre de cellules augmente à la surface, les cellules microbiennes commencent généralement à former un biofilm [66]. De tels biofilms

permettent aux cellules microbiennes de survivre dans des conditions difficiles et les cellules deviennent résistantes à des doses très élevées à la plupart des antibiotiques et corrodent les surfaces métalliques. De plus, de nombreuses toxines excrétées par les biofilms rendent ces derniers pathogènes et l'infection peut arriver à la suite d'un simple contact avec ces surfaces [67]. Dans ce contexte, le revêtement des surfaces par des polymères biocides est apparu comme alternative pour protéger les surfaces.

2.3.3. Le revêtement de surfaces par des polymères biocides

Les polymères biocides sont des polymères ayant des propriétés antibactériennes composés d'unités répétitives biologiquement actives. Plusieurs polymères porteurs de groupements biocides tels que les sels d'ammonium ou de phosphonium se sont généralement des dérivés de polypyridine. Ils représentent une classe de polymères cationiques hétérocycliques contenant des groupes ammonium quaternaire [68]. Li et Shen (2000) ont synthétisé des copolymères de 4-vinylpyridine, de styrène et de di-vinylbenzène, suivis d'une quaternisation d'hydrocarbures halogénés des polymères cationiques. Ce copolymère présente une bonne activité antibactérienne contre *E. coli* avec une faible biocompatibilité aux cellules mammaliennes humaine [69]. En 2011, Siedenbiedel et Tiller ont étudié le contrôle des infections microbiennes en utilisant des polymères antimicrobiens proposés comme nouvelle classe de désinfectants en plein essor, qui peuvent être utilisés comme alternative aux antibiotiques dans certains cas. Les polymères antimicrobiens peuvent être attachés aux surfaces sans perdre leur activité biologique, ce qui permet la conception de surfaces qui tuent les microbes sans libérer de biocides. Le mécanisme d'action des polymères antimicrobiens cationiques fonctionne de manière similaire aux peptides

antimicrobiens par action sur la membrane, tels que la magainine. D'autres polymères agissent par des groupements biocides qui se libèrent suite à l'humidité ou en fonction de pH [70].

En 2016, Chen et al ont étudié le phénomène de l'encrassement bactérien sur les surfaces qui présente un problème majeur dans l'industrie (*Bacterial fouling*). Ils ont décrit des méthodes conventionnelles utilisées afin de prévenir la formation de biofilm. Ces dernières, avaient des faibles effets pour induire l'infection et peuvent même causer des contaminations supplémentaires. Ils ont introduit les polymères biocides comme alternative pour tuer ou inhiber les bactéries et prévenir la formation de biofilm. Les polymères antibiotiques sont efficaces contre bactéries à la fois en solution et sous forme de revêtements, à travers différents mécanismes d'action. Afin d'améliorer leur efficacité, les biocides polymères ont été conçus avec des biocides et des actions antibio-salissures [71].

Kugler et coll ont greffé des chaînes de poly (vinylpyridine) quaternisé (PVP) sur des billes de SiO₂ et les ont mis en présence d'un inoculum de *S. epidermidis* à l'état de croissance exponentielle. Ils ont constaté qu'après 24 h, la réduction bactérienne est de 98% dans le cas de dépôt des cellules sur la surface, alors qu'aucune réduction bactérienne n'a été enregistrée dans le cas d'ajout en milieu liquide. Cela a permis de mettre en évidence le mode d'action par contact pour tuer les bactéries par les billes de SiO₂ chargées positivement suite au greffage du PVP quaternisé. En effet, les cellules bactériennes ont moins de chance de rencontrer les billes à travers les mouvements browniens dans un plus grand volume de solution en mode liquide [72].

Pour conclure, les agents antibactériens actifs par contact désignent les biocides qui désactivent les bactéries tout en restant liés aux surfaces sur lesquelles ils sont

immobilisés et sans libération de molécule biocide. En effet, les tests courants d'activité antimicrobienne ne peuvent pas faire la distinction entre l'activité de contact et les systèmes de libération. Cela arrive si le biocide inclus dans un matériau diffusera à l'extérieur s'il n'est pas lié de manière covalente. Nazi en (2020) a montré que la concentration de polymère est un facteur important pour les polymères biocides en solution pour tuer les bactéries, ainsi que les mécanismes d'action biocides diffèrent en solution et sur la surface. D'autre part, l'activité de ces surfaces dépendait de la masse moléculaire des polymères couvrant la surface. L'hydrophobicité aussi et la charge des chaînes polymériques jouent un rôle clé pour éviter la coagulation de ces polymères ce qui entraîne l'altération de l'effet biocide [73]. Les agents antibactériens actifs par contact les plus fréquemment rapportés dans la littérature comprennent les composés d'ammonium quaternaire tels que, les alkyls pyridinium, le poly(2-(diméthylamino)éthyle méthacrylate quaternisé), les phosphoniums quaternaires et les chloramines.

2.3.4. Les surfaces photo bactéricides

Les agents antibactériens photo-dynamiques ont attiré l'attention des chercheurs depuis longtemps. Le greffage des molécules photo-bactéricides ayant une haute activité antibactérienne sur des matériaux permet de développer de nouveaux supports actifs pour lutter contre la contamination des surfaces [74]. Ces agents sont de nature moléculaire ou même particulaire ces matériaux utilisent une source lumineuse pour qu'ils réagissent catalytiquement afin de produire des espèces biologiquement actives telles que les dérivées de l'oxygène qui sont des radicaux libres RO^{\bullet} et de l'oxygène singulet O_2^{\bullet} . Ces espèces oxygénées sont très toxiques pour toutes les cellules vivantes. Leur mécanisme d'action est basé sur la mise en place d'un stress

oxydatif menant à la mort cellulaire. L'oxygène singulet réagit avec différents substrats (protéines, lipides, acides nucléiques...) et endommage ou détruit les cellules et les microorganismes. En effet, si le photosensibilisateur (la partie moléculaire sensible à l'excitation lumineuse) est incorporé dans une surface solide, le système de l'oxygène singulet généré à sa surface en présence de lumière, entraînant une activité antibactérienne [75].

Les surfaces des établissements de santé étaient autrefois prises en compte pour ne pas avoir d'effet sur la propagation de l'infection. Des études récentes ont rapporté que les surfaces contaminées par des bactéries, influent de manière significative l'incidence des soins de santé associés aux infections. Les nettoyages et/ou désinfections répétés des surfaces contaminées, qui s'effectuent dans les établissements de santé, ne sont pas toujours suffisants pour éliminer les agents pathogènes à partir des surfaces. Par exemple, 27 % des surfaces dans les pièces associées aux hôpitaux présentent des contaminations après quatre cycles de nettoyage complets avec les désinfectants classiques. Les agents photo-bactéricides ont suscité une attention considérable et peuvent être des candidats prometteurs pour tuer les bactéries et garder les surfaces stériles [76].

La fabrication d'une surface stérilisée pour une longue période est une solution adéquate pour minimiser la propagation des agents pathogènes et diminue, par conséquent, les risques dans les espaces publics ou à usage multiples. D'autre part, avoir une surface contenant dans sa conception un agent antibactérien et/ou antiviral, diminue l'utilisation périodique des désinfectants et les produits de nettoyage avec réduction du personnel d'intervention *in-situ*. L'approche principale pour développer ce type de surface se repose sur la non-mouillabilité comme une

propriété principale qui sert à limiter le dépôt des germes transporté en milieu aqueux [77], d'autre part un agent limitant la croissance des agents pathogènes qui pourra être intégré dans la conception de surface et qui entre en action une fois une bactérie ou un virus réussit à se coller sur la surface peut être une solution adéquate.

2.4. Surface non-mouillable

2.4.1. Description

L'hydrophobicité a été attribuée au comportement des substances qui ne se mélangent pas avec l'eau [78]. Cette notion a été étendue pour les surfaces et une surface est dite hydrophobe signifie que la surface repousse l'eau [79]. Cette notion dérive de l'aspect de certains matériaux à faible énergie de surface d'une part qui tend à repousser l'eau par des forces électrostatiques et d'autre part de la texture externe de la surface. En effet, la texture de la couche externe est derrière l'aspect de non-mouillabilité qui permet l'expulsion de la gouttelette d'eau couplé à la nature chimique de certains matériaux qui servent comme un revêtement pour ces textures [80]. La conséquence de cette texture particulière aboutit à des valeurs spécifiques des angles de contacts entre la surface et le liquide mis en jeu. Plus de 90° , la surface est définie comme hydrophobe, phénoménalement ceci se traduit par le fait que la gouttelette ne s'étale pas sur la surface, à des valeurs assez élevées de l'angle de contact (150°), la surface est dite superhydrophobe.

La mesure d'énergie de surface ou l'angle de contact permet de déterminer le caractère hydrophobe ou hydrophile des surfaces. La mesure de l'énergie de surface est comptée sur la mesure de l'angle de la tangente du profil d'une goutte d'un liquide déposée avec la surface d'un substrat. Cette technique permet aussi de mesurer

l'énergie de surface du liquide ou du solide. La mesure de l'angle de contact (θ) permet de déduire plusieurs paramètres : l'énergie libre d'une surface, la différenciation de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide/solide et le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. La mesure de cet angle donne l'information, si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, sur le caractère hydrophobe (angle élevé, faible énergie de surface) ou hydrophile (angle réduit, grande énergie de surface) de la surface [81].

Pour mieux comprendre le comportement de surface en relation avec l'aspect de non-mouillabilité, certains critères physiques et chimiques de la surface ainsi que d'autres reliés à l'interface goutte d'eau et surface doivent être étudiés. Selon des études antérieures, les matériaux à surfaces superhydrophobes sont hautement imperméables et ont d'énormes applications en autonettoyage, séparation huile-eau, écoulement de fluides etc... [82, 83]. Les matériaux métalliques sont largement utilisés mais sont sensibles à la corrosion [84]. Un revêtement superhydrophobe préparé à la surface d'un substrat métallique peut l'isoler du milieu de corrosion pour améliorer la résistance à la corrosion et la résistance à la rouille du métal [85]. Cependant, en raison des caractéristiques du matériau métallique qui est hydrophile et difficile à traiter, la préparation de la surface superhydrophobe du substrat métallique a été bien étudiée dans la bibliographie. Plusieurs approches de préparation surfaces superhydrophobes pour les substrats métalliques comprennent l'anodisation [86], la gravure laser/chimique [87], le sol-gel [88], l'auto-assemblage [89], le dépôt électrochimique etc. ont été adoptées [90].

Au cours de ces dernières années, la gravure au laser a été appliquée avec succès pour la préparation des surfaces superhydrophobes grâce à sa contrôlabilité et stabilité,

ainsi que sa sécurité environnementale [91]. Lorsque l'échantillon est gravé, la surface est modifiée avec une faible énergie superficielle pour obtenir une surface superhydrophobe. Certains chercheurs ont trouvé que l'aluminium traité au laser [92], le nickel [93], le cuivre l'acier [94], les alliages de titane (y compris le fer) [95] et d'autres matériaux, lorsqu'ils sont placés dans l'air pendant un certain temps (20 à 100 jours), passent progressivement à un état de superhydrophobicité. Cette transformation touche plus le cuivre puis l'aluminium, mais moins dans le cas des matériaux en acier. Certains chercheurs pensent que les matériaux en acier, sont comme d'autres matériaux métalliques absorbent de la matière organique dans l'air et crée ainsi la superhydrophobicité [96]. Cependant, d'autres [97] stipulent que ce phénomène est lié à la décomposition du CO_2 sur la surface comme dans le cas du Fe_3O_4 [98]. En effet, il existe que fort peu d'études sur la transformation spontanée de matériaux en acier au niveau des surfaces superhydrophobes, une compréhension approfondie des caractéristiques de ces surfaces doit être faite [99].

2.4.2. Caractéristiques physiques

Pour mieux comprendre le comportement de surface en relation avec l'aspect de non-mouillabilité, certains critères physiques et chimiques de la surface ainsi que d'autres reliés à l'interface goutte d'eau et surface doivent être étudiés. D'ailleurs, la loi de Young décrit le phénomène d'étalement de la gouttelette d'un liquide sur une surface solide lisse. Elle renseigne sur le mouillage de la surface et l'expression de l'angle de contact statique d'une goutte d'un liquide déposée sur un substrat solide en équilibre avec une phase vapeur. L'équation s'écrit comme suit :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Où : γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} désignent respectivement la tension superficielle des interfaces : solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur.

Les valeurs faibles des angles de contact signifient que la goutte s'est complètement étalée sur la surface, ce qui constitue une situation de mouillage. À l'inverse, lorsque l'angle de contact est grand, la forme de la goutte tend vers une sphère plus complète (**Figure 6**). La révélation de la non-mouillabilité est attribuée donc par l'évaluation de l'angle de contact entre la surface et la gouttelette d'eau. Ainsi, une surface ayant un angle de contact avec l'eau supérieure à 150° est nommée surface superhydrophobe.

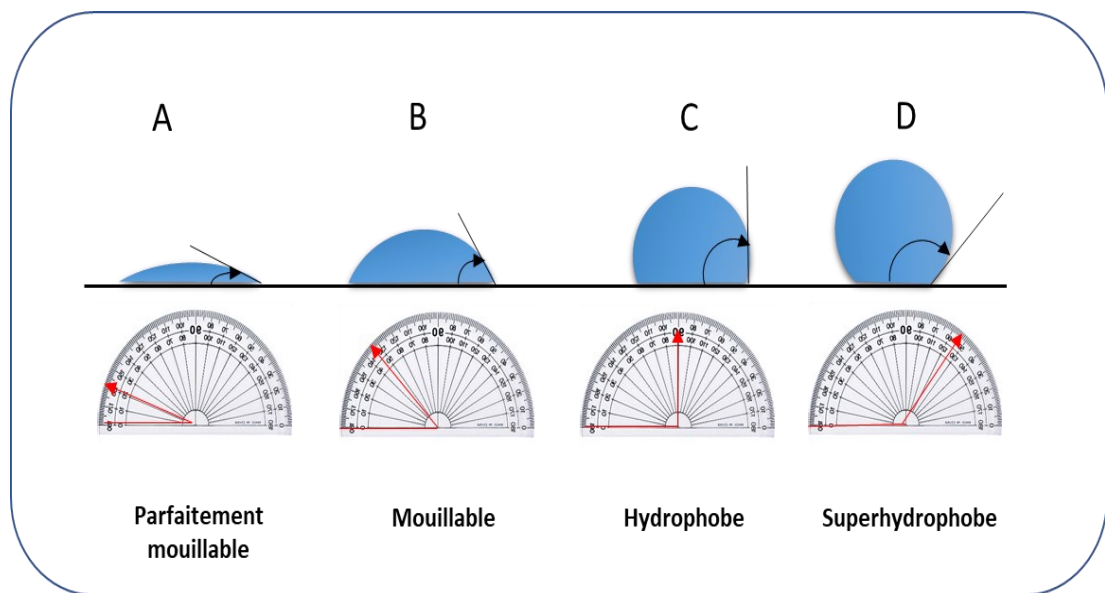
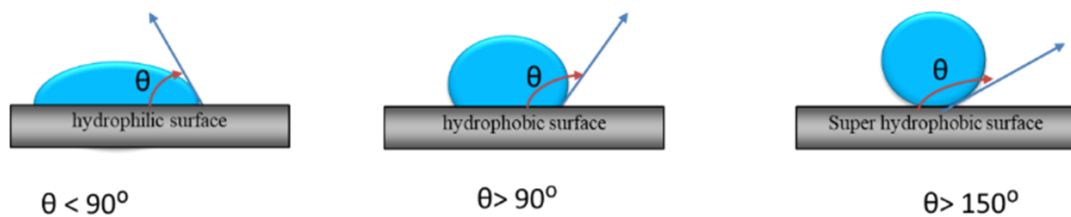


Figure 6 : Mouillabilité en fonction des angles de contact [100]

Dans le cas des surfaces rugueuses, le mouillage est dit homogène, lorsque le liquide pénètre complètement dans les rainures de rugosité. La facilité d'adaptation à la morphologie de la surface définit le modèle de Wenzel pour le mouillage d'un solide rugueux [101].

Dans le cas du modèle Cassie-Baxter, la non-mouillabilité s'applique lorsque la taille de la microgoutte dépasse relativement la micro-nanostructure de la surface. Ainsi, la pochette d'air engendrée par microstructure pousse la gouttelette d'eau vers le haut et fait que la surface ne se mouille pas [102]. Les valeurs de ces angles varient en respectant la texture de la surface et lorsque la surface est de structure hiérarchique micro-nanotexturée, les forces de répulsion favorisées par les pochettes d'air, sont suffisantes pour le glissement de la gouttelette (**Figure 7**) [103].

Angles de contact



Angles de glissement

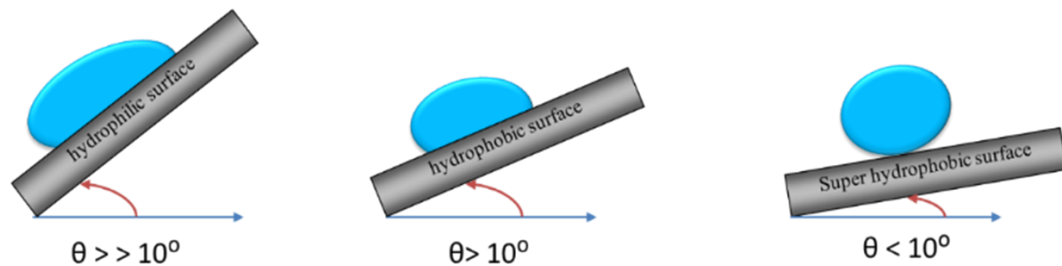


Figure 7 : Mise en évidence des surfaces superhydrophobes [101]

Théoriquement, le modèle Cassie-Baxter a une large gamme d'applicabilité [104] et le phénomène peut être étendu à divers fluides, car il conserve physiquement la pochette d'air qui fonctionne pour pousser la gouttelette à l'extérieur de la surface micro-structurée [105]. Une même surface peut appliquer un aspect répulsif contre plusieurs liquides. C'est son niveau d'énergie qui conserve la phobicité de la surface contre différents liquides. Par exemple, la surface superhydrophobe s'est avérée super-

oléophobe et l'énergie de surface qui repousse la gouttelette d'eau, pourrait engendrer le même phénomène en cas de gouttelettes d'huile [106].

2.4.3. Caractéristiques chimiques

La non-mouillabilité de la surface se définit aussi par l'incapacité de la surface à créer des liaisons hydrogène avec la molécule d'eau. Un composé hydrophobe est souvent apolaire ou de faible polarité, ce qui signifie qu'il ne peut pas faire d'interactions électrostatiques avec l'eau. En plus, de la micro-nanostructure révélée dans le modèle de Cassie-Baxter, la composition chimique de la surface participe à la non-mouillabilité de la surface par modulation de l'énergie de surface qui participe à la répulsion de la molécule d'eau. Plusieurs types de matériaux à faible énergie de surface ont été utilisés pour le développement des surfaces superhydrophobes. Par exemple, les fluorocarbures et les dérivés organiques du silicium, certains composés organiques ont été toujours de bons candidats [107]. Hsieh et al. en (2006) [108] démontrent que dans les revêtements fluorés, le rapport fluor/carbone est celui qui influence le degré superhydrophobicité de la surface. Ainsi, plus il y a d'atomes de fluor dans la structure de revêtement, plus l'hydrophobicité augmente. Genzer et Efimenko (2000) affirment que la densité et la configuration de certains groupes chimiques sont aussi des déterminants de la stabilité et de l'hydrophobicité de la surface. Leurs expériences prouvent que les molécules types $F(CF_2)_y(CH_2)_xSiCl_3$ appliquées sur un substrat recouvert par du polydiméthylsiloxane (PDMS), forment immédiatement une couche organisée, dont l'énergie de surface est diminuée et l'angle de contact est augmenté de 30° [109]. L'hydrophobicité provient aussi d'autres groupes tel que : $-C-H$ dans les surfaces SLIP utilisant les cires [110, 111]. D'après l'équation de Young et tenant

compte de la notion qu'une énergie superficielle minimale de vapeur-solide abouti à un angle de contact maximal, quelques auteurs ont établi une liste des énergies de surface pour certains groupes chimiques, qui s'écrit dans l'ordre décroissant : $-\text{CH}_2-$ > $-\text{CH}_3$ > $-\text{CF}_2-$ $-\text{CF}_2\text{H}$ > $-\text{CF}_3$ [112, 113].

2.5. Utilisation des surfaces superhydrophobes pour combattre l'invasion bactérienne

2.5.1. Surfaces antibactériennes se servant de la non-mouillabilité seule

La réalisation de surfaces antibactériennes utilise deux approches principales appelées : *Safe et toxic By Design* [114]. Dans la première approche, la surface ne libère aucun facteur ni nanomatériaux pour réagir avec les bactéries ce qui aboutit à un environnement sain sans composantes ou molécules libres. La deuxième approche est appelée la surface toxique par *design* et suggère une réactivité de la surface avec la bactérie par libération d'un élément constituant la surface et ayant une propriété antibactérienne ou bactéricide pour la stériliser. Sans aucun élément libéré, l'hydrophobicité de la surface seule se réalise à l'aide de groupes non-polaires tels que ; l'alkyl fluoro-oxysilane [115], polydimethylsiloxane [116] et les polyéthylènes glycol [117], qui peuvent être adéquates pour inhiber la croissance des bactéries. Ainsi, la diminution de la croissance bactérienne dérive de la propriété hydrophobe qui empêche l'eau, le principal médiateur et l'agent de transport des germes, de s'étaler sur la surface. Ceci, crée un environnement sec, ciblant l'aspect de certaines bactéries qui évitent la déshydratation, ce qui réduit par conséquent, le microbiome qui se développe sur la surface [118]. Privet et *al.*, (2011) utilisent un colloïde de silice fluorée comme revêtement omniphobe déposé sur un substrat en verre, ce qui accorde à la surface un

aspect antiadhésif bactérien. L'évaluation de l'effet antibactérien a été effectuée par un comptage des bactéries adhésives sur la surface après 90 min de dépôt de la suspension bactérienne. Les solutions de lavage (PBS) collectées ont été incubées pendant 24h et le comptage a été réalisé par mesure des densités optiques. La surface recouverte de colloïdes de silice semble réduire la croissance de *S. aureus* et de *P. aeruginosa* [119].

Dans le domaine du textile, Chauhan et *al.*, En (2019) ont développé un coton superhydrophobe et révèlent son effet antibactérien vis-à-vis du *E. coli*. La superhydrophobicité du coton a été induite par une simple immersion du coton dans une solution d'hexadécyle triméthoxysilane. Le matériau, ainsi, résultant devient superhydrophobe et présente un effet antibactérien puisque la croissance bactérienne a été réduite par la suite de ce traitement, tandis que le coton non traité n'était ni superhydrophobe ni antibactérien de départ [120]. La non-mouillabilité de surface pourrait bloquer le pouvoir des bactéries à détecter la surface et rester à l'état planctonique prolongé, ce qui altère leurs courbes de croissance. Ceci a été vérifié lorsque la surface est rendue superhydrophobe par des composés silylés. Les bactéries qui arrivent à se déposer restent en état solitaire non liée à la surface, ce qui les expose plus aux traitements antibiotiques et empêche le développement de biofilm [121].

2.5.2. Surface antibactériennes impliquant les nanoparticules comme agent bactéricide

L'environnement sec dû à la superhydrophobicité se trouve très souvent franchi puisque la cellule bactérienne s'adapte à ces conditions de déshydratation. En effet, il existe des espèces thermophiles qui poussent dans les milieux déshydratés. Pour cela, cette approche admet l'intercalation des agents antibactériens ou bactéricides dans la

composition de surface pour réagir avec la bactérie pour limiter sa croissance. Les nanoparticules d'argent, de cuivre, les boîtes quantiques et les nanotubes de carbone [122] peuvent être utilisés comme agent antibactérien qui peuvent être intégrés dans les constituants de surface. Ils inhibent certains processus vitaux dans la cellule bactérienne lorsqu'ils sont libérés [123]. Le mode d'action simplifié des surfaces antibactériennes utilisant les nanoparticules est présenté dans la **figure 8**. Par exemple, Qian et al. (2017), révèlent à l'aide d'un microscope électronique à balayage que le nombre de bactéries viables sur une surface contenant des nanoparticules d'argent était inférieur à celui de la surface homologue sans nanoparticules. Certaines études confirment que la libération contrôlée de nanoparticules d'argent stérilise mieux la surface superhydrophobe [124]. Plusieurs procédés ont été utilisés pour déposer ces nanoparticules. Par exemple, le *dip-coating* a été utilisé pour déposer deux populations de nanoparticules de silice fonctionnalisées, qui réagissent avec les cellules en cas de contact avec la surface, ce qui évite simplement l'adhésion des bactéries [125]. En revanche, les travaux de Zhang et al. montrent que la composition bimétallique des nanoparticules est adéquate pour l'effet antibactérien grâce à une synergie réactionnelle d'oxydo-réduction entre les oxydes d'argent et de cuivre. Le transfert électronique de la réaction inhibe la croissance bactérienne de *S. aureus* par production des espèces moléculaires réactives à l'oxygène mais accélère aussi la corrosion de la surface métallique [126]. La cellulose aussi a été activée par traitement basique pour acquérir une capacité de réduction *in-situ* des ions nitrates d'argent en nanoparticules. Ces nanoparticules aboutissent à l'amélioration de l'angle de contact jusqu'au 151° d'une part et confère à la surface une activité antibactérienne contre *E. coli* et *Staphylococcus aureus* d'autre part [127, 127].

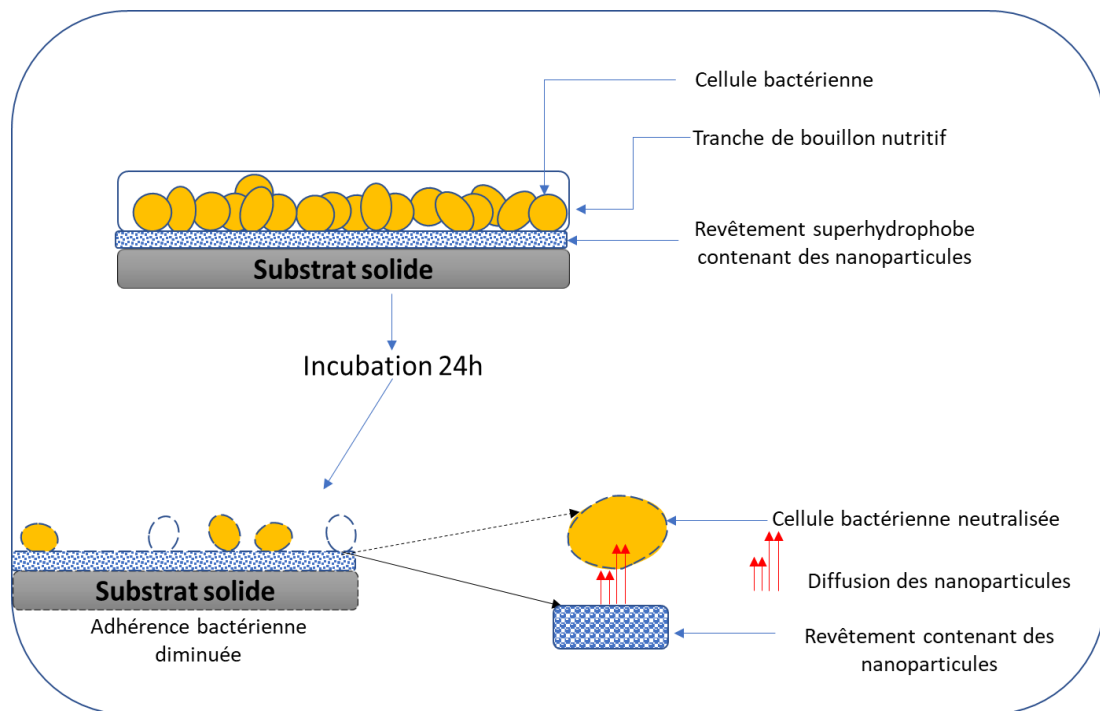


Figure 8 : Mode d'action des nanoparticules dans une surface utilisant les nanoparticules comme agents bactéricide (inspirée de [128])

2.5.3. Surfaces antibactériennes bio-inspirées

En s'inspirant de la nature, de nombreuses surfaces biomimétiques s'avèrent très efficaces pour diminuer l'adhésion microbienne. Par exemple, la peau de requin se caractérise par des points colorés qui participent à l'autonettoyage et à l'antifouling. Elle fonctionne comme une barrière naturelle pour protéger cet animal contre les infections. De nombreux auteurs utilisent cette texture pour développer des surfaces, pour une application antibactérienne basée sur la microstructure comme on le voit dans la peau de requin. Chung et *al.* ont développé une surface inspirée de la peau du requin. En effet, l'observation microscopique de la surface de la peau de requin présente un arrangement hiérarchique de la texture ayant une haute efficacité pour l'inhibition de l'adhésion des zoospores de diamètre $\sim 5 \mu\text{m}$ et de *Staphylococcus aureus* [129].

La même source d'inspiration a guidé Arisoy et al., à développer une surface multifonctionnelle ressemblant à une peau de requin, qui fonctionne parfaitement pour diminuer l'adhérence des bactéries. En plus, un revêtement multifonctionnel supplémentaire avait été utilisé pour associer l'aspect antifouling et l'effet antibactérien afin d'imiter réellement la peau de requin. Les revêtements ont été développés à l'aide d'orthosilicate de tétraéthyle et les surfaces finales à motif de peau de requin ont été fabriquées sur un substrat en poly (téréphtalate d'éthylène). L'étude montre que l'introduction des nanoparticules de TiO_2 augmente l'angle de contact et la dureté de la surface. L'exposition de la surface pendant seulement 1h réduit l'adhésion d'*E. Coli* et de *S. aureus* à 70% [130]. L'inspiration des surfaces superhydrophobes antibactériennes depuis les surfaces naturelles nécessite plus d'attention et des recherches bien approfondies. Les propriétés et les principes hydrophobes reliés à la notion d'antibactérienne naturelle ne sont pas encore clairs [131].

Les feuilles des plantes peuvent rester non mouillées même en cas de pluie continue, cette observation incite les scientifiques à reproduire le phénomène de non-mouillabilité lié à la propriété superhydrophobe des feuilles des plantes. De plus plusieurs chercheurs ont décrit l'autonettoyage qui suggère que la gouttelette glisse sur une feuille de plante emportée avec elle les poussières [132]. La texture hiérarchique disposée en micro/nano-motifs de feuilles est à l'origine de ce phénomène. Sur la couche externe des feuilles des plantes, il existe différentes structures développées *via* des molécules spécifiques qui assurent chacune une fonction particulière telle que la fonction anti-adhérence qui réagit pour empêcher le dépôt d'insectes mangeurs de feuilles et des fruits. Un autre exemple peut être donné en signalant les molécules impliquées dans le système sensoriel de la plante qui réagissent pour identifier les

bactéries pathogènes et répondent par le bactéricide adéquat pour neutraliser et éviter la colonisation de la surface [133]. En absence de surfaces semi-naturelles, qui fonctionnent avec la même logique de feuilles de plantes, les surfaces antibactériennes actuelles ont été développées en utilisant la propriété superhydrophobe pour établir la "phobicité" à l'eau pour éviter la mouillabilité de surface par la gouttelette d'eau porteuse de bactéries. Ceci à ramener le développement des surfaces antibactériennes à l'ingénierie des surfaces superhydrophobes.

2.5.4. Autres approches de développement des surfaces antibactériennes

En plus de sa capacité à être transportée dans des gouttelettes d'eau pour atteindre la surface, les bactéries peuvent s'organiser sous forme d'aérosols qui seront transportés par les courants d'air. En effet, les particules en suspension dans l'air sont formées par des virus, divers micro-organismes, des fragments de micro-organismes et des micro-nanoparticules se déplaçant par l'air ce qui amplifie encore leur risque [134, 135]. La dimension micrométrique des aérosols joue un rôle crucial dans leur dépôt sur les surfaces sèches ou humides pour coloniser la micro-texture de surface. Ensuite, l'application du modèle de poche d'air pour pousser l'aérosol comme étant une gouttelette d'eau ne pourrait plus s'appliquer. L'utilisation d'un comportement glissant de la surface peut être plus adéquate pour éviter le dépôt et l'adhérence des particules porteuses des agents pathogènes. Ces surfaces suggèrent la présence d'un liquide visqueux dans la couche externe ou incorporé dans la porosité de la surface qui fonctionne comme un lubrifiant pour enrouler les aérosols déposés. Particulièrement pour les surfaces antibactériennes, le liquide choisi pourrait apporter des activités

antibactériennes et des propriétés autonettoyantes. Récemment, les surfaces poreuses glissantes (SLIPS) *via* un liquide visqueux ont été développées pour empêcher la formation de biofilm due à une faible énergie de surface [136].

Li et al., ont utilisé le poly (méthacrylate de méthyle-diméthacrylate d'éthylène) comme liquide adéquat. La surface développée a été caractérisée comme résistante aux bactéries en milieu minéral avec une stabilité à long terme en milieu aqueux [137]. La combinaison entre le poly [2- (tert-butylamino) méthacrylate d'éthyle] (polyTA) et le poly (3- (diméthyl (4-vinylbenzyl) ammonio) propyl sulfonate) dans un système mixte montre un grand succès pour la lutte contre les bactéries. En conséquence, la surface neutralise plus de 94% des *E. coli* et *S. aureus* déposés initialement avec une capacité de relargage des bactéries attachées après l'utilisation d'une solution de sel minéral. Ces propriétés d'évacuation ont été bien conservées après plusieurs cycles de destruction bactérien et de libération [138]. L'intercalation de molécules actives dans le système glissant doit maintenir l'efficacité pour neutraliser les bactéries, assurant le caractère glissant de la surface et conservant les facteurs d'infusion des pores. Semblable à cette description, Kratochvil et al. (2016) ont chargé les SLIPS par des molécules qui inhibent la bactérie à détecter la surface et qui peuvent être libérés dans le milieu environnant pendant une période relativement longue. Le diméthyl-2-aminobenzamidazole a été utilisé comme agent anti-biofilm et antagoniste à base d'acyl L-homosérine lactone du récepteur RhlR QS et antagoniste du récepteur LasR Quorum Sensing spécifique pour *P. aeruginosa* [139]. Les liquides ioniques aussi ont servi comme des candidats des SLIPS pour créer la résistance des surfaces aux bactéries. Les liquides ioniques contiennent les cations trihexyl-tétradécyl-phosphonium, trioctyl-tétradécyl-phosphonium, et trioctadécyl-méthyl-phosphonium couplés à un anion

docusate, ont été infusés pour produire des SLIPS. Les SLIPS ainsi développés ont été évalués pour l'activité antibactérienne contre *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa* [140].

2.6. Qualification de surface antibactérienne

Pour qualifier l'efficacité antibactérienne des surfaces, plusieurs méthodes de mesure ont été utilisées directement sur la surface par des techniques de caractérisation de surface ou indirectement par approches microbiologiques. La méthode consiste à l'ensemencement de la suspension bactérienne sur la surface puis incubée dans les conditions favorables de la souche en question, le but de cette étape c'est de faire pousser la bactérie sur la surface. Certains auteurs parlent de l'étalement de surface et proposent que la suspension bactérienne doive être avec une épaisseur constante de quelques centaines de micromètres pour éviter le dessèchement (**Figure 9a**). L'évaluation de l'efficacité de la surface peut être réalisée en comptant les cellules vivantes de bactéries en inoculant un échantillon de la solution de lavage dans un bouillon nutritif puis incubé de nouveau dans un milieu gélosé ou liquide [141]. La surface est qualifiée d'antibactérienne si la bactérie n'arrive pas à se déposer sur la surface (**figure 9c**), sinon si la barrière de super hydrophobicité est franchie et la bactérie réussit ainsi à adhérer et la surface n'est plus qualifiée d'antibactérienne (**Figure 9b**). De plus, les méthodes utilisées pour la quantification de l'adhérence bactérienne semblent être relative et dépend de la technique de caractérisation ce qui laisse l'interprétation pour que la surface soit antibactérienne ou non, est approximatif [142]. D'autre part, il existe une relation de proportionnalité entre la cellule bactérienne

et le milieu dans lequel elle se développe et le type de surface. La modification de l'un d'eux peut avoir un impact sur la façon dont ils interagissent entre eux.

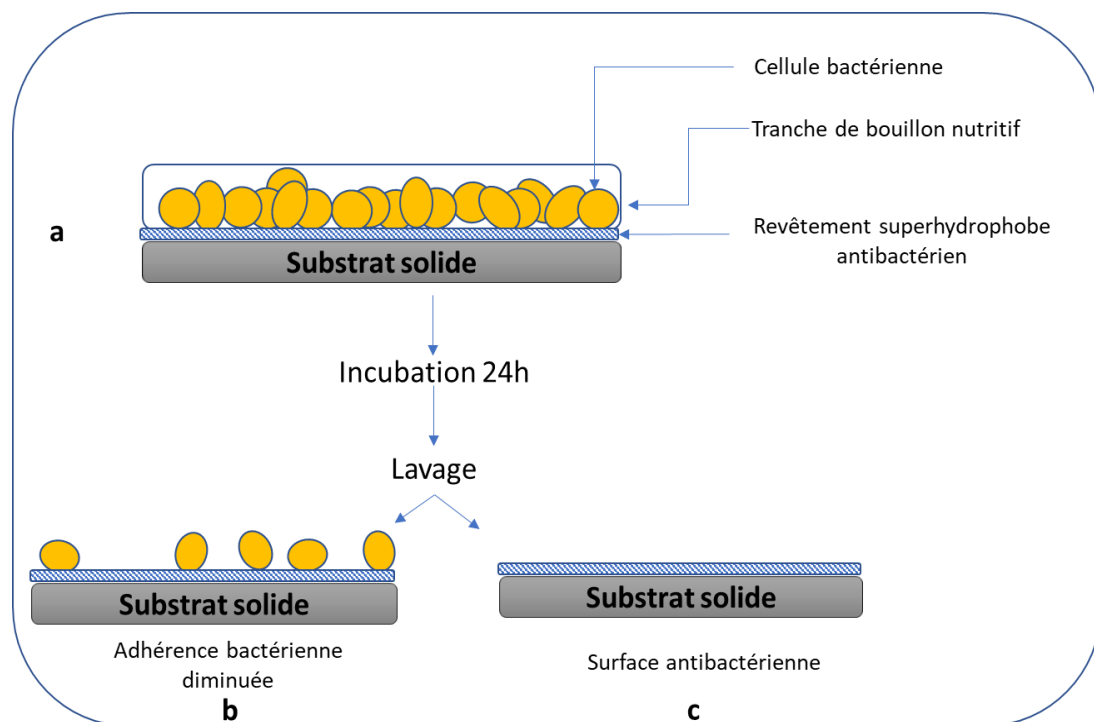


Figure 9 : Schématisation de la méthode microbiologique de qualification de surface (inspirée de [46])

Pour mieux choisir les méthodes d’investigation pour la qualification du pouvoir antibactérien des surfaces, il est important de comprendre les forces et les interactions physiques qui régissent, ainsi que les modes d’attachement bactérien [143]. L’investigation des bactéries *in situ* sur la surface après inoculation de germes permet de lire directement la présence des souches testées et sans repiquage des bactéries dans les milieux de culture.

La microscopie électronique à balayage : Cette technique permet d’étudier la présence de bactéries sur la surface (Figure 10). L’utilisation de différentes colorations donne la possibilité d’identifier les bactéries vivantes et mortes par la rétention de

certaines colorations. Qian et al., ont utilisé la microscopie électronique à balayage, pour démontrer que le nombre de bactéries viables, sur une surface contenant des nanoparticules d'argent, était inférieur au nombre des cellules sur une surface superhydrophobe sans nanoparticules. Certaines études confirment que la libération contrôlée de nanoparticules d'argent stérilise mieux la surface superhydrophobe [144]. En effet, il a été démontré que les bactéries ne détectent pas la surface et restent à l'état planctonique lorsque la surface est recouverte de caoutchouc à base de silice, ce qui expose plus les bactéries aux traitements antibiotiques et ne permet pas de développer de biofilm [145].

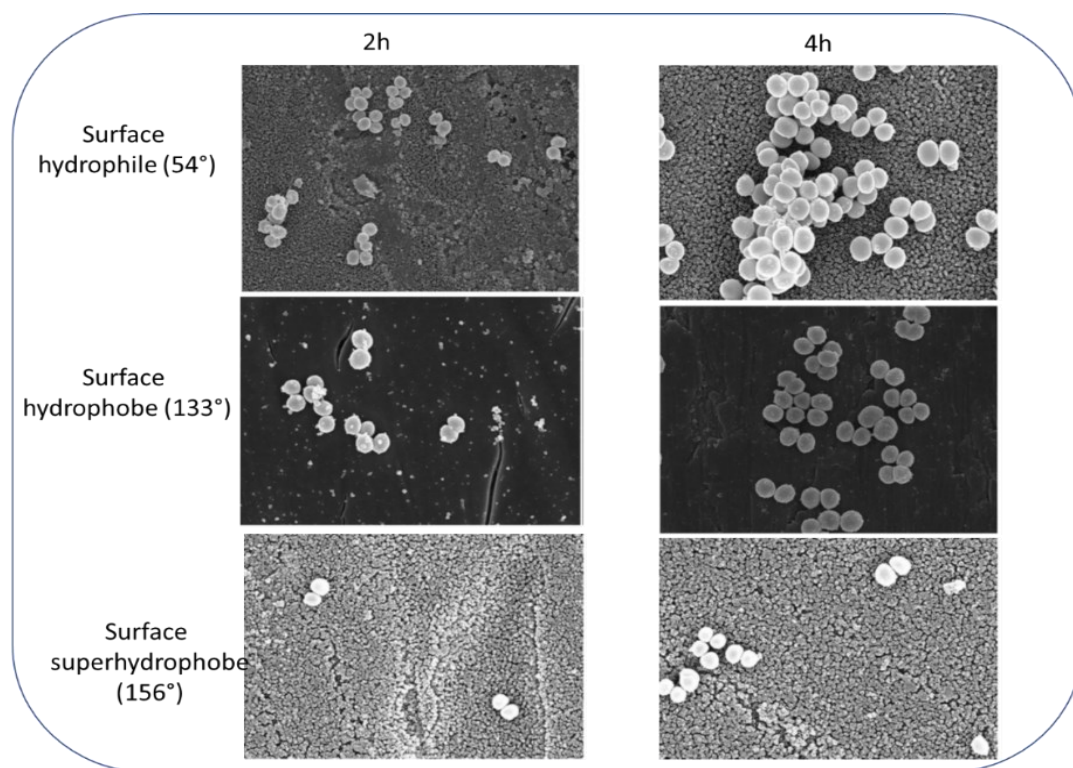


Figure 10 : Images MEB d'adhérence de *Staphylococcus aureus* après 2 h et 4 h sur des surfaces hydrophiles, hydrophobes et superhydrophobes (Modifiée)

[146]

La microscopie à force atomique : avec son pouvoir de tracer le profil topographique des bactéries immobilisées aboutit à des informations plus précises sur les surfaces et les bactéries adhérant avec succès à la surface (**Figure 11**). L'avantage de cette technique, c'est qu'elle fonctionne sans métallisation ou coloration de l'échantillon. Il peut s'agir de la technique adéquate pour différencier la surface des bactéries et donner plus de renseignements sur le profil (énergétique) de la surface superhydrophobe. L'utilisation de différents modes de contact donnés par la technique (*tapping mode*, ou *contact mode*), donnent la vision la plus proche de la position des bactéries et de la manière d'adhérence à la surface avec un profil énergétique de la bactérie. Hizal et al., (2017) ont étudié la capacité de *Staphylococcus aureus* ATCC 12600 (Gram-positif) et *Escherichia coli* K-12 (Gram-négatif) à développer un biofilm sur des surfaces en aluminium nanoporeuses. Il a été démontré qu'après contamination de la surface et en comptant les bactéries de la solution de nettoyage que le nombre de cellules diminue de manière significative. Cependant, il est bien connu que le nombre réduit de cellules n'évite pas la régénération du biofilm. C'est avec les forces d'adhésion bactérienne données par l'AFM que les auteurs ont compris que la faible adhérence des bactéries sur la surface nanostructurée, est le facteur qui limite la formation de biofilm [147].

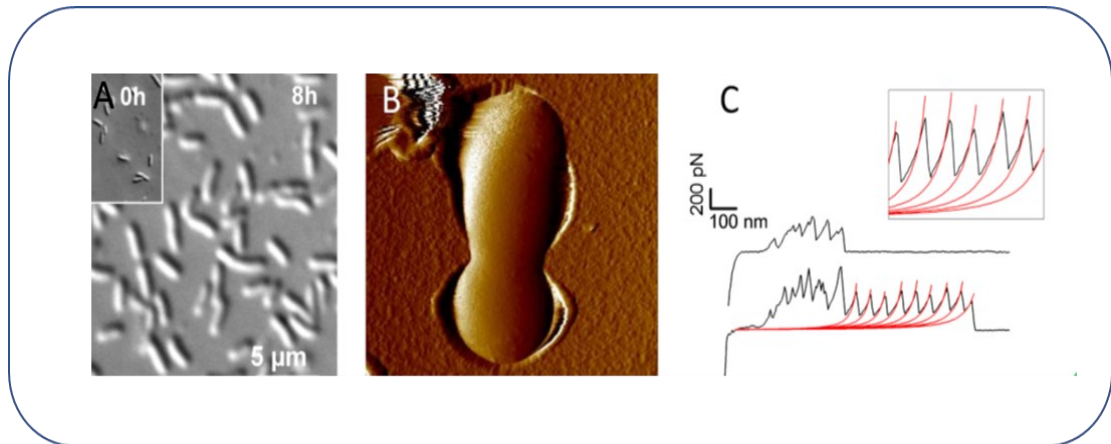


Figure 11 : Imagerie AFM de l'adhérence des bactéries *Pseudomonas fluorescens* sur substrat solide. A : vue générale, B : détails de cellule, C profile énergétique de la bactérie (Modifiée) [148]

La Spectroscopie infrarouge : Le principe de caractérisation par FTIR consiste à rechercher des groupes fonctionnels pour identifier la présence de bactéries. Cette technique a été utilisée pour distinguer les souches rugueuses et lisses de *Lactobacillus farciminis*. Le profilage donné par les spectres FTIR montre les différences dans les régions d'absorption des glucides et des protéines. De plus, les pourcentages et l'intensité des vibrations des polysaccharides et des protéines peuvent être utilisés pour différencier relativement les souches virulentes [149]. La souche de *Salmonella Typhimurium* déposée sur une plaquette d'or, vibre sous spectroscopie infrarouge et présente divers groupes fonctionnels tels que, la présence de liaisons NH, les modes de vibration d'élongation symétrique du phosphodiester des phospholipides extra-membraneux et l'amide III / CH₂ qui provient du squelette glycine et la chaîne latérale des protéines montrent bien la présence de la bactérie sur la surface [150]. En particulier, cette étude a été renforcée par des observations microscopiques pour confirmer la présence des cellules bactériennes entières qui vibrent sous spectroscopie infrarouge et non pas leurs vestiges ou débris qui peut se manifester aussi sous

infrarouge. En effet, il est possible par cette technique de révéler des régions d'acides gras, des protéines et des polysaccharides voir même des régions mixtes de la membrane et d'identifier de manière univoque la présence de bactéries [151].

Pour conclure sur les méthodes adéquates pour évaluer l'efficacité antiadhérente ou antibactérienne des surfaces, se sont toutes techniques qui permettent de détecter directement ou indirectement la présence de bactéries sur la surface. Du comptage classique des cellules, de la microscopie aux techniques moléculaires telles que la polymérisation en chaîne de l'ADN et la spectroscopie de masse. Toutes ces techniques peuvent révéler les vestiges de la bactérie ou même la cellule entière déjà déposées sur la surface.

2.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les spécificités des bactéries et les risques reliés à ce genre de micro-organismes. Nous avons mis en relief des notions de base de la croissance bactérienne ainsi que les modalités et les stratégies bactériennes de colonisation des surfaces en définissant ce qu'est un biofilm et la puissance qui donne cet arrangement cellulaire à envahir la surface. D'autre part, nous avons fait un aperçu sur les surfaces ayant un pouvoir antibactérien, en étudiant les différents modes d'action de différents types de surfaces et leurs modes d'action vis-à-vis de l'adhérence précoce de la bactérie ou lors de la formation du biofilm.

Ensuite, nous avons décrit les surfaces non-mouillables, leur concept et leur comportement vis-à-vis de la gouttelette d'eau. Dans cette partie nous avons expliqué l'effet autonettoyant d'une surface ce qui défavorise le développement de biofilm et par conséquent maintenir une surface bactériologiquement sécuritaire. De plus,

plusieurs approches utilisées dans l'ingénierie des surfaces avec les différentes techniques d'analyse ont été décrites pour aboutir à la fin à un choix d'une stratégie non-toxique pour développer des surfaces antibactériennes.

CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES

3.1 Introduction

Afin d'atteindre les objectifs de cette étude, un ensemble d'expériences est systématiquement réalisé sur les propriétés de non-mouillabilité et antibactériennes des surfaces en aluminium traitées et revêtues. L'objectif de ce chapitre est de décrire en détail les méthodes de préparation et de caractérisation des surfaces développées, ou bien sur l'alliage d'aluminium 6061 ou les surfaces développées à base de polydiméthylsiloxane PDMS. La morphologie du revêtement et les performances antibactériennes sont également acheminées en appliquant un ensemble de tests antibactériens des formulations ou les surfaces développées. D'autres techniques de caractérisation de surface seront expliquées aussi dans ce chapitre.

3.2 Méthodologie

La conception des surfaces proposées est basée sur l'intercalation d'un agent bactéricide, qui est l'huile essentielle, dans une surface micro-nanostructure. La réalisation est schématisée dans la **figure 12**. La méthodologie de développement suit deux approches : *l'approche A*, consistant à créer des micro-nanostructures sur des substrats d'aluminium. Le revêtement ainsi déposé contient le trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane (PF) et l'huile essentielle comme un agent antibactérien. L'évaluation du pouvoir antibactérien se réalise en tenant compte du pouvoir de la micro-nanotexture nue à accueillir les bactéries et ceci est pris à chaque fois comme un témoin négatif des expériences. L'approche A est divisée en deux méthodes, la première méthode (*Schéma 1*) consiste à développer les surfaces superhydrophobes sur

des substrats en aluminium micro-nanotexturés avec le PF comme revêtement. Cependant la deuxième méthode (*schéma 2*) consiste à développer des surfaces superhydrophobes qui actionnent à la fois la barrière superhydrophobe en recouvrant la micro-nanotexture avec la formulation du PF et l'huile essentielle qui se trouve en une partie en contact avec la bactérie pathogène. *L'approche B* consiste à exploiter la micro-nanotexture adéquate et la faire répliquer sur le PDMS en utilisant le PF fluoroalkyl silane à la fois comme agent de démoulage et polymère hydrophobe de la surface. Cette approche laissera la possibilité de piéger l'huile essentielle à l'intérieur de la matrice PDMS ce qui prolonge le pouvoir antibactérien.

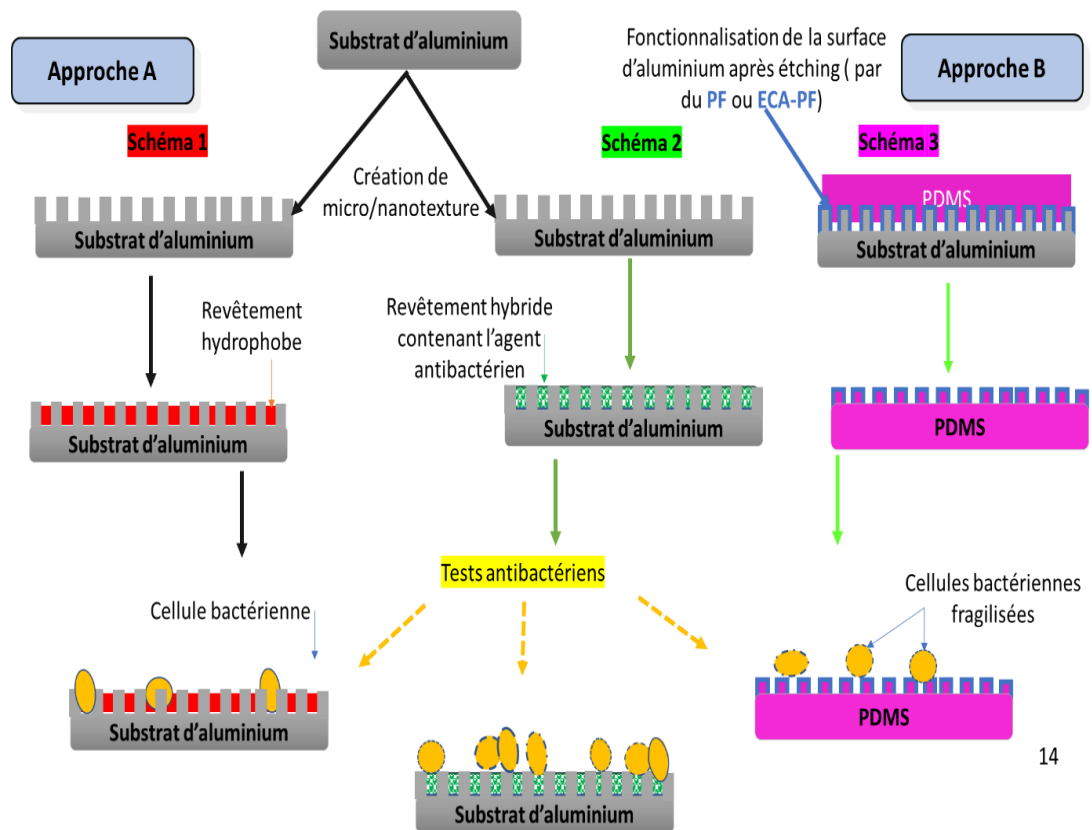


Figure 12 : Différentes approches suivies pour le développement des surfaces antibactériennes non-mouillables

3.3. Procédures expérimentales

3.3.1. Création de la micro-nanostructure sur les substrats d'aluminium

La forme des substrats a été ajustée selon des raisons de culture microbienne qui nécessite conventionnellement des formes circulaires. Le processus de création de rugosité a été conçu en utilisant l'acide chloridrique (HCl). Avant utilisation, les substrats en aluminium (alliage 6061-T2) ont été nettoyés par des bains ultrasons dans de l'acétone de qualité analytique pendant 3 min ensuite dans de l'eau Milli-Q (résistivité 18,22 M Ω .cm) pendant 3 min, puis rincés à l'eau Milli-Q et séchés avec l'air comprimé. Ainsi, les substrats ont été immergés dans une solution de HCl (15 % d'acide 37 % (V/V)) pendant 30 min (**figure 13**). Pour arrêter l'attaque de l'acide, les échantillons ont été immergés immédiatement dans de l'eau Milli-Q pendant 3 min, puis rincés plusieurs fois à l'eau et enfin séchés à nouveau sous air comprimé.

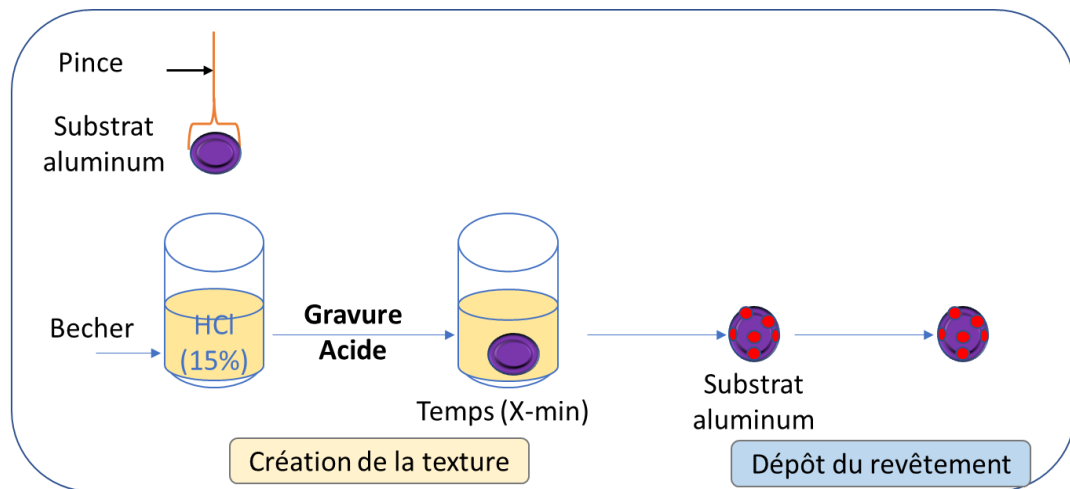


Figure 13 : Résumé de la procédure de préparation des surfaces à base de substrat d'aluminium

3.3.2. Préparation et dépôt du revêtement

3.3.2.1. *Les surfaces en aluminium*

Une fois la gravure à l'acide est terminée, la formulation contenant le trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane (PF) et l'huile essentielle d'eucalyptus (ECA) (1V :1V) a été déposée en une microgoutte de 20 μL sur la surface ($\text{\O} = 1,5 \text{ cm}$). Après évaporation du solvant à température ambiante, l'étape de polymérisation du PF a été réalisée à 65 °C pendant 90 min [152]. Pour les tests antibactériens, des substrats non traités à l'acide ou traités sans avoir été recouverts par le PF et l'huile essentielle sont aussi testés comme des échantillons témoins.

3.3.2.2. *Les surfaces à base de PDMS*

La structure hiérarchique révélée adéquate pour le développement des surfaces superhydrophobes sur les substrats d'aluminium a été répliquée sur le polydiméthylsiloxane (PDMS). Une fois obtenue, la texture micronanostructurée sur l'aluminium est revêtue par le PF seul ou ECA-PF puis portée à la polymérisation à 65 °C pendant 90 min. Le PDMS ainsi préparé selon la recommandation du fabricant (à savoir 9V :1V sylgard : agent de durcissement) est étalé sur la surface puis incubé dans l'étuve à 65 °C pour 3h, puis la surface volumineuse de PDMS est démoulée (**Figure 14**).

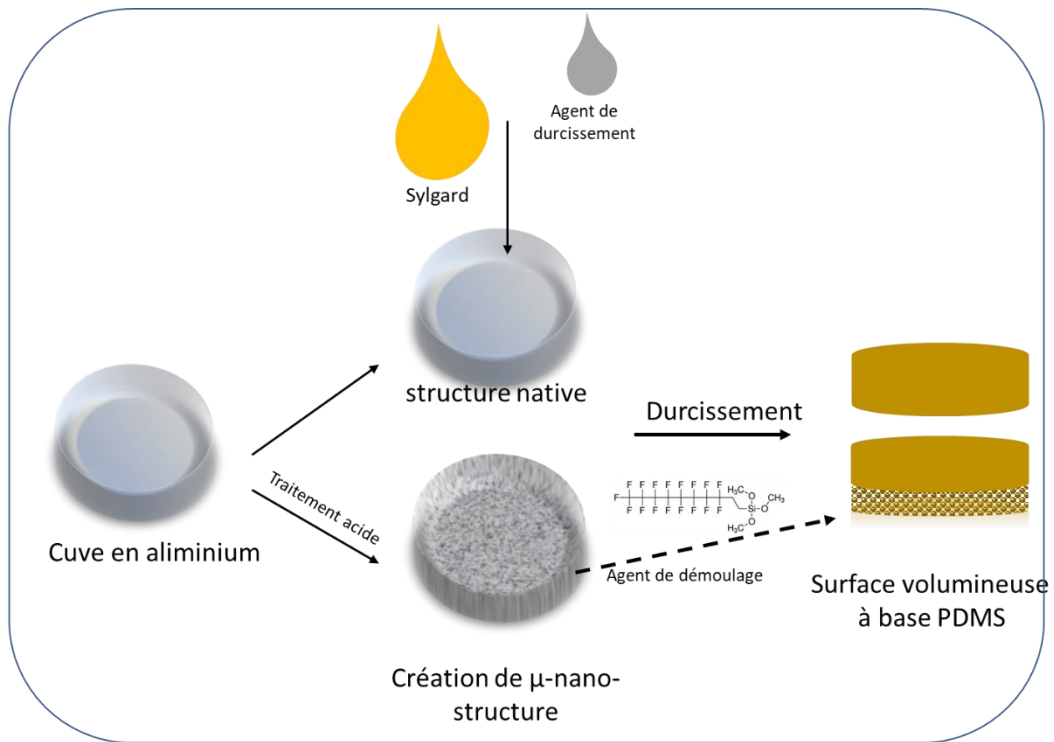


Figure 14 : Réalisation de la surface volumineuse à base de PDMS

3.3.3. Caractérisation de surface

Une fois les substrats sont préparés, différentes caractérisations ont été menées pour la description de la texture générée sur les substrats solides ou sur le PDMS par une étude de mouillabilité, FTIR ou encore la microscopie électronique à balayage.

3.3.3.1. Mouillabilité

L'angle de contact a été mesuré à l'aide d'un goniomètre (KrussTM DSA100) en utilisant une gouttelette d'eau déminéralisée (4 μL) à température ambiante sur la base de l'approximation de Young-Laplace. L'angle de glissement a été enregistré en inclinant une plaque mobile autour d'un axe de 0° à 90° . Lorsque la gouttelette (8 μL) a commencé à rouler sur la surface, la valeur d'angle d'inclinaison correspondante a été

enregistrée. Toutes les mesures ont été répétées trois fois à différents points de l'échantillon pour l'exactitude et la reproductibilité des résultats.

3.3.3.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge par transformation de Fourier FT-IR, « Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy » a été utilisée en mode de réflectance totale atténuée (ATR). Cette technique permet l'identification de molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Les spectres allaient de 4000 à 650 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} et une moyenne de 64 scans. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Cary 630 FTIR (Agilent, USA).

3.3.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique à haute résolution qui a été utilisée pour visualiser les différentes surfaces développées à l'échelle micrométrique à sub-micrométrique elle donne des renseignements sur la texture de la surface. Les échantillons préparés ont été soumis au processus de pulvérisation cathodique en déposant une couche d'or ultra-mince. Le dépôt de métal a été effectué par une machine de pulvérisation (système de revêtement MEB modèle Bio-rad). L'imagerie a ensuite été réalisée à l'aide d'un MEB, JSM-6480 LV par JEOL Japon.

3.3.3.4. Microscopie confocale à balayage laser (profilomètre)

Nous avons ensuite utilisé un microscope confocal à balayage laser (Profil3D Filmetrics, USA) pour déterminer la rugosité de surface des échantillons. Les mesures ont été effectuées à l'aide de WLI mode, couvrant la rugosité jusqu'à 0,05 μm . Le mode

PSI a été utilisé pour mesurer la rugosité avec une précision de 0,001 μm pour l'échantillon de référence.

3.3.4. Procédure expérimentale des tests antibactériens

Principe : Les tests consistent à évaluer le pouvoir antibactérien des éléments constituant le revêtement et les substrats solides. L'évaluation du pouvoir antimicrobien des éléments de la surface se base sur la méthode des disques inhibiteurs de la croissance bactérienne qui se déroule sur une culture en milieu solide. En milieu liquide, ces éléments constituant des surfaces tels que les prépolymères hydrophobes et les huiles essentielles peuvent être testés en milieux liquides par suivi de croissance bactérienne.

3.3.4.1. Préparation des milieux de culture

Préparation du milieu liquide : Le milieu de culture liquide est un bouillon nutritif (LB). Il se prépare à raison de 8 g de poudre du milieu dans 1000 mL d'eau distillée. Après avoir été agité, la solution est menée à un processus d'autoclavage à 121°C pendant 15 min. Après le refroidissement, on ajoute 10^{-6} M de gentamicine pour lutter contre la contamination du milieu. Ainsi stocker à 4°C jusqu'à utilisation ultérieure.

Préparation du milieu solide : Le milieu de culture est une Agar type LB, la préparation consiste à peser 15 g d'agar-agar puis verser en un volume de 1000 mL d'eau distillée. Ensuite, agiter magnétiquement jusqu'à l'homogénéisation du milieu. Puis autoclaver la solution à 121 °C pendant 15 min. Après l'avoir laissé refroidir (à 55 °C), la solution a été coulée dans les boîtes de pétri stériles. Laisser refroidir jusqu'à la solidification du gel et enfin stocker les boîtes de pétri à 4 °C.

3.3.4.2. Révélation de l'aspect antibactérien

Test des disques d'inhibition : Pour ce test on se sert de la culture bactérienne en milieu solide. Ce test est schématisé dans la **figure 15** et consiste à :

- La préparation d'une préculture : Prélever à l'aide de l'anse une fraction de l'inoculum dans le bouillon nutritif (LB) et incubation à 25 °C pendant 24 h
 - L'inoculation d'un volume fixe (100 µL) de la préculture dans chaque boîte de pétri
 - L'étalement de la microgoutte bactérienne sur la surface de la gélose pour avoir une tapie bactérienne par une tige de verre pliée stérilisée
 - L'introduction des disques en papier Wattman imbibés des agents à tester ou des surfaces circulaires en aluminium.
 - Incuber à 25 °C pendant 24 h
 - Mesure du diamètre d'inhibition et analyse des résultats, ainsi si le produit inhibe la bactérie, il y aura une zone où la bactérie est absente pour éviter le contact avec le produit sous test. Dans le cas inverse, la bactérie pousse sur toute la surface de la gélose.
- Remarque :* Les surfaces développées seront trempées dans l'éthanol 70% pendant 15min comme technique de stérilisation, une telle condition est testée adéquate pour garder les propriétés superhydrophobes des surfaces.

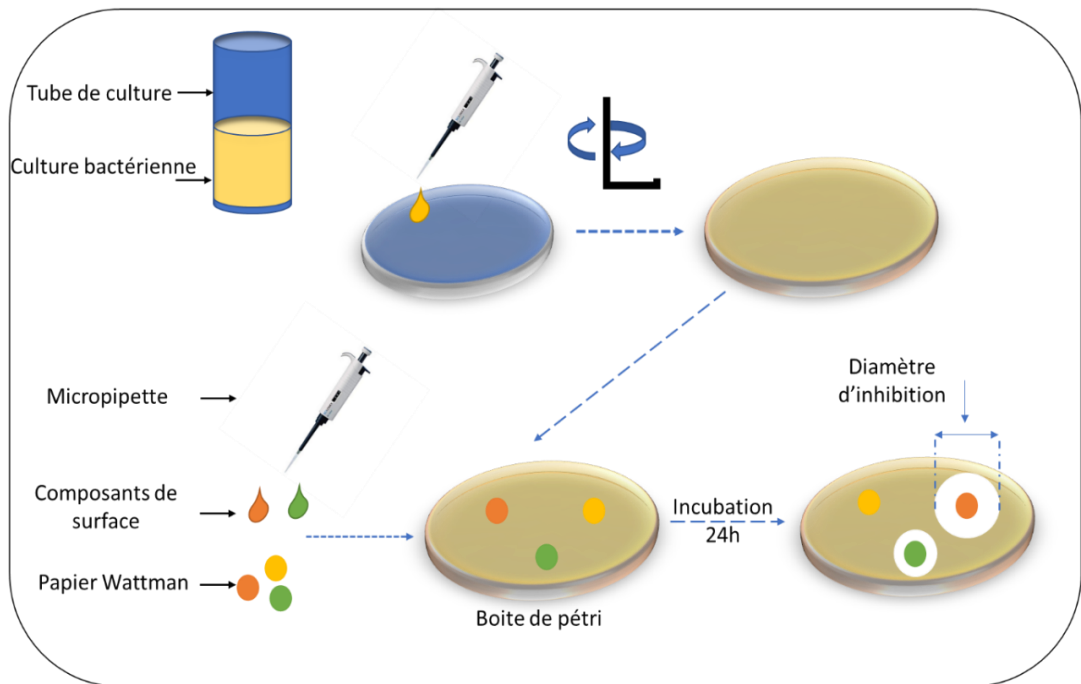


Figure 15 : Résumé du test antibactérien par disques d'inhibition

Test de croissance en milieu liquide : Préparation d'une préculture : Prélever à l'aide de l'anse une fraction de l'inoculum dans le bouillon nutritif (LB) et incubation à 25 °C pendant 24 h.

- Préparation des tubes contenant le milieu de culture liquide (autoclavés) volume 10mL.
- Introduire le volume adéquat des produits à tester (ici trois concentrations pour chaque élément seront testées avec trois répliques) dans le cas du PF et du ECA.
- Lorsque la densité optique à 603 nm (DO_{603nm}) atteint la valeur 0.4 pour *E. coli* et 0.3 pour *B. cereus*, on réalise l'inoculation d'un volume fixe (100 μ L) de la préculture dans les tubes de test de croissance (Dans le cas du PF et du ECA).
- Suivi de la croissance bactérienne chaque 6 h pendant 24 h.
- Tracer les courbes de croissance.

Autres tests antibactériens : Dans la mesure d'avoir plus de renseignements sur la capacité de la surface à être protégée contre la colonisation, l'invasion ou l'adhérence des bactéries, d'autres tests ont été développés, qui serviront à suivre la croissance par une approche descriptive de la présence des bactéries sur la surface. Les principes de ces tests sont brièvement expliqués ci-après.

Test d'antibiofouling : Le test consiste à exploiter la propriété de glissement de la microgoutte de la culture bactérienne sur la surface qui est régie de la superhydrophobicité. La **figure 16** résume le test d'antibiofouling. Brièvement le test consiste à faire couler 100 μ L de la culture bactérienne en phase exponentielle de croissance sur la surface puis introduire le disque mis à l'inoculation dans un milieu nutritif LB, la culture est incubée à 25 °C pendant 24 h. Puis la densité optique de la culture est mesurée à 603nm.

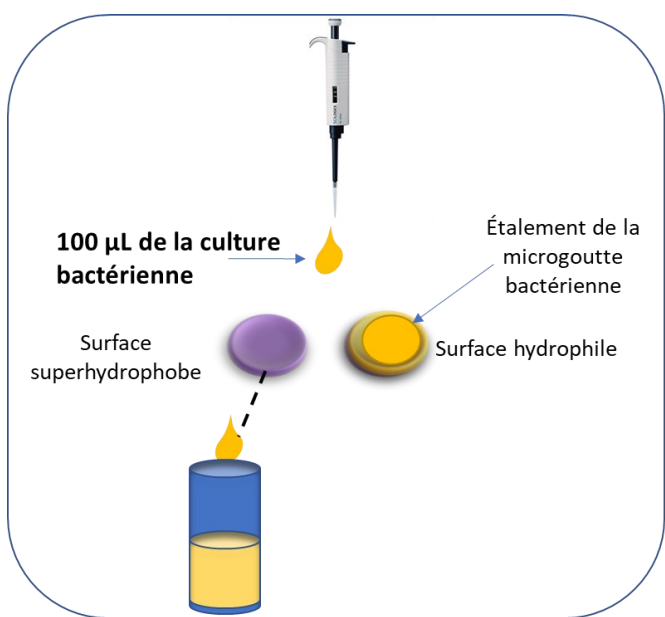


Figure 16 : Schématisation du test d'antibiofouling [153]

Test de continuité des stries bactériennes : Le test consiste à utiliser une anse d'inoculation calibrée pour tracer des stries bactériennes à la surface. Puis les surfaces une fois portées à la contamination sont incubées à température ambiante pendant 24 h. Les stries bactériennes se développent sur la gélose en poursuivant les lignes de l'anse d'ensemencement. Lorsque les lignes de colonies se développent sur la surface, le test est considéré comme négatif, et la surface sera qualifiée comme surface colonisable sinon la surface est dite surface non colonisable lorsqu'il n'y a pas de lignes de colonies qui en y poussent. La **figure 17** schématise le test des stries bactériennes. Ce même test a été utilisé pour une étude de durabilité des surfaces développée à base de PDMS contenant les huiles essentielles.

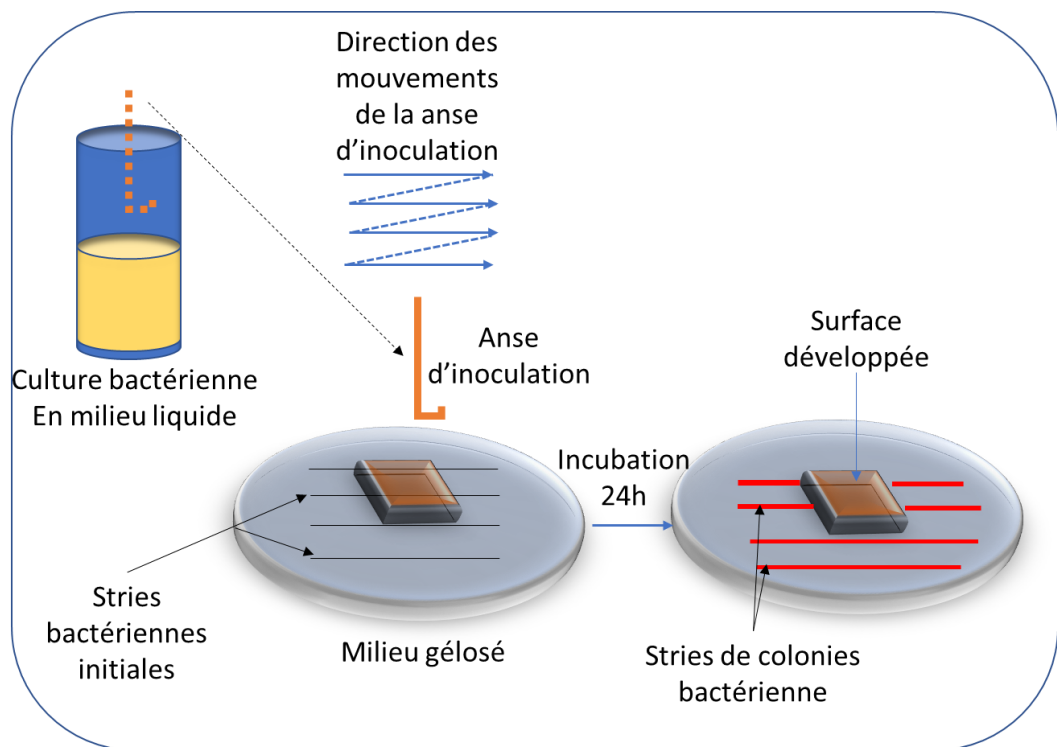


Figure 17 : Déroulement hypothétique du test des stries bactériennes

Test d'envahissement bactérien : Le test consiste à contaminer la surface développée sur un plan horizontal, par 10 μL de culture bactérienne en phase

exponentielle, la même quantité est déposée directement sur le milieu gélosé comme témoin d’envahissement. Les surfaces ont été incubées à température ambiante (25°C) pendant 24h. La révélation est basée sur la comparaison de l’extension des colonies bactériennes entre la microgoutte de culture bactérienne déposée sur les surfaces développées et l’équivalent déposé directement sur la gélose. La **figure 18** donne plus de renseignements sur le test et explique l’interprétation des résultats.

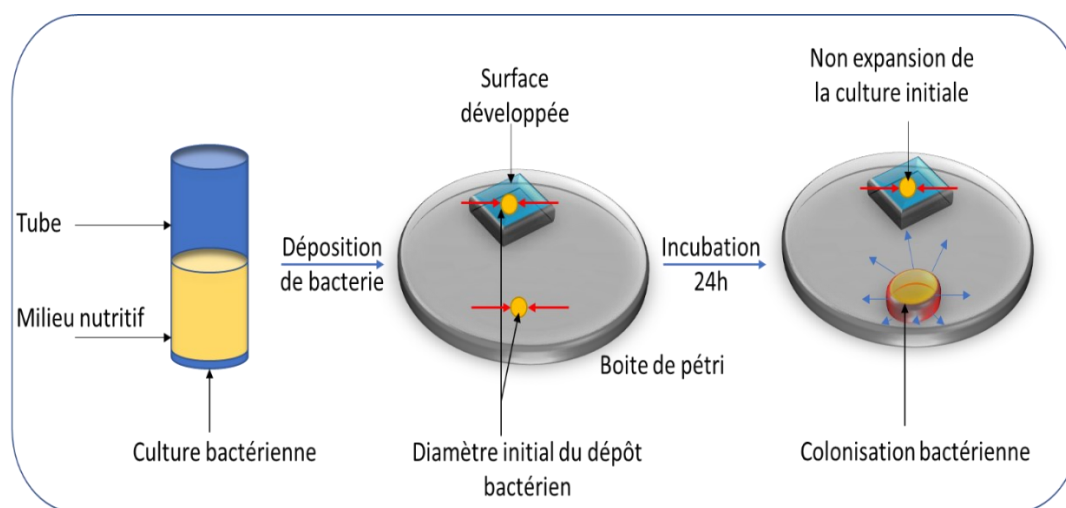


Figure 18 : Aperçu sur le test d’envahissement bactérien

3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, différentes méthodes et techniques de préparation et de caractérisation des surfaces développées sur des substrats d’aluminium ont été présentées en détail. De plus, le développement de la surface à base de PDMS a également été décrit. La mouillabilité des échantillons préparés a été évaluée et mesurée via un goniomètre à angle de contact, un instrument à angle de glissement. La propriété antibactérienne a été évaluée à l’aide de plusieurs approches et tests dans différentes méthodes de culture telles qu’en milieu solide ou en milieu liquide. Pendant

ce temps, la chimie de l'interface des surfaces préparées a été étudiée par analyse FTIR. Les techniques MEB et profilométrie ont été utilisées pour étudier la morphologie de ces surfaces préparées. Enfin, la durabilité des surfaces à base de PDMS a été étudiée en utilisant les tests antibactériens après une période relativement longue.

CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENT DE SURFACE SUPERHYDROPHOBE ANTIBACTERIENNES PAR FORMULATION DE NANO REVETEMENT SUR UN SUBSTRAT SOLIDE EN ALUMINIUM

4.1. Introduction

L'utilisation des surfaces d'aluminium pour le développement des surfaces superhydrophobes a eu une attention remarquable et plusieurs techniques ont été utilisées pour la création de la texture convenable à la superhydrophobicité. Par exemple, Liao et al., ont utilisé l'abrasion de papier d'aluminium à l'aide de papier émeri, ensuite des lavages à l'éthanol et à l'eau distillé ont été réalisés avant d'être séché. La feuille d'aluminium a été immergée dans le CuCl_2 à 1 mol/L, la surface finale présentait une activité superhydrophobe [154]. D'autres techniques, telles que l'anodisation qui est un processus électrochimique qui confère aux matériaux une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion a été utilisée aussi pour la réalisation de la texture adéquate pour le développement des surfaces superhydrophobes. En effet, cette technique consiste à faire des immersions successives dans des solutions acides électrolytiques. Elle est dépendante de la tension, le courant et la charge utilisés ce qui affectent la micro-texture des métaux [155]. L'anodisation sous 30 V pendant 1h sculpte la surface de TiO_2 à l'échelle nanométrique avec une texture homogène de surface [156]. Les réseaux de nanopores peuvent être créés sur une surface en acier inoxydable à l'aide d'un processus d'anodisation qui améliore la surface spécifique pour l'application photo catalytique [157]. Cette technique puissante améliore le

comportement des alliages métalliques et tributaire des électrolytes utilisés qui peuvent aussi former des couches minces électro déposées sur la surface lors du processus d'anodisation tel que, les électrolytes organiques comme $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$, [158].

Le traitement par laser femtoseconde sculpte des micro/nanostructures avec différentes caractéristiques de topographie sur les surfaces d'aluminium et crée la superhydrophobicité. Parfois la création de la nanostructure présente une modification micronanostructurée pour greffer des groupements chimiques. Dans ce contexte, Long et al., ont utilisé le laser femtoseconde suivi d'une modification fluoroalkylsilane sur des surfaces métalliques pour induire la superhydrophobicité [159]. En utilisant l'ablation laser, l'acier inoxydable abouti à une surface à micro-motifs suivit de l'électrodéposition du cuivre ce qui crée une surface micro/nanostructurée avec un angle de contact élevé entre la gouttelette d'eau et la surface [160]. De plus, l'utilisation du laser impulsif picoseconde contribue à fabriquer une microcavité à texture hiérarchisée gravée sur acier inoxydable. Les structures créées par la technique laser consistaient principalement en des ondulations à l'échelle nanométrique avec un intervalle micro-périodique, qui correspond au chevauchement imposé du balayage laser. Cette structure hiérarchique correspond bien à la texture décrite au modèle de Cassie-Baxter et justifie les angles de contact avec l'eau [161].

La gravure de la texture hiérarchique a été aussi faite avec le traitement acide dans le cas de certains alliages métalliques suivi d'un revêtement hydrophobe. C'est le cas par exemple de l'aluminium, en effet, le traitement de l'aluminium par une solution d'acide chlorhydrique forme des microstructures et même des nanostructures jumelées, qui accomplissent la condition de structuration hiérarchique dans le cas de

développement de surfaces superhydrophobes. En effet, ce sont les cations H^+ oxydant fort et l'anion Cl^- dans la solution qui contribuent à la corrosion par détérioration homogène de surface de l'aluminium [162]. Plusieurs recherches mentionnent cette technique sans avoir expliquer les raisons de choix des concentrations et le temps de traitement acide des substrats.

Dans ce chapitre nous allons utiliser l'HCl comme agent de création des textures capables d'induire la superhydrophobicité sur des substrats d'aluminium. Notre étude commencera par une brève étude du choix de concentration d'acide et de temps nécessaire pour la création de texture adéquate. Par la suite les textures seront caractérisées par la microscopie à balayage. L'étude de mouillabilité a été menée pour accorder les textures en fonction du temps. À la fin de ce chapitre, une étude du pouvoir antibactérien est menée par des tests d'antibiofouling.

4.2. Création surface superhydrophobe à base d'aluminium

4.2.1. Étude de l'effet de concentration d'HCl en fonction du temps

d'immersion sur la mouillabilité

L'étude consiste à utiliser quatre concentrations en acide HCl (2.5%, 5%, 10% et 15% (V/V)). Le traitement a été réalisé sur des substrats d'aluminium homogènes (alliage 6061) ayant une même forme circulaire coupés selon le même diamètre (1.5 cm) et ceci dans l'objectif de choisir un temps assez réduit de traitement pour une concentration convenable en acide. Une fois la surface est portée au traitement acide, le revêtement est réalisé par simple dépôt du polymère PF sur la surface puis incubé pendant 2h à 60 °C. Les résultats donnés dans la **figure 19** montrent l'évolution d'angle de contact direct en fonction du temps et de la concentration acide. En effet, un

traitement de 30 min pour une concentration acide de 2.5 et 5 % donne une valeur de 136.5 ° et 144.5 ° respectivement. Cependant les surfaces traitées avec 10 et 15 % d'acide, pendant 30 min, donnent des valeurs de 154.3 ° ± 3.33 et 157.8 ° ± 2.33. Après 60 min de traitement, les surfaces atteignent des angles supérieurs à 150 °, cela implique que même pour des concentrations assez basses en acide, la texture élaborée peut atteindre la texture convenable capable de créer une surface superhydrophobe. En continuant le traitement d'acide, la corrosion s'accroît en fonction du temps et les surfaces présentent toujours des angles de contact élevés. A partir de cette étude, nous concluons que pendant 30 min, les concentrations à 10 et 15% d'acide sont-elles qui donnent des surfaces à des angles > 150°. Pour cela, ces deux concentrations sont retenues pour faire l'étude suivante.

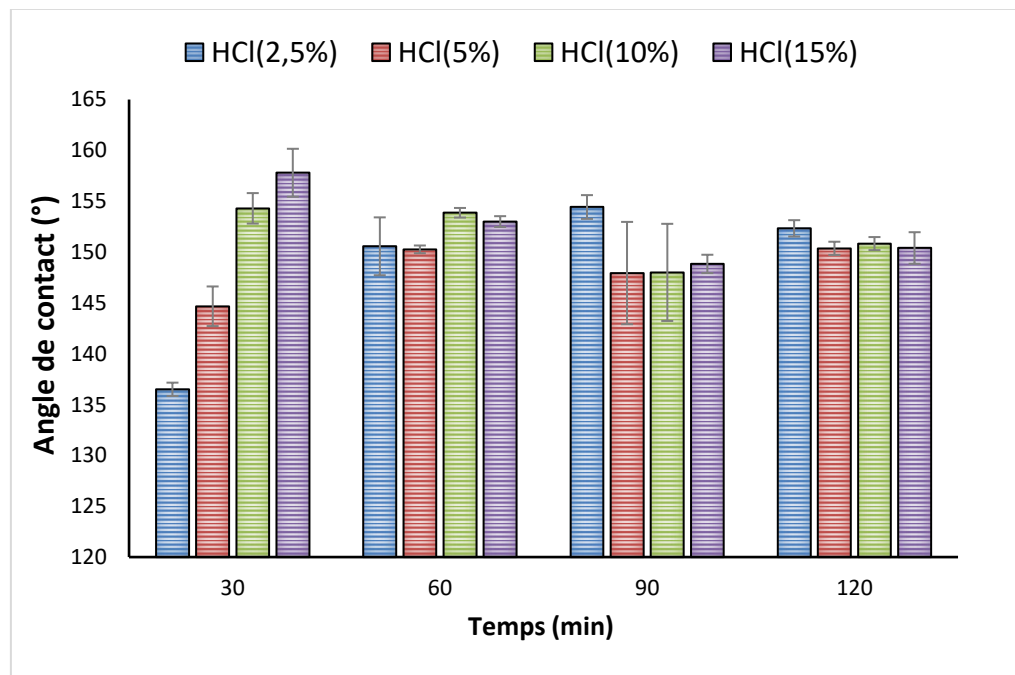


Figure 19 : Étude de l'effet de la concentration HCl en fonction du temps sur l'angle de contact

4.2.2. Raffinement du suivi de la mouillabilité en fonction du temps

Cette deuxième étude consiste à poursuivre la mouillabilité des surfaces traitées avec les concentrations d'acide 10 et 15% (V/V) durant 30 min mais pendant des intervalles de temps de 5 min. La **figure 20a** montre l'évolution de l'angle de contact direct en fonction du temps dans des intervalles de 5 min et montre que les surfaces présentent deux courbes différentes. En effet, partant d'un même substrat natif et après 5 min de traitement, les angles de contact sont de 106 ° et 138 ° pour les concentrations en acide de 10 et 15% respectivement. Les surfaces traitées avec 15% (V/V) atteignent la valeur de 156 ° après 15 min de traitement et l'angle est demeuré élevé après 20, 25 et 30 min avec des valeurs supérieures à 150 °. Cependant, pour les surfaces traitées à 10% (V/V) d'acide atteignent 156 ° après 25 min de traitement pour la première fois. Pour bien choisir entre ces deux concentrations, un suivi de l'angle de glissement a été réalisé. Les résultats sont donnés dans la **figure 20b**.

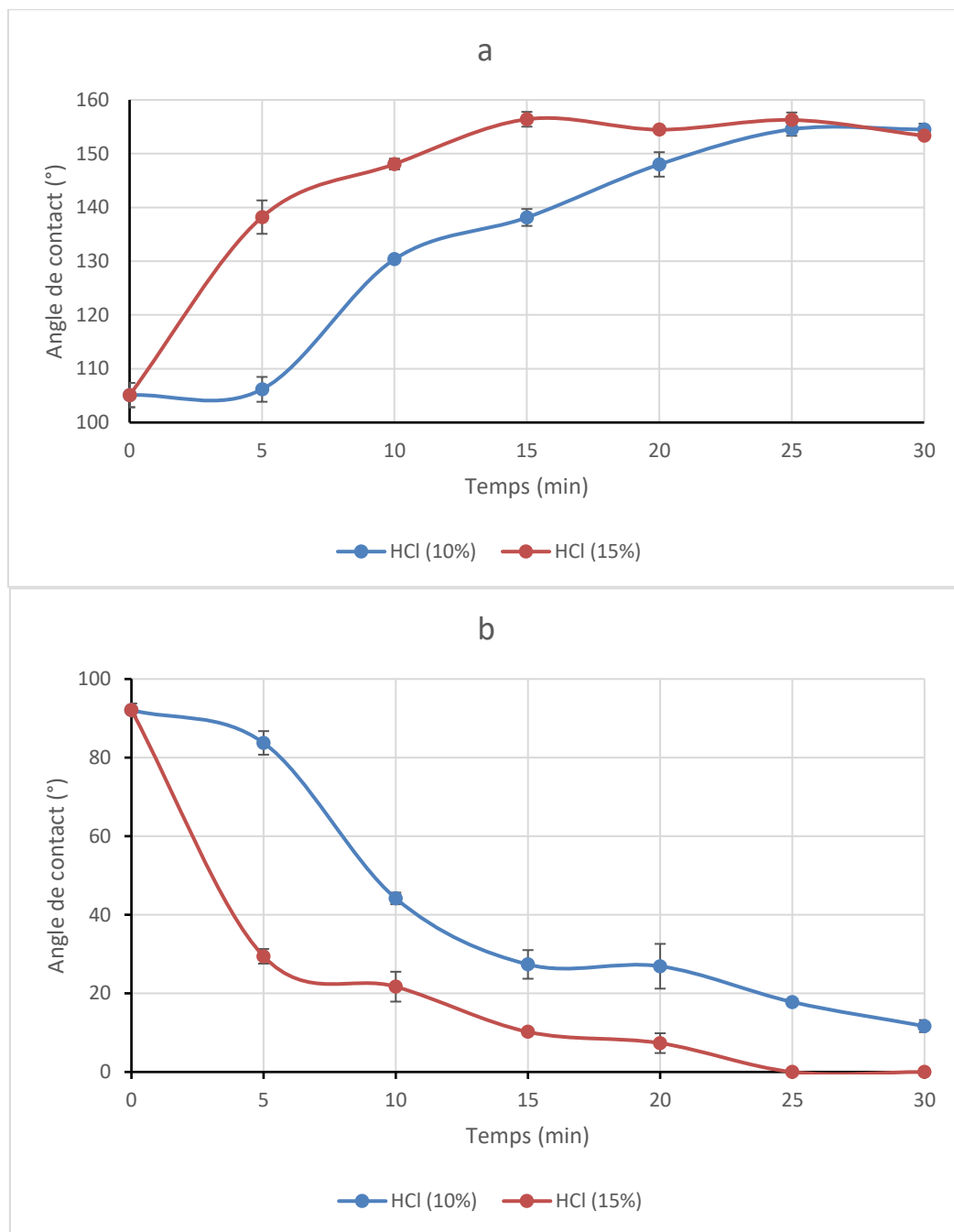


Figure 20 : Courbes d'évolution des angles de contact (a) et de glissement (b) par traitement acide en fonction du temps d'immersion

4.3. Étude de mouillabilité des surfaces intercalant l'huile essentielle

L'étude de la mouillabilité des surfaces développées a été réalisée en suivant l'angle de contact et l'angle de glissement des différents niveaux de rugosité créés en

fonction du temps de gravure. L'abréviation N-CA est attribué aux valeurs des angles de contact de l'aluminium traité par l'acide pour se référer à l'angle de contact des substrats nus. Par contre, les résultats de l'aluminium revêtu par PF et ECA en fonction du temps de gravure sont présentés dans la **figure 21** avec la ligne rouge. L'angle de contact du substrat en aluminium avant traitement par l'acide est d'environ $90^{\circ} \pm 1,3$. L'angle de contact de l'aluminium traité par l'acide et non-revêtu diminue progressivement en fonction du temps de traitement acide. Après 30 min, l'angle de contact descend à $3,3^{\circ} \pm 0,66$. La valeur du N-CA mesure l'influence de la texture produite, comme il semble que plus la microstructure est profonde, plus la gouttelette d'eau pénètre à l'intérieur de ces structures créées. Selon régime Wenzel, en augmentant la rugosité sur une surface hydrophile on la rend encore plus hydrophile pour cela la N-CA diminue en fonction du temps de traitement jusqu'à atteindre la mouillabilité totale du substrat.

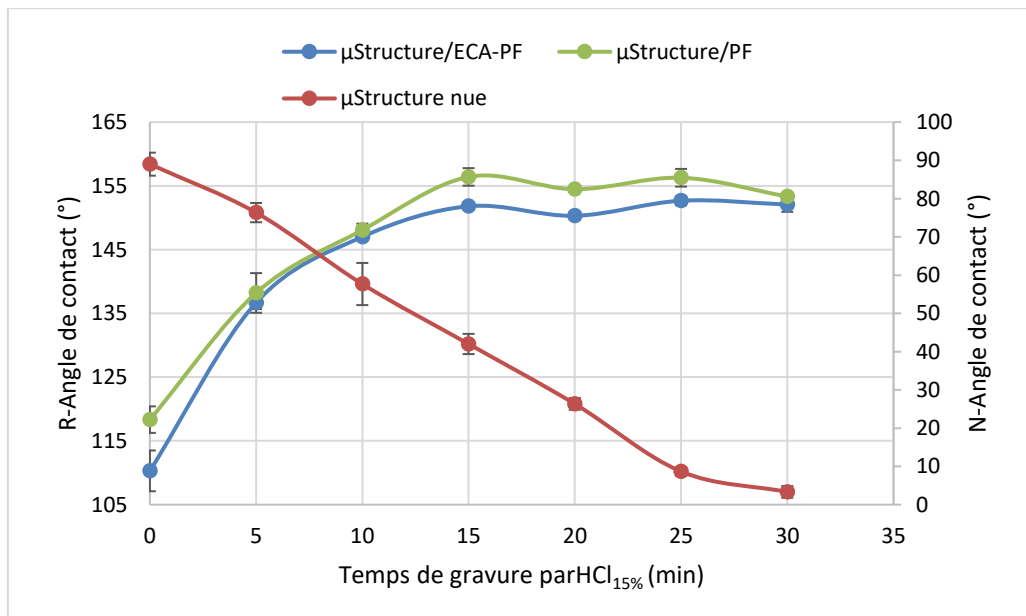


Figure 21 : Évolution des angles de contact au niveau des textures nues ou revêtues générées en fonction du temps d'attaque acide

Le dépôt d'une fine couche de fluoroalkylsilane (PF) ou du ECA-PF régité de la formulation huile essentielle et PF sur le substrat d'aluminium augmente progressivement l'angle de contact (R-CA; pour se référer aux angles de contact des substrats revêtus) en fonction du temps de gravure. Il ressort clairement de la **figure 21** que le dépôt de PF sur le substrat d'aluminium non texturé a augmenté le R-CA de 90° à 106 °. Il apparaît en effet dans le cas de la surface Al/ECA-PF que l'angle de contact (R-CA) atteint la superhydrophobicité après 15 min de traitement avec 15 % d'HCl. Au-delà de 15 min, l'angle de contact est resté constant à environ 151 °. Il est raisonnable de conclure que lors de l'utilisation du revêtement ECA-PF, l'angle de contact augmente en fonction des modifications de texture apportées par l'acide en fonction du temps. Il n'y a pas de différences significatives entre les surfaces Al/ECA-PF et Al/PF en termes de R-CA. En effet, les deux surfaces suivent la même modalité avec seulement de légères différences. Ceci montre l'influence de l'huile essentielle ECA en diminuant légèrement l'angle de contact par rapport au PF seul, ce qui pourrait être due à des groupements chimiques relativement hydrophiles (surtout les fonctions alcools dans le composé eucalyptol).

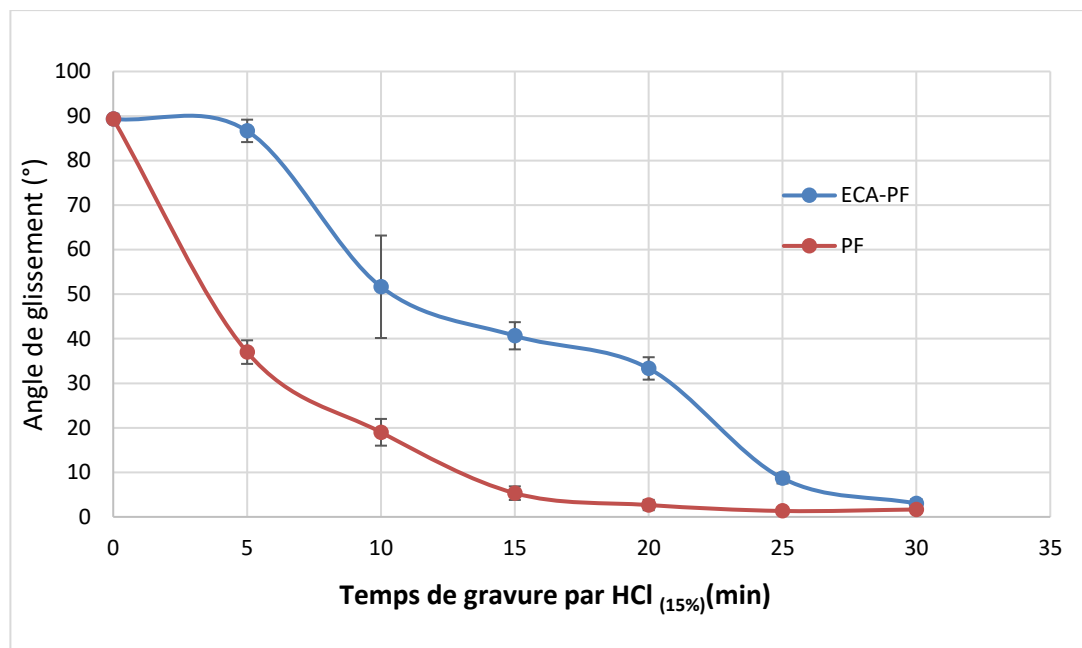


Figure 22 : Évolution des angles de glissement au niveau des textures revêtues ou non en fonction du temps d'attaque acide

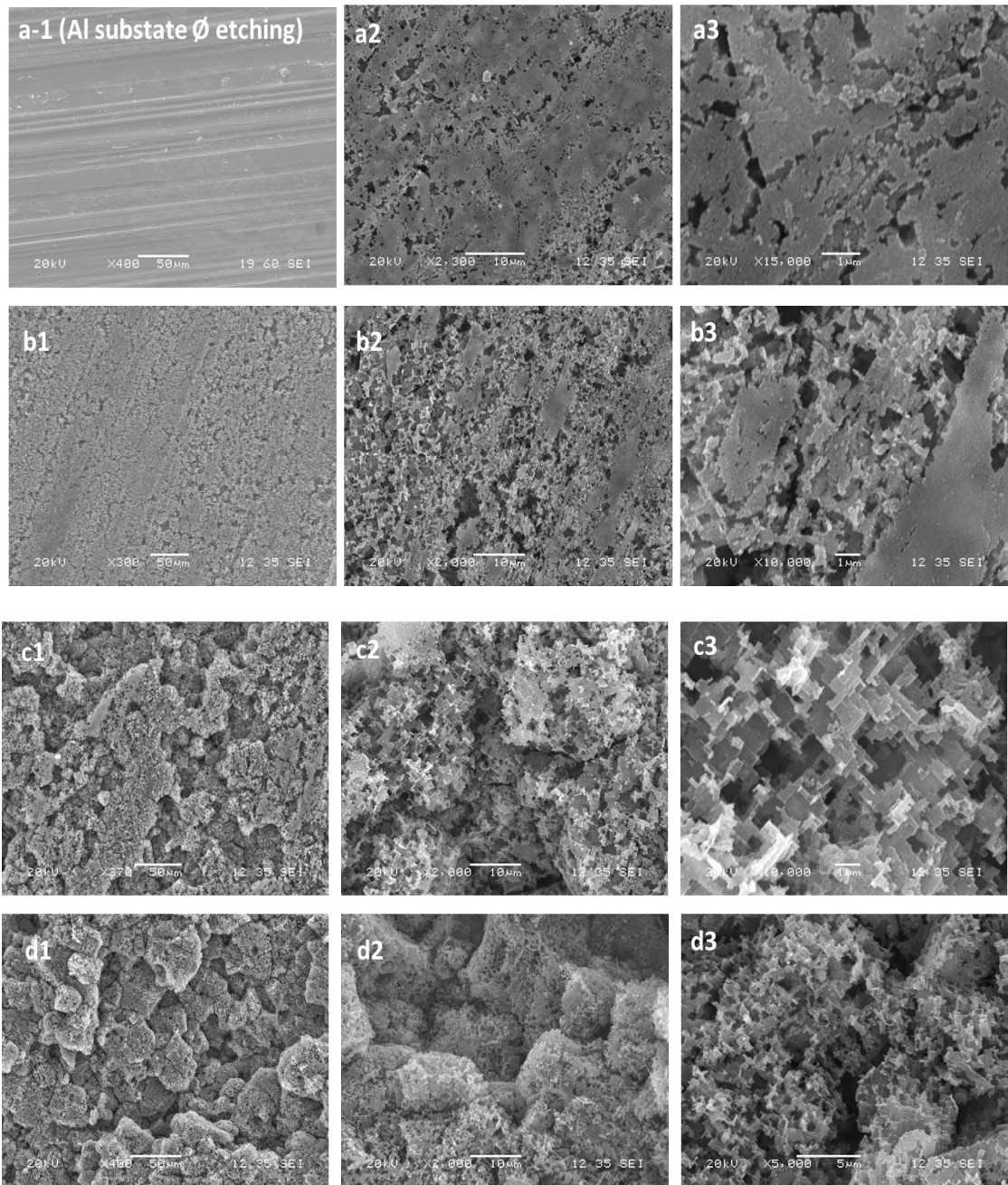
Les courbes d'angle de glissement des surfaces ECA-PF et PF sont illustrées dans la **figure 22**. L'analyse de l'angle de glissement de la surface PF montre que la texture créée a influencé le glissement de la gouttelette d'eau. Le revêtement en aluminium non traité couvert par du PF avait un angle de glissement de 90 °. L'angle de glissement a diminué de façon rapide à 19 ° après 10 min de traitement par l'acide. Puis elle est devenue inférieure à 10 ° après 15 min jusqu'à ce qu'elle soit d'environ 2 ° ou moins après 20 min. Cependant, l'incorporation de l'huile essentielle d'ECA dans le revêtement a entraîné une diminution progressive de l'angle de glissement de 90 ° à 2° après 30 min.

4.4. Étude de la morphologie des micro/nano textures développées

4.4.1. Mise en évidence par MEB

Pour mieux comprendre le comportement de mouillabilité des surfaces, une grande attention a été accordée aux caractéristiques micro/nano structurales des surfaces au départ. Les échantillons ont été observés par MEB en respectant le temps de gravure. Les résultats ont été présentés dans la **figure 23**. Les principales observations étaient pertinentes et montrent la relation étroite entre la microstructure et le temps de gravure. En effet, l'acide commence à agir sur la surface en créant des structures de défaut qui suivent les lignes prédéfinies dans l'alliage (figure 23 a1). La surface se trouve craquée et ces défauts observés sur le substrat après 5 min de gravure (Figure 23 a2 – a3) ne sont pas généralisés sur l'ensemble du substrat. Il est clair que l'accroissement des défauts augmente malgré qu'il y ait encore des zones lisses sur la surface et l'attaque acide crée une sorte de vallées dispersées dans le substrat. La texture de surface continue à évoluer après 10 min de gravure comme on peut le voir sur les Figures 23 b1-b3, où les zones lisses ont été relativement diminuées, et les vallées engendrant ainsi une topologie particulière. La présence de la zone lisse ici justifiera plus tard que même le dépôt de PF sur ce substrat n'a pas favorisé l'angle de contact plus élevé vu dans l'analyse de mouillabilité dans la section suivante. A 20min de gravure, (Figure 23 c1-c3), la surface devient totalement micro-nano structurée sans zones lisses et la structure irrégulière s'étend sur toute la surface. Ici, l'angle de contact de la microstructure de la surface nue est de 26° , mais la même surface avec un revêtement PF présente un angle de contact d'environ 150° . Nous pouvons interpréter que lorsque la texture hiérarchique devient suffisamment profonde, cela crée les micro-

poches chargées de faire pousser la gouttelette d'eau et de favoriser l'angle de contact plus élevé. Après 30 min d'attaque d'acide (Figure 23 d1-d3), le substrat d'aluminium a montré une microstructure granuleuse dispersée partout dans la surface couplée à une nanostructure au-dessus qui est caractéristique d'une rugosité superhydrophobe.



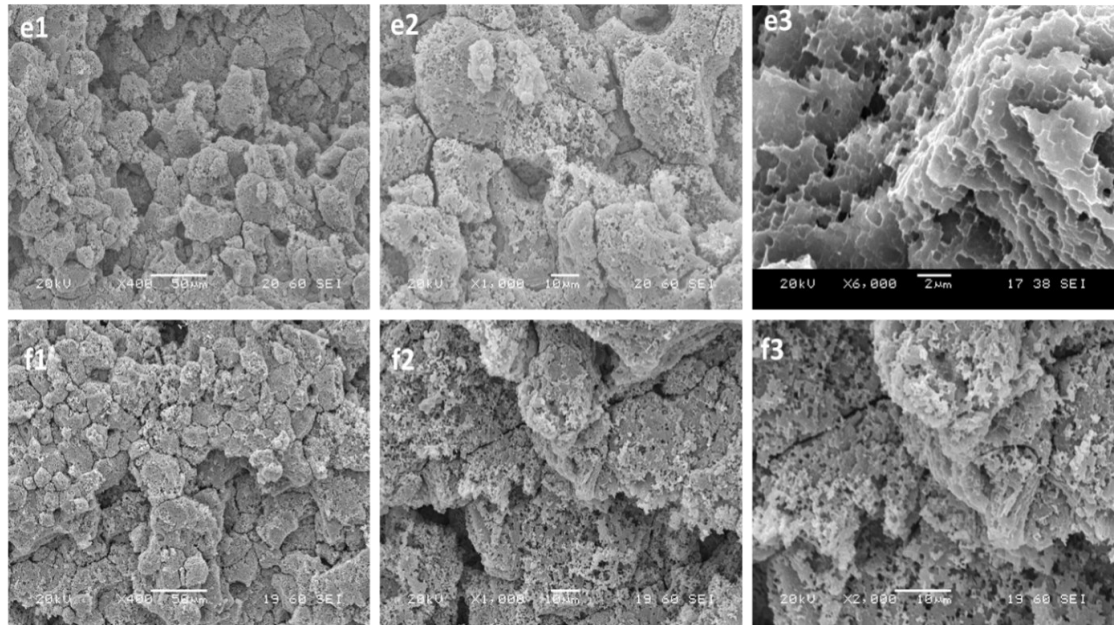


Figure 23 : Micrographies MEB des substrats d'aluminium portés à un traitement HCl_(15% v/v) avec et sans revêtements ;

a1 : Caractéristiques initiales du substrat en aluminium ; **a2-a3** : Structure du substrat en aluminium après 5 min de gravure; **b1-b3** : Structure du substrat en aluminium après 10 min de gravure; **c1-c3** : Structure du substrat en aluminium après 20 min de gravure; **d1-d3** : Structure du substrat en aluminium après 30 min de gravure; **e1-e3** : Structure de substrat en aluminium obtenue à 30 min de gravure revêtue par PF, et **f1-f3** : Structure à 30 min de gravure de substrat d'aluminium obtenue et revêtue par ECA:PF.

4.4.2. Mise en évidence par profilométrie

La technique de profilométrie a été appliquée pour évaluer la rugosité et la topographie des échantillons d'aluminium traités avec l'HCl pendant 40 min. La rugosité des échantillons traités par l'acide était significativement supérieure à celle de la surface non traitée (**Figure 24a**). La topographie était en évolution croissante dépendamment des temps de traitement avec l'acide (**Figure 24b**).

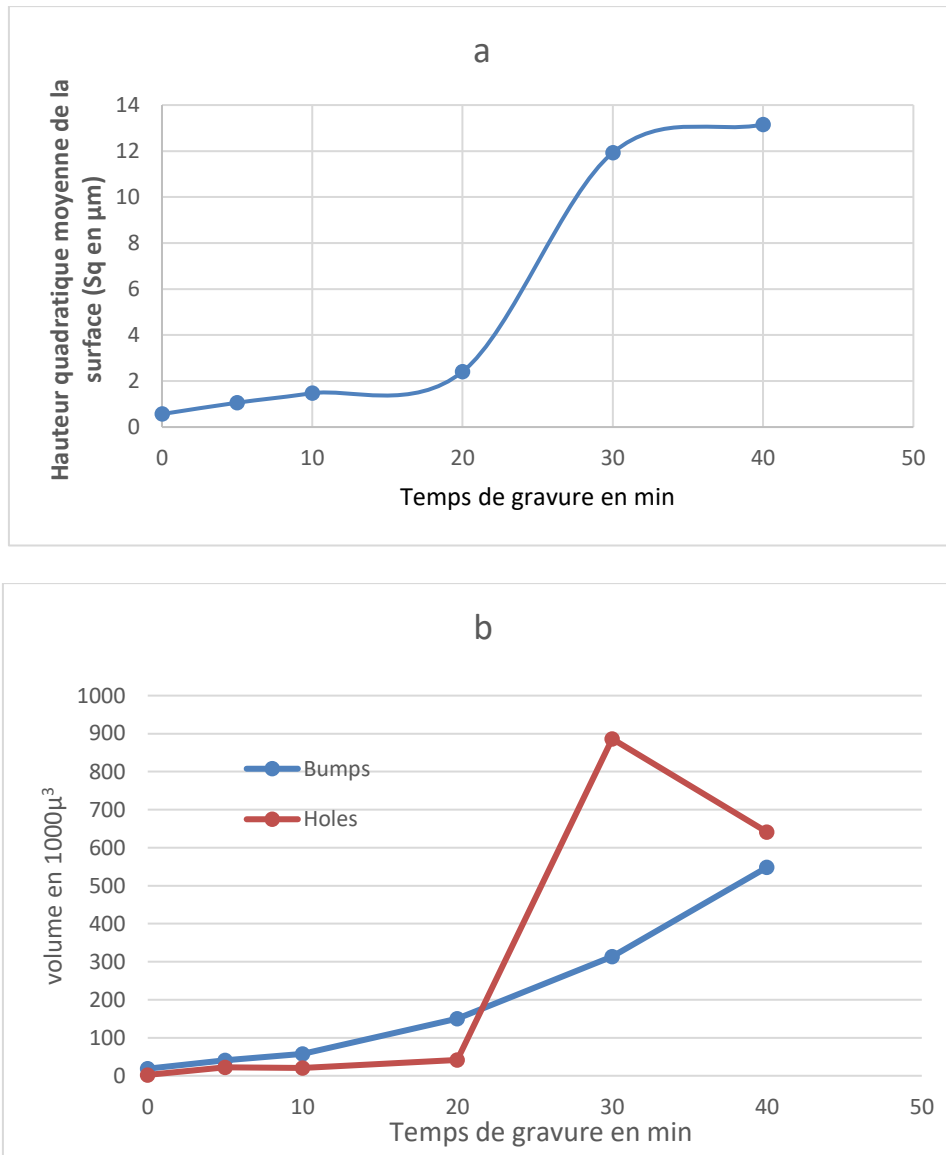


Figure 24 : Étude profilométrique des substrats d'aluminium portés à l'attaque $\text{HCl}_{(15\% \text{ v/v})}$ en fonction du temps. a) Évolution de la rugosité de surface en fonction de temps d'attaque d'acide HCl ; b) Progression de la topographie de surface en fonction du temps d'attaque d'acide HCl

Les valeurs de rugosité, données dans la **figure 24 a** et désignées par la hauteur quadratique moyenne, les plus élevées ont été obtenues pour les échantillons d'aluminium ayant été apportés à 30 et 40 min de gravure avec l'acide 15% (v/v). La hauteur quadratique est prise ici comme un indicateur de rugosité, ce paramètre atteint

une valeur de 12 μm à 30 min cependant le substrat natif d'aluminium à seulement une hauteur de 0.6 μm . Cela confirme la création d'une surface micro-structurée particulièrement des micro-poches qui se forment en fonction du temps.

La topologie des différents substrats d'aluminium est donnée en fonction du temps selon le paramètre de formation des vallées et des crêtes. Il est important de noter que le volume des crêtes et des vallées est quasi-similaire dans le cas du substrat natif, le rapport du volume total entre les crêtes et les vallées est de 1,4. Après 5 min de traitement, ce rapport se dédouble et cela signifie que la formation des crêtes continue jusqu'au 10 min de gravure, ce rapport atteint 2,7. À 20 min, la détérioration physique atteint son apogée et ainsi les crêtes deviennent de plus en plus prépondérantes (rapport > 3,5). En effet, après 30 min les crêtes prennent une valeur de $886,4 \times 10^3 \mu\text{m}^3$ avec une augmentation aussi du volume total des vallées, mais le rapport diminue jusqu'à des valeurs < 0,5. Ceci montre que l'acide continue à creuser le substrat et le volume des vallées suit une allure linéaire croissante qui commence déjà depuis 10 min et continue jusqu'au 40 min. Nous pouvons aussi explorer le rapport : (volume des crêtes /le volume des vallées) ce qui aboutit à 3,5 à 20 min et inférieur à 0,5 pour 30 min. Ces deux valeurs amènent physiquement à la même conséquence de mouillabilité comme révélée par les mesures des angles de mouillabilité. Bien que les valeurs des rapports soient variées elles sont régies d'une création couplée de crêtes et vallées sur substrat et cette topologie aboutit à la texture de superhydrophobicité observé plus tard à 30 min.

Les images 3D élaborées par profilométrie (**Figure 25**) montrent l'existence d'un état de transition entre une texture qui n'aboutit pas à des surfaces superhydrophobes (créé à 20 min de gravure) et une texture mature qui aboutit à des

angles de 150° (avec le revêtement PF), qui est donnée par un temps de gravure de 30 min. En effet, cette texture montre un arrangement de microstructure prépondérant formé par les vallées et les crêtes chapeautées par une nanostructure. Pour un temps de gravure inférieur à 30 min la texture de la surface n'est pas encore mature pour assurer la superhydrophobicité. Malgré la présence des vallées et des crêtes microstructurés à 20 min, les nanotextures sur les crêtes ne se forment pas. Toutefois, un arrangement sub-micrométrique justifie la valeur d'angle de glissement, relativement élevée, trouvée surtout avec la surface Al/ECA-PF.

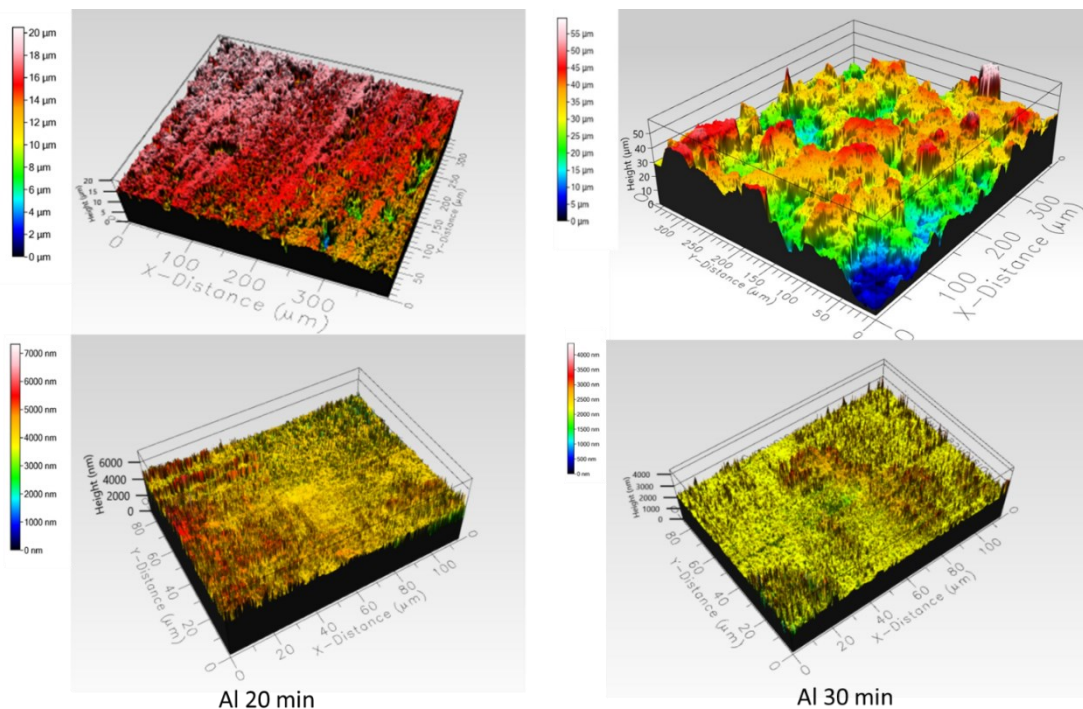


Figure 25 : Profile des surfaces d'aluminium après 20 et 30 min d'attaque d'acide HCl à 15% -Vision micrométrique et vision nanométrique-

4.5. Étude chimique de la surface par spectroscopie infrarouge

Les spectres FTIR montrent des bandes d'absorption et de réflexion et des pics dans l'ensemble des formulations utilisées sont présentés dans la **figure 26**. En effet, la large bande dans la région de 1250 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} est associée à Si-C, Si-O-Si et Si-O qui vibrent aux fréquences 1290 ; 1235 et 1125 cm^{-1} . Ces groupements oxysilane prouvent la polymérisation en surface. Au-dessus de cette fréquence et à 1480 , 1320 et 1290 cm^{-1} des modes d'étirement de $-\text{CF}_x$, ($-\text{CF}$, $-\text{CF}_2$ et $-\text{CF}_3$) apparaissent. Ils ont été conservés même en cas de revêtement ECA-PF (il semble aussi que le $-\text{CF}_2$ et peut présenter une vibration secondaire à 1230 cm^{-1} [163]. De plus, les pics qui apparaissent à 1000 jusqu'à 875 cm^{-1} sont attribués à des ponts silanols; Si-O-Si ou des groupes silyles qui se produisent après la condensation du silane formant les SAMs qui orientent les fluorocarbures aliphatiques vers la couche externe de la surface [164]. De 830 cm^{-1} à la fin du spectre les vibrations peuvent être attribuées à $-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ qui signifie la présence des clusters de transition entre l'hydrolyse et la condensation du fluorocarbure utilisé.

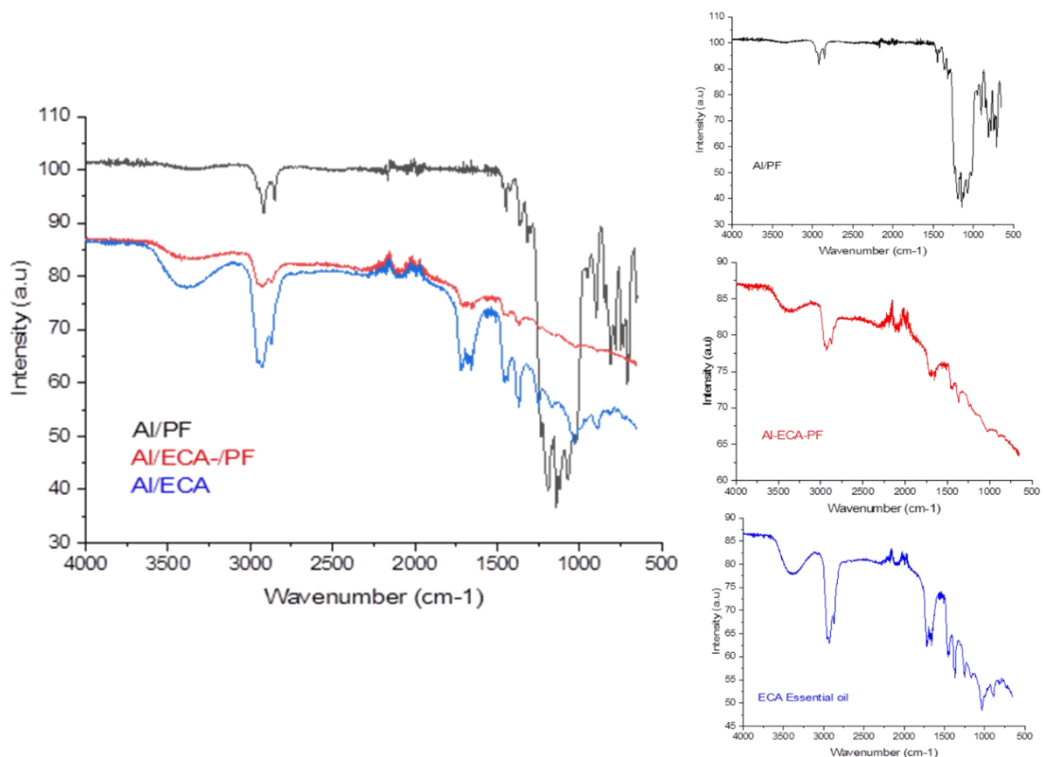


Figure 26 : Spectres de vibration infrarouge des revêtements utilisés

Les vibrations des huiles essentielles présentent divers pics et domaines de vibration, ce qui est en accord avec d'énormes composants élémentaires et molécules bioactives qui composent les huiles essentielles telles que l'huile essentielle d'ECA. En effet, l'huile d'Eucalyptus est un mélange complexe de monoterpènes et de sesquiterpènes oxygénés [165], et de phénols aromatiques, oxydes, éthers, alcools, esters, aldéhydes et cétones [166] (tels que l'eucalyptol, eucamalol, citronellal, citronellol, acétate de citronellyle, p-cymène, limonène, linalol, -pinène, γ -terpinène, α -terpinéol et aromadendrane). Le domaine qui apparaît à $1750\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ peut être attribué à --C=O--OH ou aryl--C(H)=O , qui sont des composants à base d'alkyl cétones et d'aryl aldéhydes vibrations similaires à l'huile essentielle de *Laurusnobilis* [167]. Ces pics peuvent être identifiés dans les spectres ECA par le mode d'étirement comme un

Citronellal basé sur la vibration de C = O à 1750-1725 cm^{-1} et par la vibration d'étirement de C = C à 1674 cm^{-1} ainsi qu'un CH_3 symétrique vibration de déformation se produisent à 1382 cm^{-1} [168]. Le citronellol contribue également aux pics intenses qui apparaissent à 1675 et 1380 cm^{-1} , également avec la bande caractéristique située à 1257 cm^{-1} due à la déformation du groupe C – O – H [169].

Le revêtement contenant l'huile essentielle (ECA) et le polymère fluoré (PF) à la fois présentent quelques vibrations communes avec ECA et PF seuls, ce qui explique que l'hybridation entre ECA et PF est maintenue en cas du revêtement mixte ECA-PF. C'est le cas du domaine spécifique de ECA situé à 1750-1635 cm^{-1} et les modes d'élongation de $-\text{CF}_x$ au niveau de PF qui apparaissent entre 1500 et 1250 cm^{-1} . Ces deux domaines expliquent la superhydrophobicité observée dans le cas du revêtement ECA-PF. Le domaine large de vibration qui se manifeste à une fréquence plus élevée de 3600 à 3200 cm^{-1} peut être attribué à des molécules possédant des groupes (-OH) tels que, l'eucalyptol, le citronellol, le linalol et le terpinéol, ont été également conservés et peuvent justifier l'effet antibactérien d'huile essentielle qui pourrait être conservé dans le revêtement ECA-PF.

De plus, l'élongation asymétrique C-H d'un composé aliphatique peut être attribué ici au méthyle qui se produit à une fréquence légèrement plus élevée que les vibrations symétriques (2930-2875) et 2855 cm^{-1} , respectivement pour le méthyle [170] et peut être le $-\text{C}-\text{OH}$. Ces vibrations peuvent s'expliquer par le solvant utilisé qui est le méthanol. En plus, ces groupes apparaissent dans tous les spectres FTIR ce qui prouve cette interprétation. En conclusion, la superhydrophobicité de la surface a été maintenue grâce aux groupes polaires CF_x efficaces du fluoroalkyl silane ainsi que les

CH₃. Les groupes hydrophiles présentés dans l'huile essentielle n'interfèrent pas relativement et les surfaces gardent leurs propriétés de non-mouillabilité.

4.6. Évaluation de performances antibactériennes des surfaces à base d'aluminium

4.6.1. Effets antibactériens des composantes de la surface

4.6.6.1. Tests d'inhibition de la croissance

Ce test consiste à ajouter différents volumes d'huile essentielle d'eucalyptus (ECA) aux cultures bactériennes. Le suivi de la croissance des bactéries est représenté sur la **figure 27a**. Les courbes montrent que la croissance du contrôle du *B. cereus* atteint une moyenne d'environ 0,381 unité d'absorbance de densité optique à 603 nm (UDO_{603nm}) après 30 h de culture. Cependant, la croissance diminue en fonction de la concentration en huile essentielle même dans le cas de la plus faible concentration d'huile (10 µL d'ECA pour 10 mL de milieu liquide). La croissance atteint une valeur moyenne égale à 0,305 UDO_{603nm} après 30 h d'incubation. En utilisant 25 et 75 µL d'ECA pour 10 mL de milieu liquide, la croissance était presque au niveau initial (t_0) (0,045 UDO_{603nm}) ce qui prouvait l'effet antibactérien de l'ECA contre *B. cereus*.

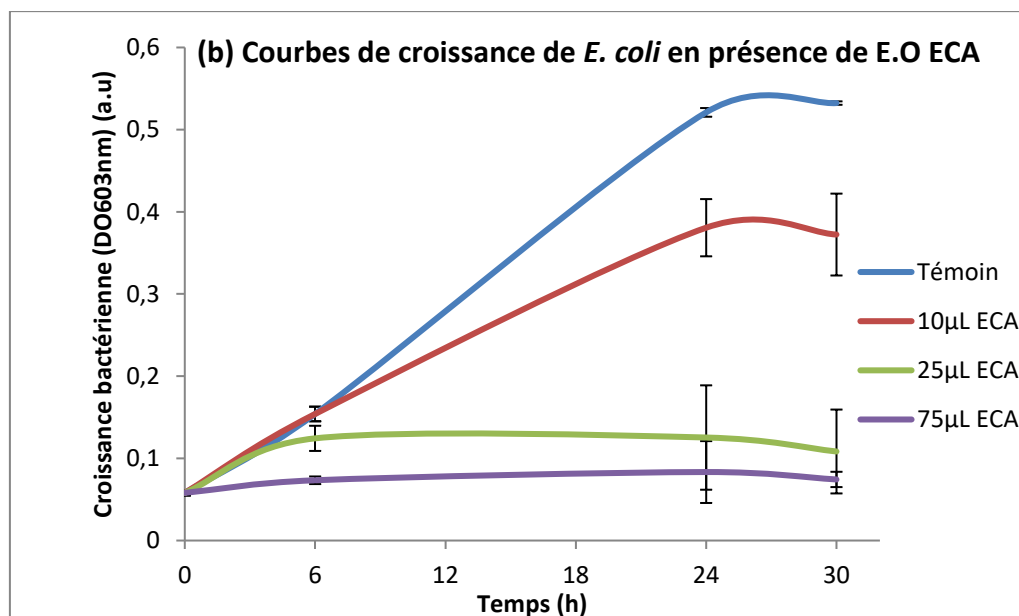
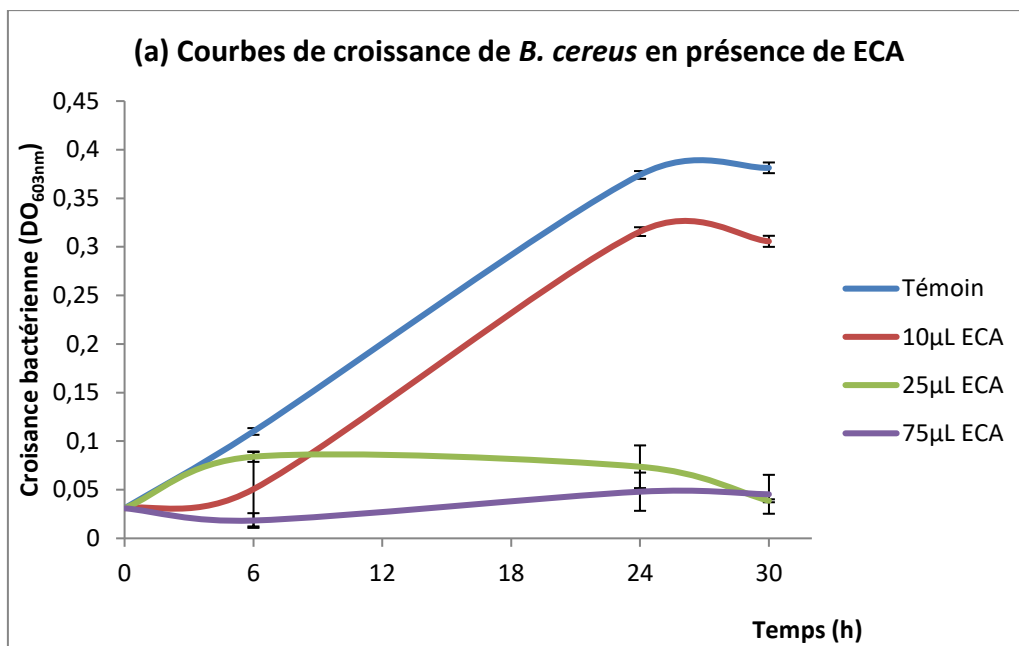


Figure 27 : Test d'inhibition de la croissance bactérienne en milieu liquide; a : *B. cereus*; b : *E. coli*

La bactérie *E. coli* en tant que bactérie gram-négative a été testée contre l'huile essentielle d'eucalyptus en tant qu'agent antibactérien utilisé dans la conception de la surface, et les courbes sont données à la **figure 27b**. Les courbes montrent que les

bactéries sont inhibées en présence de différentes quantités d'ECA et que cette différence devient significative dès les six premières heures par rapport au témoin. En effet, la culture témoin d'*E. coli* a montré une croissance typique des bactéries en fonction du temps à partir de 0,073 UDO_{603nm} et atteignant 0,532 UDO_{603nm} après 30 h. Les cultures traitées avec 10, 25 et 75 µL d'ECA ont montré des valeurs moyennes de croissance finale égales à 0,372, 0,108 et 0,074 UDO_{603nm}, respectivement. Dans le cas des concentrations plus élevées d'ECA, la croissance des bactéries a été totalement arrêtée et l'effet bactériostatique a été établi dès le début de l'incubation. Il est possible qu'un effet bactéricide ait également été établi en utilisant l'huile essentielle d'ECA.

4.6.6.2. Révélation antibactérienne des composantes de revêtement de surface par disques d'inhibition

Le test des disques d'inhibition a été réalisé pour les composants de surface (l'huile essentielle d'ECA et PF) afin d'évaluer leurs comportements antibactériens. Les résultats sont donnés dans la **figure 28**. L'inhibition du prépolymère (PF) présente un effet antibactérien contre *E. coli* et assure une zone d'inhibition de diamètre total de 17,66 mm et 23 mm dans le cas de *B. cereus*. La différence peut être due au type de gramme de la bactérie, car la paroi du peptidoglycane protège les bactéries à gram-négatifs. L'huile essentielle d'ECA présente un diamètre d'inhibition estimé à 21,66 mm dans le cas d'*E. coli* qui est nettement supérieur à l'inhibition provoquée par le PF dans le cas d'*E. coli*. Cela prouve l'effet antibactérien de l'ECA. Dans le cas de *B. cereus*, l'huile essentielle d'ECA a produit une zone d'inhibition estimée à 24,66 mm et a confirmé que l'ECA est très active contre les bactéries à gram-négatives et à gram-positives.

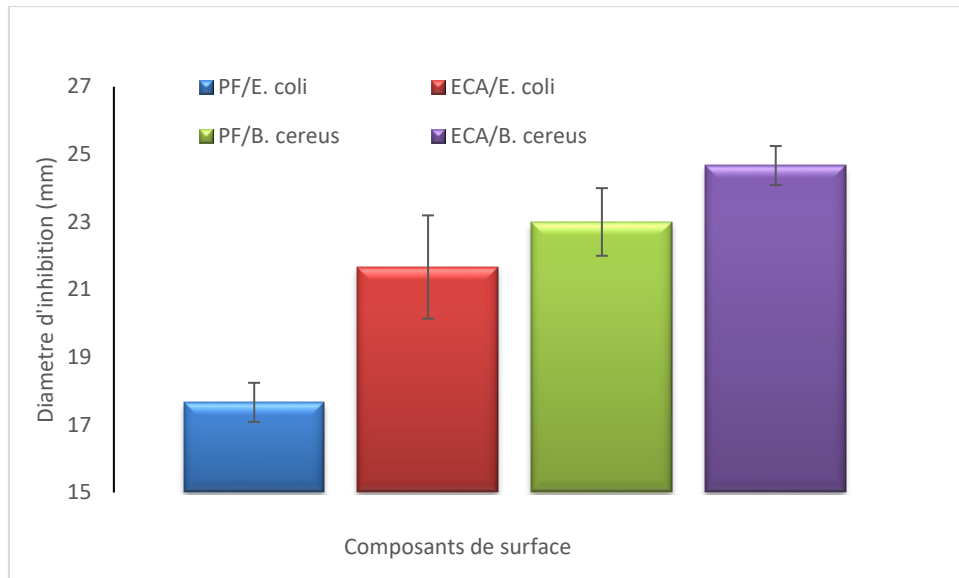


Figure 28 : Effet antibactérien par disque d'inhibition des composantes de revêtement de surface

4.6.2. Test d'antibiofouling

4.6.2.1. Cas de *B. cereus*

La capacité anti-biofouling des surfaces a été étudiée avec les deux bactéries choisies, les résultats sont présentés sur la **figure 29a** dans le cas de *B. cereus*. Le test étant une contamination de la surface par 100 μ L d'une culture bactérienne en phase exponentielle, ce même volume a étéensemencé dans un tube stérilisé contenant 10 mL de milieu liquide stérilisé comme témoin. La croissance des bactéries a ensuite été évaluée après 24 h et considérée comme témoin, elle est donnée dans l'histogramme étiqueté « *B. cereus équiv* ». Le tube « *B. cereus équiv* » montre qu'après 24 h la croissance des bactéries a atteint 0,370 UDO_{603nm} comme valeur moyenne pour une croissance normale. La même contamination (100 μ L de bactéries) appliquée sur un substrat d'aluminium et tous les substrats micro-nanostructurés nus ont montré une croissance similaire de bactéries, soient : 0,347 UDO_{603nm} dans le cas du substrat Al,

0,352 UDO_{603nm} dans le cas de l'Al traité par l'acide pendant 10 et 20 min, et 0,325 UDO_{603nm} dans le cas de l'Al porté au traitement acide pendant 30 min. Ces valeurs s'expliquent par le fait que les micro-nanostructures œuvrent pour favoriser la colonisation des surfaces en l'absence de barrières superhydrophobes ou d'agents antibactériens. Dans le cas de l'aluminium porté au traitement acide pendant 10 min et couvert par les revêtements (PF et ECA) représentés par Al/PF et Al/ECA-PF, les valeurs de croissance étaient respectivement de 0,355 et 0,312 UDO_{603nm} , ce qui peut être considéré comme une croissance bactérienne en phase exponentielle. Ceci peut s'expliquer par la valeur relativement faible de l'angle de contact et les angles de glissement élevés de ces deux surfaces, qui n'atteignent pas la valeur d'une barrière superhydrophobe. La surface a reçu une partie de la gouttelette de milieu bactérien, ce qui a favorisé la croissance des bactéries après son entrée en contact avec la culture bactérienne.

Dans le cas des surfaces développées à l'aide des micro-nanostructures créées après 20 et 30 min d'attaque acide, les valeurs d'absorbance étaient de 0,008 et 0,018 UDO_{603nm} dans le cas de 20 min Al/PF et Al/ECA-PF. La croissance des bactéries ne dépasse pas 0,003 et 0,011 UDO_{603nm} dans le cas de 30 min Al/PF et Al/ECA-PF respectivement. Ces valeurs peuvent être considérées comme une absence de croissance bactérienne dans le milieu de culture et sont congrues à l'absorbance du bouillon nutritif LB à 603 nm et impliquent que l'anti-biofouling dans ce cas était dû à la superhydrophobicité de la surface recouverte quel que soit par le PF ou ECA-PF.

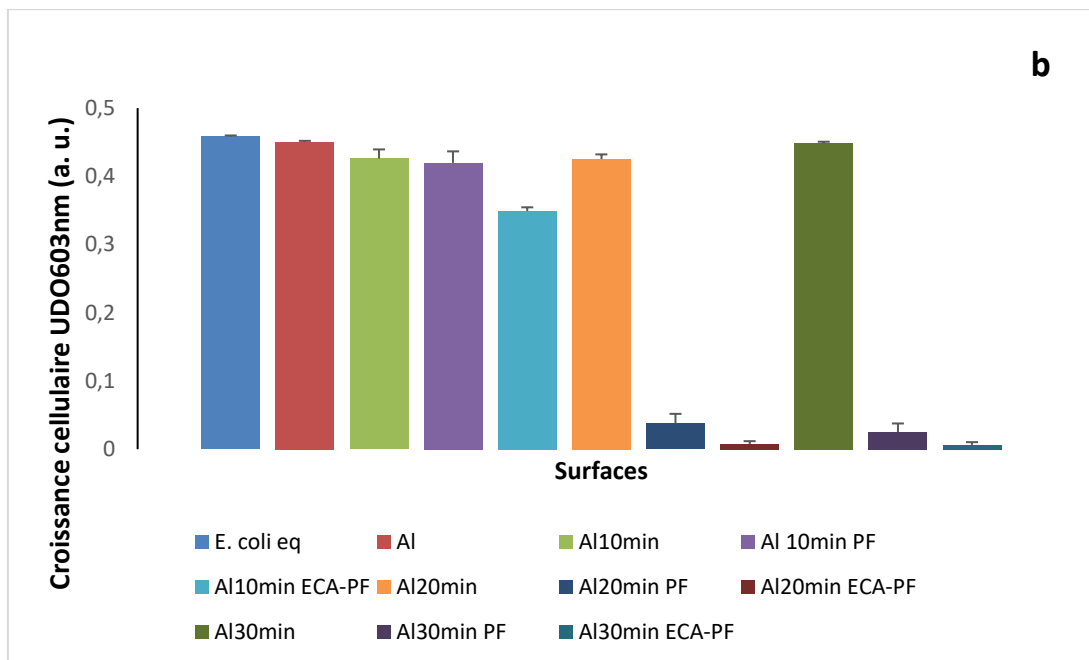
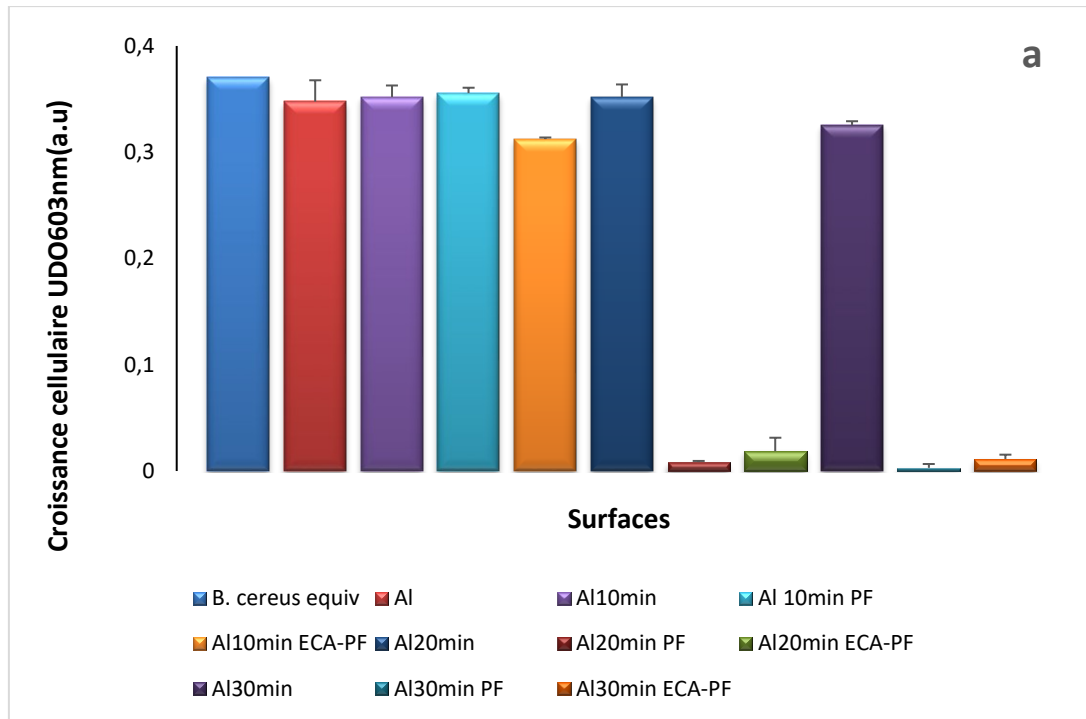


Figure 29 : Effet anti-biofouling des surfaces développées sur les substrats d'aluminium; a : *B. cereus*; b : *E. coli*

4.6.2.2. Cas de *E. coli*

Dans le cas d'*E. coli*, les résultats sont présentés dans la **figure 29b**. Les résultats portant sur l'*E. coli* sont similaires à ceux de *B. cereus* pour la surface micronanostructurée non revêtue, ce qui prouve l'affinité des bactéries pour la micro-nanostructure du substrat. Il est important de signaler que la croissance du témoin « *E. coli* eq » atteint 0,458 UDO_{603nm} pendant 24h. Les substrats d'aluminium natif et les substrats Al portés au traitement acide pendant 10, 20 et 30 min atteignent des valeurs de 0,426, 0,425 et 0,448 UDO_{603nm}, ce qui présente une croissance exponentielle des bactéries qui sont sur les substrats micro-nanostructurés. Il est important de mentionner ici que les surfaces développées sur des substrats traités pendant 10 min avec les revêtements PF et ECA (Al/PF et Al/ECA-PF), ont également montré une phase exponentielle de croissance bactérienne. Ceci suggère que la microgoutte de culture bactérienne utilisée pour le test n'a pas été totalement évacuée (par enroulement sur la surface) de la surface dans ces deux cas et pourrait contaminer ainsi la surface. En cas de texture formée après 20 min et couverte par PF et ECA-PF (Al/PF, Al/ECA-PF), et celle de 30 min Al/PF, Al/ECA-PF, l'anti-biofouling est devenu positif et les surfaces n'ont pas été contaminées après l'inoculation d'*E. coli*. Il existe une légère différence entre l'activité d'anti-biofouling entre les surfaces à revêtements PF et ECA-PF qui peut être interprétée comme une propriété antibactérienne due à l'huile essentielle.

Les motifs unidirectionnels observés après les cinq premières minutes de gravure suggèrent que l'acide a commencé à suivre les plans d'orientation de la surface de l'alliage qui était la zone la plus exposée dans le substrat. Ce même phénomène a également été trouvé par Menezes et al. [171]. Dans la présente étude, cela peut

s'expliquer par le fait que l'attaque acide a suivi la caractéristique initiale de la surface de l'alliage. De plus, des études antérieures ont montré que la texture optimale inclut des paramètres critiques tels que la longueur de la microstructure et la distance entre les microcrêtes sont les faits majeurs qui contribuent au comportement de mouillabilité jusqu'à entrer dans le modèle de mouillabilité de Wenzel [172, 173]. Presque les mêmes résultats ont été observés dans cette étude lorsque la densité de texture était beaucoup plus faible, dans le cas de la texture créée au cours des 10 premières minutes pour les substrats enduits.

Dans le cas de substrats micro-nanostructurés similaires aux textures élaborées par gravure à 20 et 30min, Bikerman a étudié la relation entre les angles de glissement et la rugosité sur des plaques d'acier inoxydable et a montré que la rugosité de surface offre une résistance aux gouttelettes d'eau pour le glissement [174]. Sur cette base, la surface conserve une partie de la gouttelette d'eau contaminée initiale et ainsi les bactéries se développeront lorsqu'elles atteindront un milieu nutritif. Ce fait a été observé dans cette étude et suggère une contamination plus élevée dans tous les substrats non revêtus avec *E. coli* et *B. cereus*. De plus, Avramescu et al. ont prouvé que la diminution de la rugosité de surface entraînait une augmentation du contact entre la gouttelette d'eau et la surface [175]. Ce fait corrobore les résultats actuels et explique la contamination biologique observée dans les deux cas de bactéries avec des substrats en aluminium non revêtus et même pendant 10 min sur les surfaces Al/PF et ECA-PF. Cependant, lors de l'application du nano-revêtement, en particulier de la couche hybride à base d'ECA-PF, avec les micro-nanostructures appropriées de 20 min et 30 min d'Al, la propriété anti-biofouling était positive, ce qui peut s'expliquer par une couche de bulles d'air piégée qui a réduit le contact entre l'eau contaminée par des

bactéries et la surface. Ces surfaces permettent à l'eau de rouler et le mouvement de roulement ramasse des particules, notamment des bactéries et des virus [176]. Ainsi, les surfaces superhydrophobes développées à partir des micro-nanostructures formées après 20 et 30 min d'attaque acide présentent un pouvoir d'antibiofouling qui réduit la croissance des bactéries à gram positif à 99% et à gram négatif de plus de 97%. Alors que la genèse d'une texture prématurée n'aboutit pas à des faibles valeurs des angles de glissement qui seront capable de faire enrrouler la microgoutte de la culture bactérienne. Cela laisse la surface exposée à la contamination des bactéries transportées par l'eau. La **figure 30** récapitule l'effet du temps de gravure acide (15%) suivi des nano-révêtement sur la protection de la surface contre l'adhérence et la contamination bactérienne par l'approche d'antibiofouling.

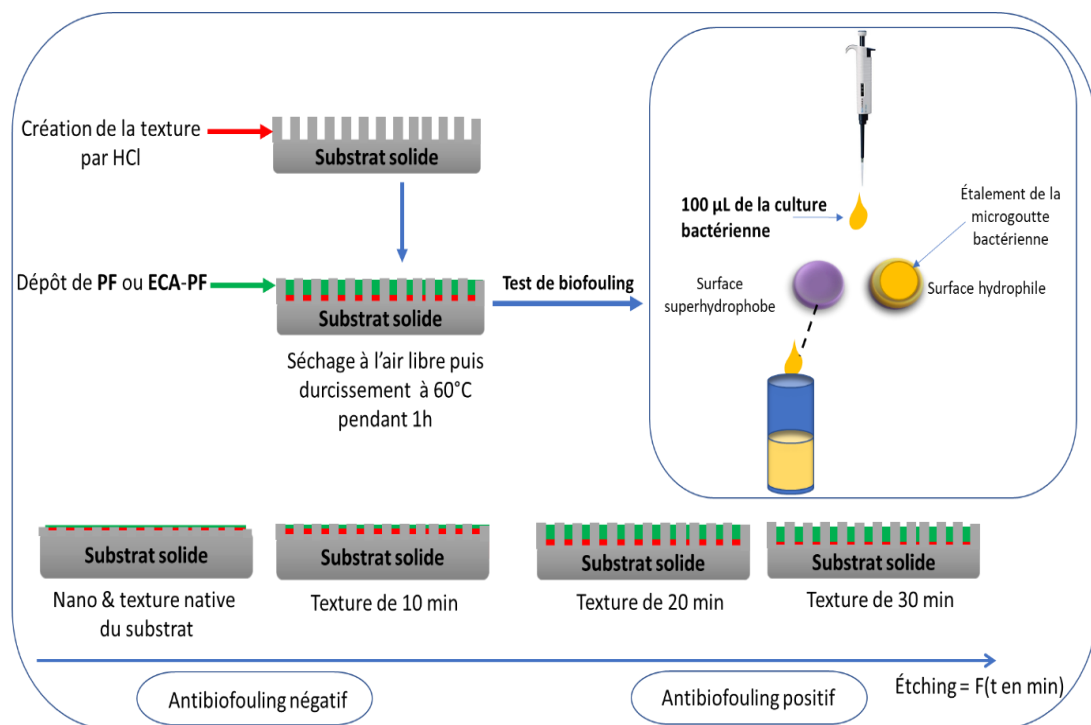


Figure 30 : Schéma récapitulatif de l'effet de la superhydrophobe sur le pouvoir d'antibiofouling des surfaces.

4.7. Conclusion

L'objectif de ce chapitre a été de réaliser des surfaces antibactériennes basées sur la propriété de non-mouillabilité. Cet objectif a été achevé sur plusieurs niveaux., En un premier volet, nous avons réussi à créer la texture hiérarchique sur des substrats d'aluminium en utilisant la gravure avec l'acide chlorhydrique. Les textures générées sur les substrats d'aluminium ont été caractérisées par différentes approches. Il s'est avéré que la microstructure évolue en fonction du temps de gravure par l'acide et qu'au bout de 30min, la surface se trouve couverte par une structure micro-nanométrique. Le suivi par mesure des angles contact de ces substrats nus montre que la surface atteint un état de mouillabilité totale avec la texture générée pendant 30 min. D'autre part, une fois cette texture est recouverte par les différentes formulations à base de trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane et d'huile essentielle d'eucalyptus elle donne des surfaces superhydrophobes caractérisées par des angles de contact supérieurs à 150° et des angles de glissement inférieurs à 5 degrés. Les surfaces ainsi obtenues ont été menées avec des tests antibactériens contre les bactéries à gram positif et à gram négatif. Les résultats ont montré un anti-biofouling positif contre *E. coli* et *B. cereus* ce qui prouve que les surfaces superhydrophobes développées avec la formulation de PF et ECA exercent ce pouvoir d'anti-biofouling grâce à l'angle de contact de glissement très bas.

CHAPITRE 5 : ÉLABORATION DE SURFACES ANTIBACTERIENNE A BASE DE POLYDIMETHYLSILOXANE (PDMS)

5.1. Introduction

Dans un deuxième volet, le développement des surfaces a été basé sur l'action de l'agent antibactérien naturel (huile essentielle) lorsque la barrière de superhydrophobicité est franchie. Pour ce faire, nous avons utilisé le polydiméthylsiloxane (PDMS) comme une matrice pour développer ces surfaces. Ce matériau donne la possibilité de réticulation de l'huile essentielle avec une bonne rétention de celle-ci ce qui donnera à la surface plusieurs modes d'action et prolongera la durée de vie de la surface. Ainsi, le chapitre a été divisé en deux parties ; la première a été consacrée au suivi de la formulation du PDMS et l'huile essentielle avec une étude de mouillabilité de la surface. La deuxième partie a été consacrée surtout pour les tests antibactériens pour mettre en relief les différents modes d'action de la surface.

5.2. Généralité sur le PDMS et critère de choix

Le PDMS présente une faible énergie de surface libre avec une bonne stabilité thermique, et il est optiquement transparent [177]. Le PDMS peut être le siège des liaisons d'interface hydrophile par des techniques d'activation telle que le plasma, cette technique peut être utilisée pour former des groupes silanol(-OH) à la fin des groupes méthyle (-CH₃) [178,179, 180]. D'autre part, la méthode de durcissement de PDMS qui est couramment utilisée dans le revêtement des surfaces ou même la création de

surfaces volumineuses, aboutit à la création de l'hydrophobicité [181]. Les propriétés de surface du PDMS sont également relativement faciles à modifier. En effet, le PDMS durant le processus de durcissement aboutit à un réseau assez consistant. Cela forme une matrice hôte pour plusieurs additifs. En fonction des additives, le PDMS servira à des applications variées, comme dans le cas de notre application actuelle qui est la lutte contre les bactéries dans le cas d'ajout d'un agent antibactérien.

Le PDMS est disponible dans la forme de Sylgard™ 184 comme produit commercial produit par Dow Corning. Il se compose de deux parties : une base de silicone et un agent de durcissement. Les élastomères PDMS se préparent en mélangeant la base PDMS (ou le pré-PDMS) et l'agent de durcissement dans un rapport de 10: 1, suivi d'une étape de durcissement à la chaleur. Ce qui entraîne la formation d'un groupe hybride silyle en raison du contact entre un groupement vinyloxy ou allyloxy et un silicone du matériau à base [182, 183]. La base PDMS et l'agent de durcissement durcissent tout en se mélangeant pour former une structure de réseau de liaisons chimiques entre la base PDMS et l'agent de durcissement par réticulation [184]. En fonction de la température, le durcissement peut être rapide ou encore plus long jusqu'à 48 h à la température ambiante.

Le PDMS (une fois obtenu selon les recommandations du fabricant) a un module de traction élevé (1,8 MPa) et une ténacité physique élevée (4,77 MPa), un faible retrait après durcissement (1,1 %) et un allongement élevé (160 %). La faible conductivité thermique ($k = 0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) permet d'utiliser le PDMS comme matériau d'isolation thermique. Le PDMS a un coefficient de dilatation thermique de $310 \mu\text{m m}^{-1}\text{°C}^{-1}$ et est thermiquement stable en dessous de 150 °C [185, 186, 187].

Le PDMS est un polymère qui gonfle avec les solvants non polaires (comme les hydrocarbures, du toluène, du dichlorométhane) en raison de création des vides dans le polymère [188]. Par exemple un solvant comme l'alcool isopropylique induit la formation des pores sub-micrométriques [189, 190]. D'autre part, le PDMS est facile à mouler et de faire la réplique des structures fines [191, 192]. Dans le cas de l'application du PDMS sur un substrat solide comme revêtement, les groupes silanol (Si-OH) formés et les groupes méthyle (Si-H₃) du PDMS se condensent avec des groupements appropriés de la surface en contact de type (-H, -COOH, C=O) [193, 194]. Cela donne une haute consistance du revêtement à base de PDMS sur un substrat d'où une durabilité améliorée. Vu toutes ces propriétés et grâce à son hydrophobicité, le PDMS a été choisie pour mener cette étude.

5.3. Développement de surface antibactérienne à base de PDMS

Comme notre application était le développement de surface non-mouillable antibactérienne et contenant en même temps un agent bactéricide. Le PDMS a servi comme une matrice pour séquestrer l'huile essentielle d'eucalyptus. L'approche consiste à introduire l'huile essentielle dans la matrice PDMS avant le durcissement. Trois formulations ont été réalisées, PDMS avec 5%,10 et 15% (w/w) d'huile essentielle.

5.3.1. Effet antibactérien des surfaces à base de PDMS-huile essentielle

Cette expérience consiste à ajouter l'huile essentielle dans le sylgard184 avant la phase du durcissement. Pour homogénéiser les résultats, les tranches de PDMS utilisées dans ce test sont homogènes pour tous les essais de l'expérience. Le but de cette

expérience est de présenter le pouvoir de la surface à lutter contre la contamination bactérienne et de déceler une différence potentiel entre les différentes formulations.

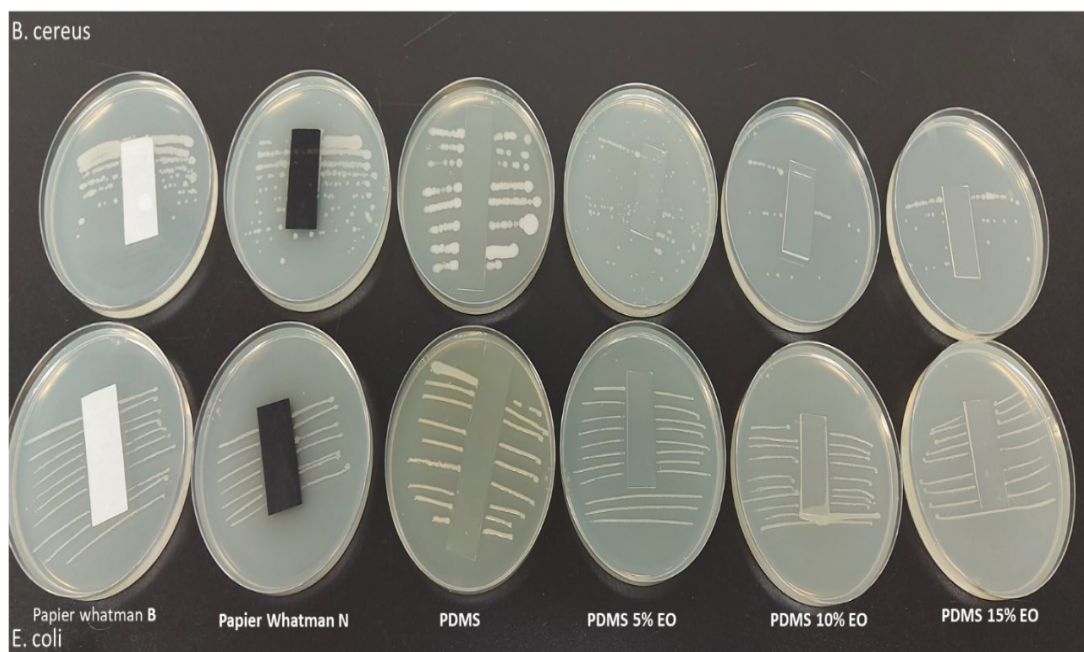


Figure 31 : Test des stries bactériennes

Les résultats du test de stries bactériennes pour *B. cereus* et *E. coli*, les résultats montrent alors que dans le cas de *E. coli*, la surface à base de PDMS présente des stries bactériennes continues et bien définis de part et d'autre de la surface. L'atténuation des stries coloniales est minimale. Cependant, l'absence des stries sur la surface de PDMS ainsi que la colonisation de la surface de PDMS n'est pas établie. De même, pour les surfaces contenant l'huile essentielle (PDMS à 5, 10 et 15% (w/w) en huile essentielle) les stries bactériennes de *E. coli* sont présentes juste sur la gélose et non sur les surfaces développées ce qui prouve que ces surfaces sont toutes non-colonisables par les bactéries à gram négatifs.

Dans le cas de la surface PDMS, *B. cereus* n'est pas capable de se développer sur la surface mais les stries bactériennes sont quasiment de même épaisseur et sont bien

définies et continue lors du passage de l'anse sur la gélose. Cela signifie que le passage de l'anse contaminée sur la surface de PDMS n'altère pas la formation des stries aux sorties et donc le PDMS natif n'exerce pas une activité antibactérienne mais il est non-contaminable.

Dans le cas des formulations avec l'huile essentielle, les surfaces de PDMS présentent un comportement différent vis-à-vis de *B. cereus*. En effet, les stries bactériennes deviennent discontinues dès les premiers passages sur la surface PDMS contenant l'huile essentielle. Les colonies de *B. cereus* s'affaiblissent au fur et à mesure que l'anse touche la surface jusqu'à une atténuation totale et ceci est observé pour les PDMS 5, 10 et 15%. Depuis cette observation nous pouvons dire que la surface PDMS dopée par de l'huile essentielle est une surface non-colonisable et elle exerce un pouvoir bactéricide lors d'un contact direct de bactérie type gram positif sur la surface.

En conclusion, le test des stries bactériennes montre que les surfaces développées par différentes formulations en huile essentielle d'eucalyptus en plus du pouvoir de non-colonisation, elles acquièrent une propriété bactéricide d'où l'utilité de la formulation avec l'huile essentielle. D'autre part, les bactéries à gram positive semblent être plus touchées avec le passage rapide de l'anse sur la surface dopée d'huile essentielle.

5.3.2. Mode diffusion d'huile essentielle et étude de durabilité

Pour mieux comprendre le mode d'action de la surface à base de PDMS dopée par de l'huile essentielle, le test de diffusion se réalise en milieu solide de culture et consiste à étaler la tapie bactérienne sur la gélose et une surface solide en PDMS est déposée sur la tapie bactérienne. Le test se déroule pendant 24h d'incubation. Les

résultats sont donnés dans la **figure 32**. Nous observons que dans la **figure 32a**, qu'une surface âgée de 24h montre un gradualisme d'inhibition bactérienne contre *B. cereus*; dans la tapie bactérienne on observe des plages vides qui s'accroissent avec l'augmentation du pourcentage d'huile essentielle dans le PDMS (5, 10 et 15%). La répartition aléatoire de ces plages suggère que l'huile essentielle entre en action suite à sa volatilisation dans l'environnement aux alentours et en contact avec la colonie, il inhibe sa croissance par un effet bactéricide.

L'effet bactéricide de ces surfaces est testé après une période assez longue de 30 jours (Figure 2b). Les résultats montrent que les plages d'inhibition sont encore définies pour les surfaces à 10 et 15% en huile essentielle d'eucalyptus. Par contre, dans le cas du faible pourcentage en huile essentielle (5%), nous remarquons que les plages d'inhibition disparaissent. Cela pourrait être expliqué par le fait que la teneur en huile essentielle est relativement faible à 5% et que la surface continue à diffuser et volatiliser l'huile essentielle jusqu'au épuisement et ainsi le pouvoir bactéricide liée à l'huile essentielle n'est plus maintenu.

Pour mieux comprendre cet aspect, le test est répété encore après 90 jours (Figure 2c), résultats ont ainsi montré que la surface à 5% d'huile ne présente aucun effet bactéricide vis-à-vis de *B. cereus* et encore les surfaces ayant 10% d'huile essentielle ne présentent plus ce pouvoir. Ce sont juste les surfaces ayant 15% d'huile essentielle qui exerce encore après cette longue période l'effet bactéricide, dans ce cas les plages d'inhibition sont encore bien définies et le pouvoir antibactérien de la surface PDMS (15%) d'huile d'eucalyptus est encore maintenue.

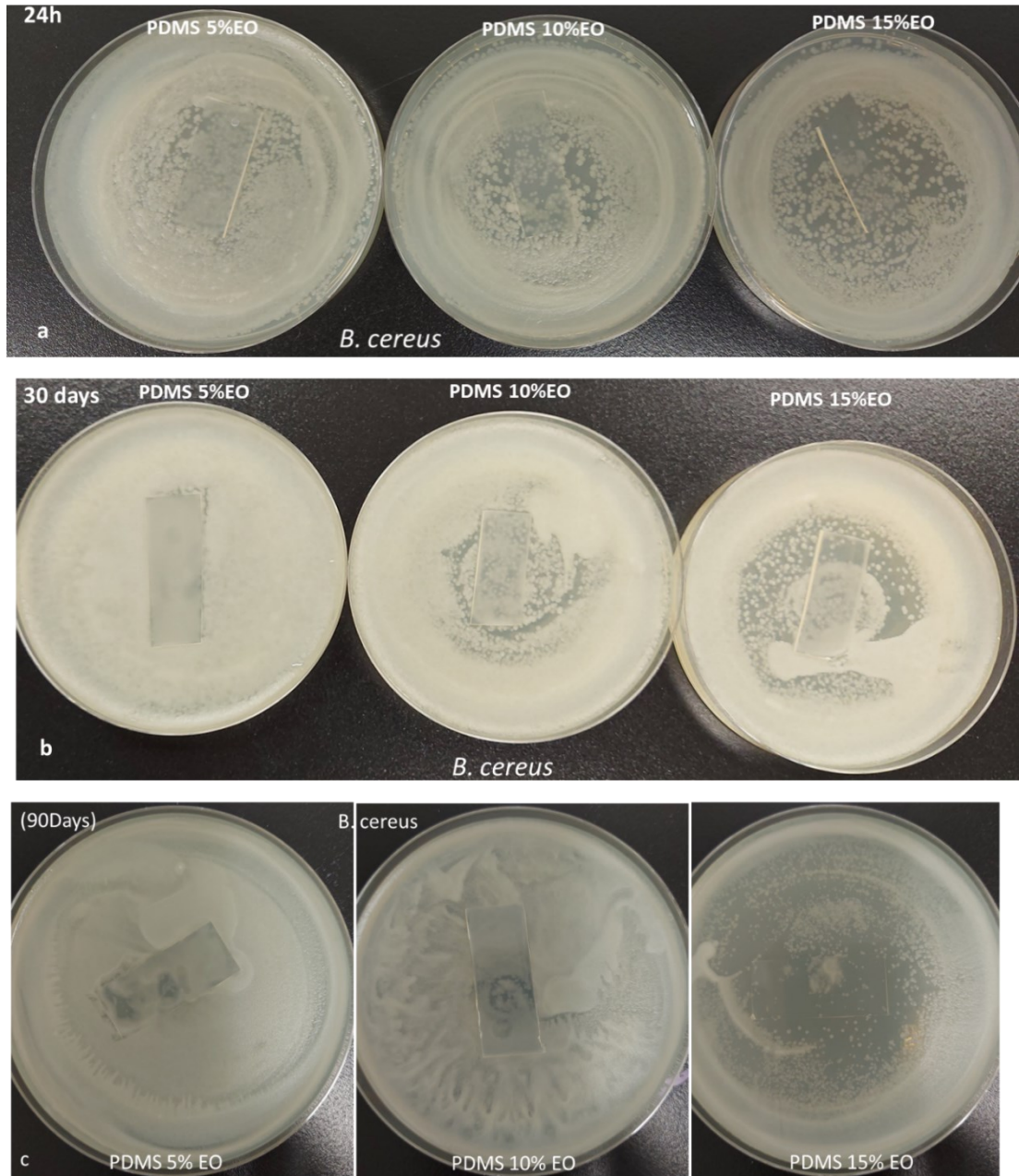


Figure 32 : Mise en évidence de la diffusion et étude de durabilité

En conclusion : cette étude montre que la formulation utilisée entre le PDMS et l'huile essentielle présente une propriété antibactérienne *via* une action bactéricide due à la diffusion de l'huile essentielle. Il est important aussi de mentionner que le

pourcentage en huile essentielle contribue à une action bactéricide plus intense avec des plages d'inhibition plus étendue dans la surface et qui dure assez longtemps.

Il s'en sort de ces deux études réalisées avec les tests des stries bactériennes et celui de la diffusion, que PDMS est un excellent matériau qui présente une bonne capacité à être une matrice hôte pour l'intercalation d'agent bactéricide tout comme l'huile essentielle d'eucalyptus. Cette conception bien qu'elle soit fonctionnelle de point de vue application antibactérienne, d'autres améliorations ont été ajoutées pour avoir une surface superhydrophobe.

5.4. Développement de surfaces superhydrophobes antibactériennes à base de PDMS

La réussite de formulation du PDMS avec l'huile essentielle, nous amène à ajouter une nouvelle propriété antibactérienne à ces surfaces. En s'inspirant du phénomène de biofouling du chapitre 4, ce phénomène a été régi essentiellement de la superhydrophobicité et essentiellement du pouvoir autonettoyant de ces surfaces. Pour cela nous avons procédé à la création de la superhydrophobicité sur les substrats de PDMS et ceci en utilisant la capacité de moulage de PDMS et de pouvoir reproduire les micro-nanotextures. Les surfaces à base de PDMS superhydrophobes ont été développées par réplique de la micro-nanostructure résultante sur l'aluminium traité à 30 min avec 15% d'HCl (V/V).

5.4.1. Étude de mouillabilité

Brièvement, le processus de réplique de la micro-nanostructure sur la surface de PDMS est le suivant. Dans une première étape, les micro-nanostructures ont été créées sur la surface de l'aluminium par gravure avec l'acide chlorhydrique. Le prototype

d'aluminium micro-nanostructuré servira comme moule et a été utilisé pour répliquer la texture au niveau de la surface de PDMS. La répllication est faite par le processus coulage de sylgard84 dans le moule ainsi développé, puis laissé se solidifier à 65 °C à la suite de l'ajout de l'agent de durcissement. Il est important de mentionner ici que le PF est utilisé comme agent de démoulage qui va persister en partie sur le PDMS comme un revêtement.

Les résultats des surfaces développées à base de PDMS sont donnés dans la **figure 33**. En effet, le PDMS standard présente un angle de contact de $118^{\circ} \pm 2.3^{\circ}$ et un angle de glissement de $45^{\circ} \pm 1.6$. La répllication de la texture (révélée précédemment adéquate pour aboutir des surfaces superhydrophobe une fois revêtues par le polymère hydrophobe; PF) aboutit à un angle de contact de 128° et un angle de glissement de $87,3^{\circ}$. Une telle valeur pourrait être expliquée par le fait que la modification de la texture pourrait augmenter l'angle de contact bien évidemment que le PDMS à des groupements type CH_3 libres. Cependant la valeur assez élevée de l'angle de glissement peut être régi par le fait que la gouttelette d'eau se trouve en une portion piégée dans la texture défectueuse lors de démoulage de la surface PDMS depuis le masque d'aluminium micro-nanostructuré. Ainsi, l'utilisation d'un agent de démoulage aboutit à une surface parfaitement superhydrophobe grâce à la reproduction fidèle de la micro-nanotexture élaborée sur le substrat d'aluminium. Ceci est très clair dans le cas du PF et ECA-PF, ou les angles de contacts sont $152,5^{\circ}$ et $152,3^{\circ}$ respectivement avec des angles de glissement assez bas $2,3^{\circ}$ et $4,6^{\circ}$ pour PF et ECA-PF respectivement. Ici, nous avons utilisé un agent de démoulage pour protéger la micro-nanotexture contre la détérioration qui est le (3-Aminopropyl)triéthoxysilane (APTS) ceci ayant deux terminaisons CH_3 et NH_2 de part et d'autre pour avoir un témoin de micro-nanotexture

seule. On note que ce prépolymère (APTS) donne un angle de contact de $143,8^\circ$ et un angle de glissement de $28,3^\circ$ au lieu de 87° trouvé dans le cas de la texture défectueuse du PDMS. En conclusion, il est possible d'améliorer les propriétés de non-mouillabilité de PDMS par réplcation des micro-nanostructure créées sur des substrats d'aluminium.

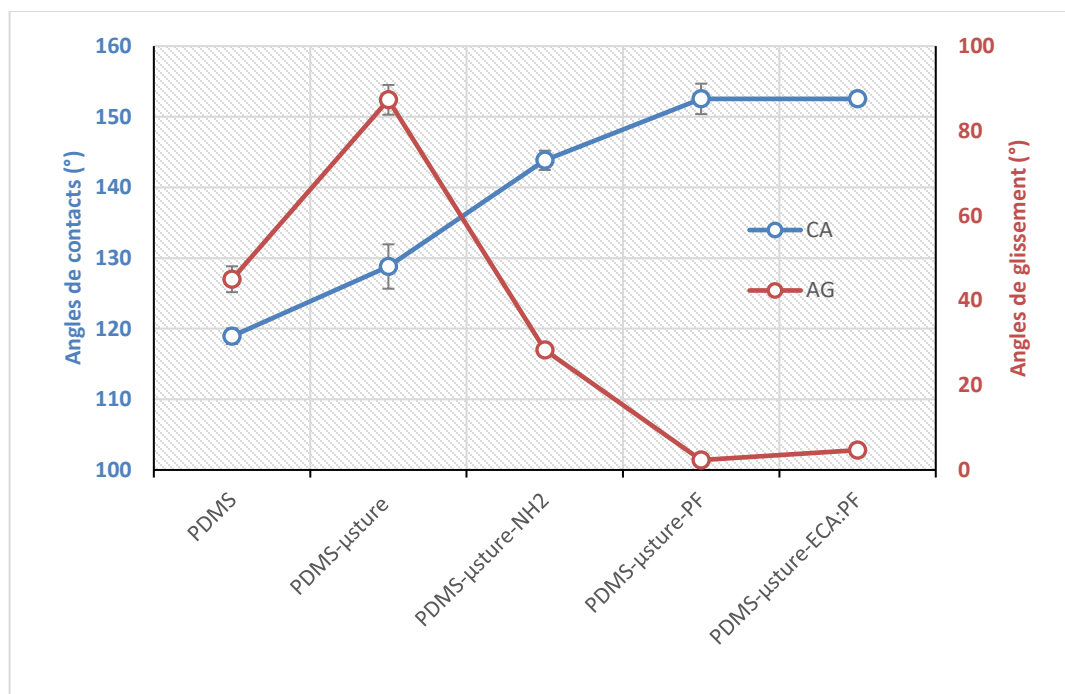


Figure 33 : Étude de mouillabilité des surfaces à base de PDMS

5.4.2. Observation microscopique de la texture de surface

Pour mieux comprendre l'aspect de la texture répliquée sur le PDMS, des observations microscopiques par le MEB ont été réalisées et présentés dans la **figure 34**. L'analyse des images données par MEB implique que la texture positive formée sur l'aluminium (Figure 34, A et A1) a une allure hiérarchique où la microstructure irrégulière est nettement claire chapeauté par une structure sub-micrométrique à nanométrique.

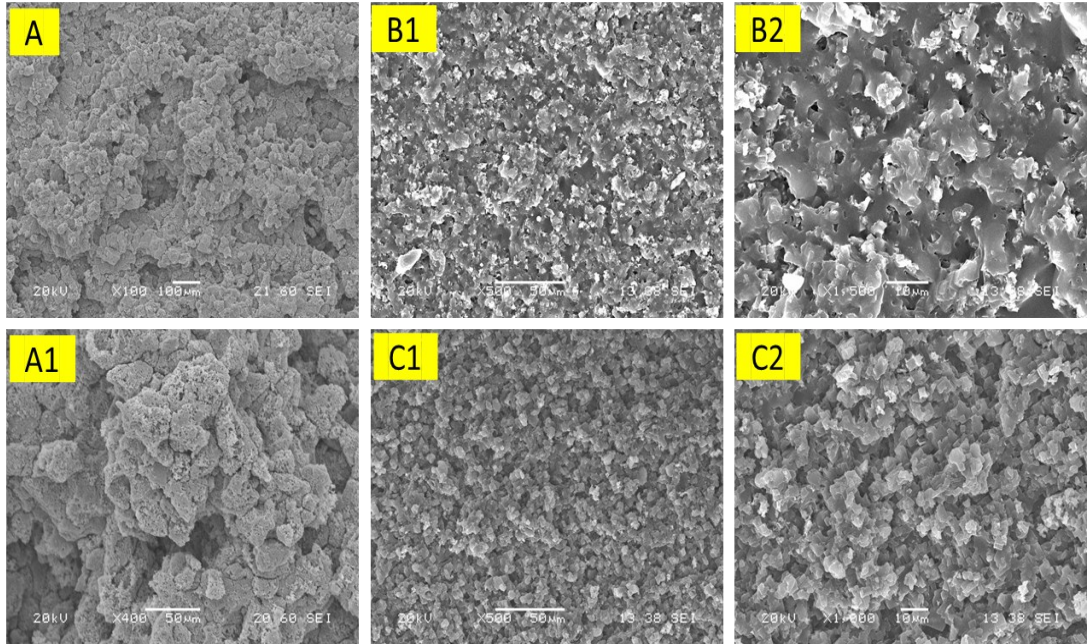


Figure 34 : Images MEB des structures de réplcation sur PDMS

A, A1 : Structure positive sur le substrat d'aluminium résultante de gravure à 30min ; **B1, B2** : Structure réplquée sur PDMS sans agent de démoulage ; **C1, C2** : structure réplquée sur PDMS avec PF comme agent de démoulage

La réplcation de ce profile sur le PDMS directement aboutit à une texture à une rugosité assez basse comparée à la texture positive due à des zones défectueuses de la surface qui se crée lors de démoulage (Figure 34. B1 et B2). Cependant, l'ajout d'un agent de démoulage, le PF, aboutit à une amélioration de la réplcation dans le sens d'obtenir une texture complémentaire à celle d'origine réalisée sur le substrat d'aluminium. Cette texture est donnée dans la figure 34, C1 et C2 et présente la texture des surfaces superhydrophobes obtenues.

5.4.3. Évaluation de performances antibactériennes des surfaces à base de PDMS

5.4.3.1. Test d'envahissement

Les résultats sont présentés dans la **figure 35**. Le test d'envahissement montre que la microgoutte de *B. cereus* aboutit à une colonisation de surface de gélose après 24 h, alors que le même volume déposé sur les surfaces à base de PDMS ne présentait aucun aspect de colonisation supplémentaire et la microgoutte initiale de la culture bactérienne a resté limitée. Aucune croissance supplémentaire n'est enregistrée et les surfaces testées sont par conséquent non colonisables par envahissement de bactérie.

Dans le cas d'*E. coli*, le test donne des résultats similaires comparés à *B. cereus* et la microgoutte de la culture d'*E. coli* donne une colonie de plus de 7 mm sur la gélose alors que sur les surfaces non-mouillables ne dépasse pas 2 mm. Ainsi en conclusion, les surfaces à base de PDMS sont qualifiées de surfaces non-envahissables par les bactéries à gram positif et les bactéries à gram négatif.

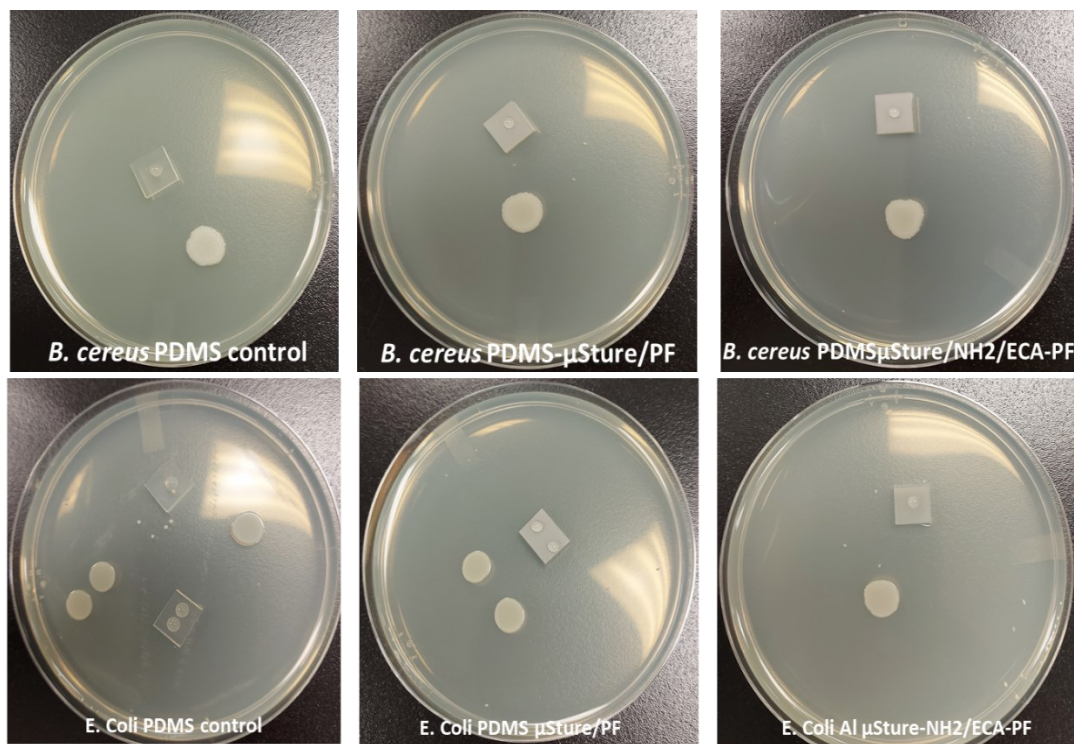


Figure 35 : Activité antibactérienne des surfaces par test d’envahissement

5.4.3.2. Test d’antibiofouling

Le test d’antibiofouling réalisé avec *B. cereus* (Figure 36 a) et *E. coli* (Figure 36 b) révèle que les surfaces superhydrophobes désignées PDMS μ sture 30 min/ PF, PDMS μ sture 30 min/ ECA-PF et PDMS μ sture 30 min/ NH₂/ECA-PF ont une activité d’antibiofouling positive et la croissance bactérienne est annulée pour ces surfaces grâce à un angle de glissement assez bas ce qui empêche que la microgoutte de la culture bactérienne soit adhérente sur la surface. Les surfaces de PDMS témoins et PDMS μ sture 30 min favorisent l’inoculation des bactéries dans le milieu de culture. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu’une tranche de la microgoutte de la culture bactérienne est transportée par la surface et aboutit à une croissance bactérienne optimale après 24h d’incubation, soient 0,338 et 0,342 UDO_(603nm) respectivement pour le PDMS et PDMS μ sture 30 min contre 0,364 pour le témoin de *B. cereus*. Les mêmes

surfaces superhydrophobes ont un pouvoir anti-biofouling positif dans le cas de *E. coli* avec une légère inhibition du groupement NH_2 (venant de l'APTS) l'agent de démoulage sur l'ensemble ECA-PF. Ainsi, la croissance bactérienne s'est légèrement déclenchée après 24h et donne une densité optique cellulaire de 0,049 qui implique un nombre initial suffisant pour déclencher l'envahissement cellulaire pour un temps assez long.

Il est important de noter que les surfaces développées par un ECA-PF comme agent de démoulage sont très difficiles à obtenir et ne réussissent pas fréquemment pour cela, le APTS a été utilisé pour faciliter le démoulage. D'autre part, les surfaces avec les micro-nanotextures sur le PDMS ne réussissent pas aussi vu que le PDMS gagne les micro-nanotextures de l'aluminium ce qui aboutit au déchirement du PDMS et la structure souhaitée est perdue. En conclusion, les surfaces superhydrophobes de PDMS développées par réplique d'une texture hiérarchique présentent une activité antibactérienne par antibiofouling positif.

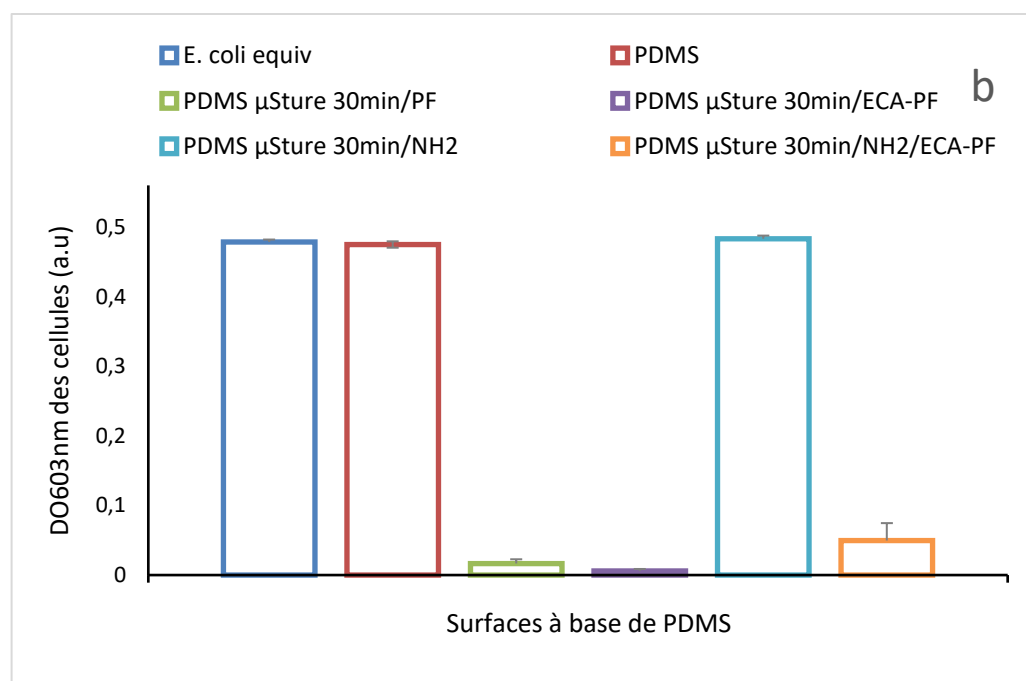
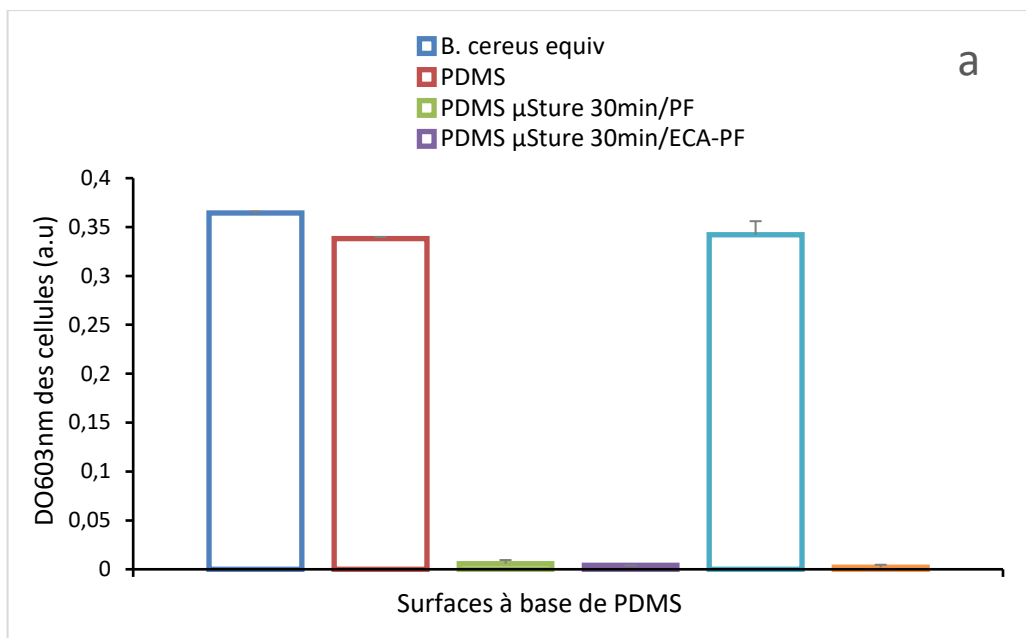


Figure 36 : Révélation de propriété antibactérienne des surfaces par le test d'anti-biofouling; a : *B. cereus*; b : *E. coli*

5.4.3.3. Test de stries bactériennes

Les résultats sont présentés dans la **figure 37**. Les surfaces développées par dopage du PDMS par l'huile essentielle ECA à 5, 10 et 10%, dans le but d'augmenter la diffusion de l'agent antibactérien, sont rendues superhydrophobes par réplique de structure hiérarchique avec le PF comme agent de démoulage montrent que les stries bactériennes aboutissent à une croissance bactérienne sur la gélose et non sur les surfaces. En effet, les stries ont un aspect discontinu selon le type de la bactérie. Dans le cas de *B. cereus*, la bactérie modèle des Grams positifs donne des stries discontinues au niveau de la surface ce que signifie que la quantité bactérienne assez réduite n'arrive pas coloniser la surface et cet aspect pourrait être très important dans la défense contre la formation des biofilms. Il est très clair aussi que les stries de *B. cereus* s'atténuent au fur et à mesure de déplacement de l'anse ce qui pourrait être une tendance faible de formation de biofilm.

Cependant, dans le cas d'*E. coli*, les stries présentent une discontinuité de croissance au niveau des surfaces avec la maintenance de la continuité de la ligne bactérienne sur la gélose, bien que le pouvoir plus élevé d'*E. coli* a formé un biofilm, elle résiste relativement à l'agent antibactérien dans la surface. En conclusion, le test des stries bactériennes révèle le pouvoir antibactérien des surfaces développées par dopage de PDMS avec ECA à différents pourcentages allant de 5% jusqu'au 15%.

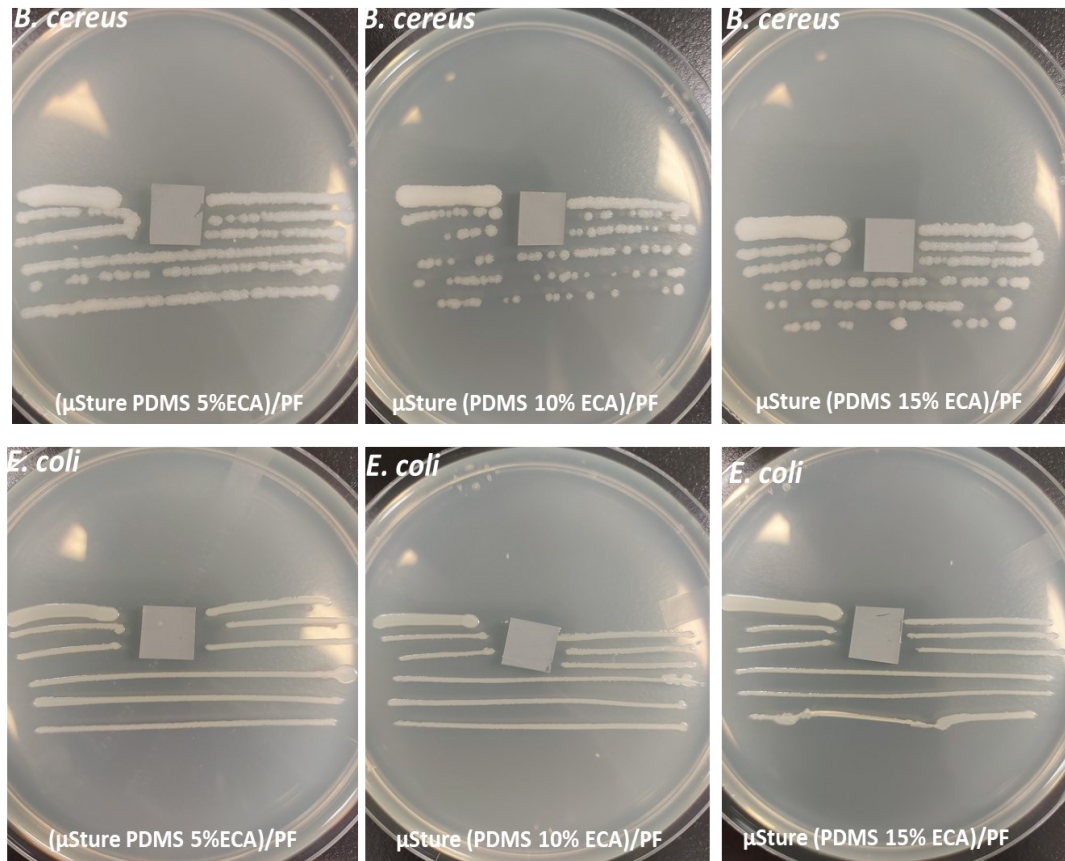


Figure 37 : Activité antibactérienne des surfaces par test de stries bactériennes

Discussion : L'application de ce matériau hybride à base de PDMS dopé par les huiles essentielles pourrait avoir un champ large d'applications. Par exemple pour protéger les surfaces en aluminium et peut-être étendue aussi à d'autres types de substrats. Privett et al., ont utilisé un colloïde de silice fluoré seul comme revêtement superhydrophobe déposé sur un substrat de verre et ont testé la surface contre les effets anti-adhérents de la surface contre les bactéries. Le dosage a été réalisé par comptage des bactéries adhésives en surface après 90 min de dépôt en suspension. Les solutions de lavage collectées ont été incubées pendant 24 h. La surface recouverte de colloïdes de silice avait la capacité de réduire l'adhérence de *Staphylococcus aureus* et l'adhérence de *Pseudomeneae aeruginosa* [195]. L'utilisation du revêtement hybride

développé actuellement peut être étendue à plusieurs substrats tels que, le textile et les substrats apparentés, puisque le dépôt peut se faire par immersion. Les travaux menés par Chauhan et al. ont montré la possibilité d'appliquer des revêtements, similaires à la formulation actuelle, sur différents substrats [196].

5.5. Conclusion

Les surfaces à base de PDMS ont été développées selon deux approches, une approche qui consiste à l'ajout d'un additif à propriété antibactérienne qui l'huile essentielle. La deuxième approche sert de la réplication des micro-nanostructures générées sur les substrats d'aluminium. Ainsi, la gravure par l'acide chlorhydrique pendant 30 min a servi comme texture positive de réplication. Les observations par le MEB montrent la réussite de la réplication de ce motif sur le PDMS. L'intercalation de PF et de ECA-PF comme agents de démoulage a contribué à améliorer les angles de contact supérieur à 150° et des angles de glissement inférieurs à 5° . Le lot de surfaces ainsi développé présente une activité d'antibiofouling positive contre *E. coli* et *B. cereus* prise comme modèle pour les grams positifs et les grams négatifs. Ces surfaces ont été améliorées par un dopage assez élevé en agent antibactérien et l'huile essentielle était réticulée dans la matrice de PDMS à différents pourcentages. Les surfaces obtenues ont montré un pouvoir antibactérien régi par empêchement de la colonisation de surface par limitation de l'envahissement de biofilm antibactérien même pour les surfaces mises à l'horizontale. D'autre part, les tests de stries bactériens montrent que le piégeage de l'huile essentielle dans le PDMS donne aux surfaces une réactivité antibactérienne double qui se traduit par une non-colonisation couplée avec un effet bactéricide si une bactérie entre en contact direct avec la surface affaiblissement des

bactéries formant les colonies. D'autres approches ont été développées dans le but d'améliorer les surfaces de PDMS. L'annexe 1 et 2 décrivent de nouvelles conceptions des surfaces à base de PDMS qui fonctionnent selon d'autres modes de lutte contre les bactéries. L'annexe 1 décrit l'approche d'intercalation des capsules d'huile essentielles dans le but de prolonger la durée de vie de la surface et avoir plus de contrôle sur la volatilité de l'huile essentielle. L'annexe 2 résume une série d'expériences faites avec différentes formulations à base d'huile essentielle et l'huile de siloxane utilisée pour faciliter la diffusion de l'agent antibactérien pour s'attaquer aux bactéries et rejoindre les surfaces à pouvoir glissant antibactérien (*slippery surfaces*) qui ne sont pas encore décrites dans la bibliographie.

CHAPITRE 6 : CONCLUSION

6.1. Conclusion

Cette étude s'est concentrée sur le développement des surfaces non-mouillables aux propriétés antibactériennes. Le développement de ce type de surfaces tire profit en un premier lieu de la superhydrophobicité qui entre en action dès les premières étapes de développement de biofilm, en effet, les bactéries transportées par l'eau se trouvent en face d'une barrière d'hydrophobicité très élevée qui entre immédiatement en action immédiate et repousse la gouttelette d'eau contaminée avec les bactéries ce qui laisse la surface saine et désinfectée dans usage de produits de désinfection. D'autre part, la réussite de ce type de surfaces dérive de la technologie suivie pour son développement, ainsi les substrats d'aluminium ont été portés à un processus de gravure à l'acide pour la création de la texture caractérisée par une micro-nanostructure bien définie qui est adéquate ci-après pour la création de la superhydrophobicité. Une fois la micro-nanotexture est établie, un revêtement nanométrique formulé par une mixture entre un polymère hydrophobe à base de fluoroalkyl silane et un agent bactéricide qui est l'huile essentielle d'eucalyptus puis déposée sur la texture déjà formée. Cette technologie a abouti à des surfaces superhydrophobes caractérisées par des angles de contacts assez élevés couplés avec angles de glissement faibles pour faire rouler la gouttelette d'eau à la suite d'une faible inclinaison. Ces surfaces agissent pour refouler les bactéries types gram positive et gram négatif donnés par deux modèles *B. cereus* et *E. coli* respectivement. Ce premier achèvement répond à notre premier objectif mentionné

dans notre dissertation qui vise à développer une surface capable de se protéger aux premières attaques bactériennes en se servant de la superhydrophobicité.

En un deuxième volet, notre objectif a été basé sur l'hypothèse que la barrière de superhydrophobicité pourrait être franchie et le phénomène de refoulement pourrait se bloquer une fois l'angle de glissement augmente à la suite d'une détérioration de la surface ou pour les surfaces maintenues à l'horizontale. Pour cela nous avons suivi une nouvelle technologie qui consistait à séquestrer l'huile essentielle dans une nouvelle matrice de PDMS. En effet, le PDMS a des propriétés très intéressantes qui lui permettent d'être le meilleur candidat pour réticuler l'huile essentielle et qui pourrait accomplir notre objectif. Ainsi, l'huile essentielle a été intercalée dans la matrice de PDMS et testé de point de vue activité antibactérienne en gardant les angles de contact dans le domaine d'hydrophobicité seule et l'angle de glissement assez élevé. Les tests antibactériens prouvent que l'agent bactéricide exerce son action et la surface n'est pas colonisable par les bactéries. D'autre part, la capacité de PDMS comme un polymère thermodurcissable donne l'avantage de répliquer des micronanotexture qui peuvent générer des surfaces superhydrophobes. Ce qui donne à ce type de surface un pouvoir supplémentaire de refoulement des bactéries transportées par l'eau dès les premiers contacts avec la surface.

Les bactéries se déplacent spécialement par l'eau comme médiateur de transport et cherchent les conditions favorables pour la division et la multiplication. Une fois la surface est mouillée ou contaminée, le dépôt des bactéries engendre la génération de colonies bactériennes. D'autres modes de transport des bactéries peuvent exister aussi, se sont celles transportées par les aérosols. Vu que le mécanisme d'adhésion des bactéries sur les surfaces est relativement indépendant du mode de dissémination mais

physiquement il résulte du contact direct entre la membrane cellulaire et la surface. Ainsi, les surfaces développées à base de séquestration des huiles essentielles dans la matrice de PDMS pourraient combattre ces bactéries en laissant la surface désinfectée pour longtemps.

6.2. Perspectives

Par ce travail de recherche, l'effet de la non-mouillabilité de la surface a été examiné de point de vue activité antibactérienne et s'en sort que le refoulement de gouttelette d'eau contaminée est régi essentiellement par des angles de glissement très faibles. D'autre part, la diffusion de l'agent antibactérien depuis une matrice polymère confirme que la surface réagit lorsqu'une bactérie se dépose sans altérer ces caractéristiques de non-mouillabilité. Dans cette optique, les travaux suivants peuvent être recommandés pour continuité de ce travail :

- Il serait intéressant de mieux conserver l'huile essentielle hautement volatile dans le cas des surfaces à d'aluminium. Nous pouvons donc envisager de faire encapsuler l'huile essentielle puis l'intégrer dans ce type de surfaces dans le but de leurs conférer le pouvoir bactéricide émanant des huiles essentielles pour une très longue période.
- Il est important aussi de continuer les recherches sur les matériaux thermodurcissables à fort potentiel de réticulation des agents antibactériens de nature huileuse pour la réalisation des surfaces ayant un agent antibactérien diffusable.
- D'autre part, il sera pertinent de tester les huiles essentielles pour leurs activités antivirales pour qualifier les surfaces par leur pouvoir antivirales.

ANNEXE 1 : Développement de surfaces de PDMS contenant l'huile essentielle de romarin encapsulée

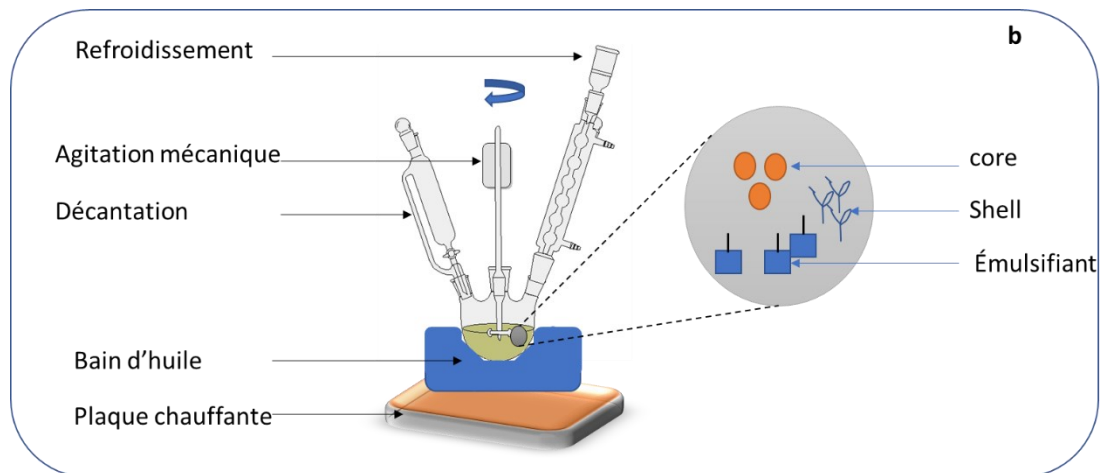
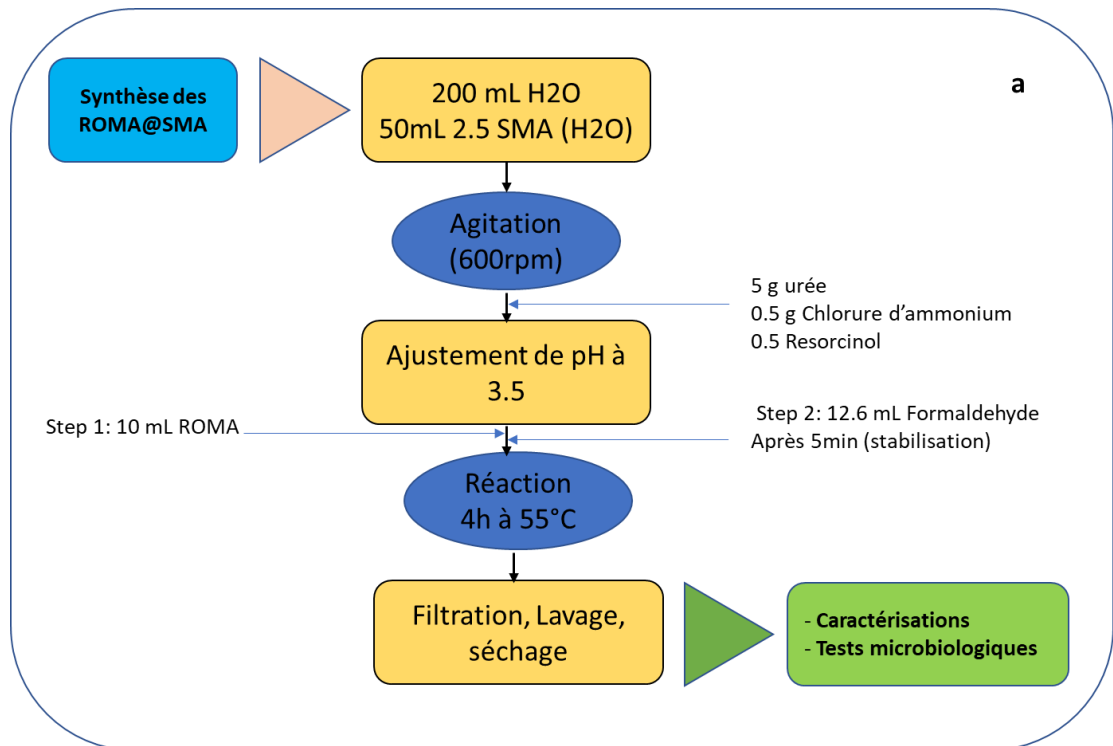
Introduction

Comme étant la bactérie à gram négatif est moins sensible pour le test des stries bactériennes dû probablement à la haute volatilité de l'huile essentielle ce qui rend l'attaque bactérienne éparpillé aux alentours de la surface et affaiblit par conséquent son action. Pour cela, nous avons procédé d'encapsuler l'huile du ROMA dans la phase de poly(styrène-co-maléique anhydride) (SMA) pour mieux contrôler la libération et accentuer localement son action.

1. Synthèse des capsules à base de SMA et ROM

1.1.Méthode et montage de synthèse

La synthèse des ROMA@SMA suit le protocole de synthèse des microcapsules à base de Ethylène maléique anhydride (EMA) copolymère comme décrit par Brown et al., en 2003 [197]. Notre protocole donné dans la **figure 1a** consiste à une solution de 2.5% de SMA/H₂O(au lieu de EMA) sous agitation (24h), puis l'introduire dans une ballon tri-coll (**Figure 1b**) contenant 200mL H₂O sous agitation. Ajouter 5g d'urée, 0.5g de chlorure d'ammonium et 0.5 de résorcinol(ajusté le pH à 3.5) sous-agitation mécanique (600rpm). Une fois la solution est bien homogène, l'huile essentielle de ROMA est ajoutée goutte à goutte sous agitation jusqu'à la solution devient stable, en ce moment-là le formaldéhyde (12.6 mL) est ajouté lentement et la température est ajustée à 55°C puis la réaction est maintenue pendant 4h dans ces mêmes conditions, les capsules sont enfin filtrées, lavées et séchées.



a : Organigramme de synthèse des capsule ROMA@SMA; **b**: Montage de synthèse des capsules à base de poly(styrene-co-maleic anhydride) et huile essentielle.

Figure1 : Méthode et montage de synthèse des capsules ROMA@SMA

1.2.Observation des capsules ROMA@SMA sous la MEB

L'imagerie MEB des capsules de ROMA@SMA montre une dispersion homogène de taille des capsules, la taille étant d'ordre micrométrique et arrive jusqu'à 100 μ m. D'autre part la SEM montre la présence d'une structure rugueuse qui coiffe la capsule et rappelle la structure de coronavirus, (**Figure 2**) ce qui nous a amené à dire que les capsules ROMA@SMA sont des capsules *corona-like structure*. D'autre part nous remarquons la présence des fissures dans le Shell de la capsule ce qui participe à la libération de son contenu qui est l'huile essentielle ROMA.

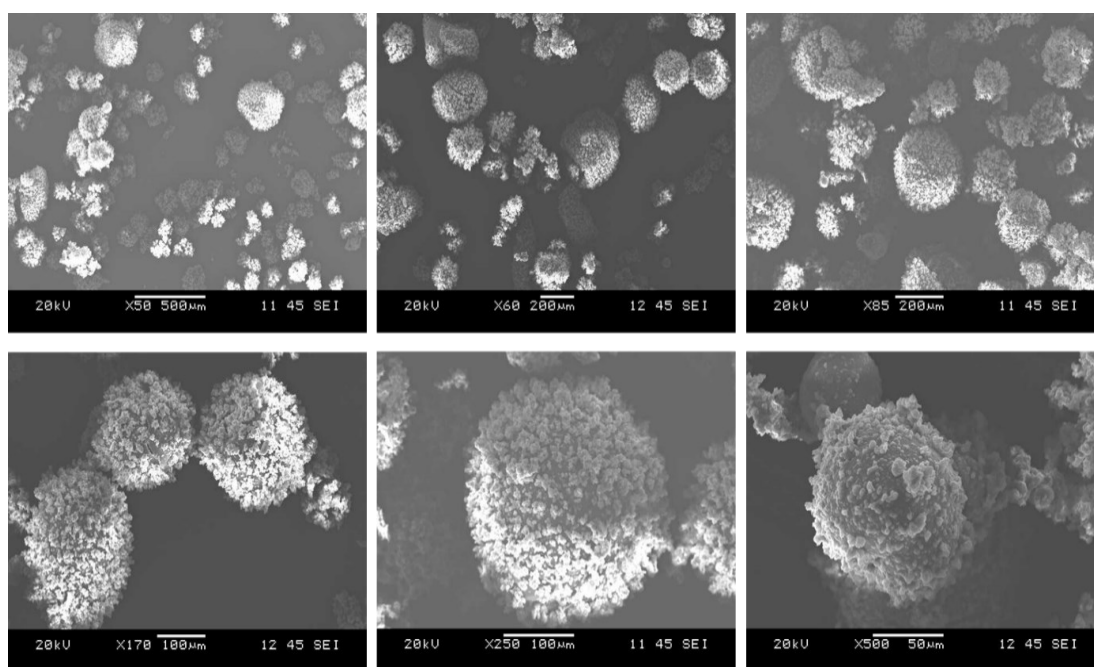


Figure2 : Image MEB des capsules ROMA@SMA

2. Étude de l'effet antibactérien d ROMA sur *E. coli*

Nous avons réalisé l'étude de l'activité antibactérienne pour évaluer le pouvoir antibactérien du ROMA qui consiste à ajouter différents volumes aux cultures bactériennes (dans le milieu LB) suivant le protocole décrit dans la section des matériels et méthodes. Ici nous avons choisi 10, 25 et 50 μ L d'huile dans une culture de 10 mL. Ainsi, dans ces séries d'expériences nous avons utilisé un milieu de culture

qui s'acidifie au-fur et à mesure de la croissance bactérienne pour détruire la coquille des capsules et libère l'huiles essentielle.

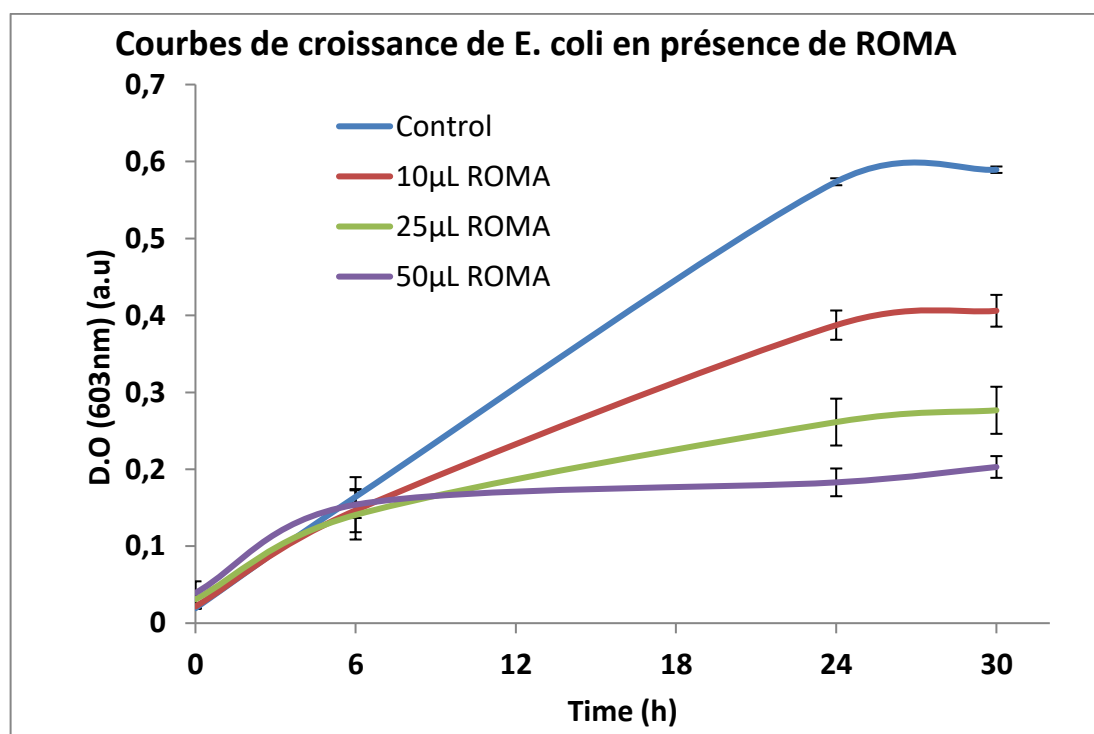


Figure 3 : Courbes de croissance de *E. coli* en présences de différentes concentrations en huile essentielle (ROMA)

Les résultats de l'activité antibactérienne consistent à mesurer la densité optique à 603 nm chaque 6 h pendant 30 heures. Les résultats sont présentés dans la **figure 3**, montrent que le traitement par le ROMA induit l'inhibition de la croissance de *E. coli* et que cette inhibition est proportionnelle avec la dose en ROMA. En effet, la croissance *E. coli* témoin (ligne bleue dans la figure 1) suit une croissance linéaire qui commence depuis la première heure de l'introduction de la bactérie (Do_{603nm} à $t_0 = 0.04$), la densité cellulaire prend la valeur de 0,164 après 6 h d'incubation, elle suit une allure linéaire jusqu'à atteindre un $Do_{603nm} = 0.57$ après 24 h, cette phase coïncide avec

la phase de croissance exponentielle de la bactérie, la courbe témoin se stabilise entre 24h et 30h d'incubation signalant ainsi la phase stationnaire de la croissance.

L'ajout de ROMA à différentes doses montre que la croissance bactérienne, donnée ici par la densité optique des cellules, décroît en fonction de la dose. Nous remarquons que pendant le lancement de la phase initiale (6 h) les cellules présentent un DO relativement similaire à la culture témoin Do_{603nm} à $t_6 h = 0.154 \pm 0.06$. Par contre durant la phase exponentielle, l'effet inhibiteur devient très clair et la Do_{603nm} à $t_{24 h} = 0.38 \pm 0.016$ pour la dose de 10 μ L de ROMA, 0.26 ± 0.053 pour la culture traitée par 25 μ L ROMA et 0.183 ± 0.013 . Nous remarquons aussi que la croissance continue très faiblement à 30 h puisque les nutriments du milieu de culture sont encore disponibles et il n'y a pas l'appauvrissement en nutriments dû au nombre faible de cellules dans le cas de la plus faible dose 10 μ L/tube de culture. Par contre avec la dose de 50 μ L/tube, la croissance se stabilise depuis les premiers 6h de culture jusqu'au 30h et que le Do_{603nm} n'évolue plus (presque 0.2 tout au long de l'expérience) ce qui prouve par conséquent, que ROMA provoque un effet bactéricide pour les bactéries. Donc, tout comme les autres huiles essentielles le ROMA à un effet antibactérien contre *E. coli*.

En conclusion, l'huile essentielle du ROMA présente un effet antibactérien contre la bactérie *E. coli*.

3. Effet des capsules ROMA@SMA sur la croissance bactérienne

L'objectif de cette étude, est de s'assurer que le ROMA encapsulé dans le SMA conserve son activité antibactérienne dans le milieu liquide. Différentes quantités de capsule ont été introduites dans le milieu de culture bactérienne dans le milieu du Bouillon tryptique de soja (TSB) ayant la propriété de s'acidifier avec le vieillissement

de la culture. Les résultats sont donnés dans la **figure 2**. Dans le milieu TSB, la DO_{603nm} des cellules bactériennes de *E. coli* atteint 0,916 après 24 et se stabilise à 30h, ce qui suit l'allure standard la croissance de *E. coli* dans le milieu LB, les doses croissantes des ROMA@SMA (1mg, 5mg et 10mg/mL) présente des inhibitions dépendantes des doses de ROMA@SMA ajouté dans le milieu de culture et l'inhibition maximale est de 56% pour la dose 10mg/mL comparée à la croissance des cellules témoin.

Dans le cas de *B. cereus*, la bactérie à gram positif, il semble que les capsules de ROMA@SMA exercent plus d'effet sur la croissance de bactérie dans le milieu TSB. En effet, après 24h l'inhibition est presque 98,37% pour la dose de 10mL/mL de ROMA@SMA. Ceci prouve l'efficacité de ROMA à conserver son activité antibactérienne même dans la matrice de SMA. D'autre part, *B. cereus* comme bactérie plus sensible est totalement inhibée avec les capsules de ROMA@SMA synthétisées.

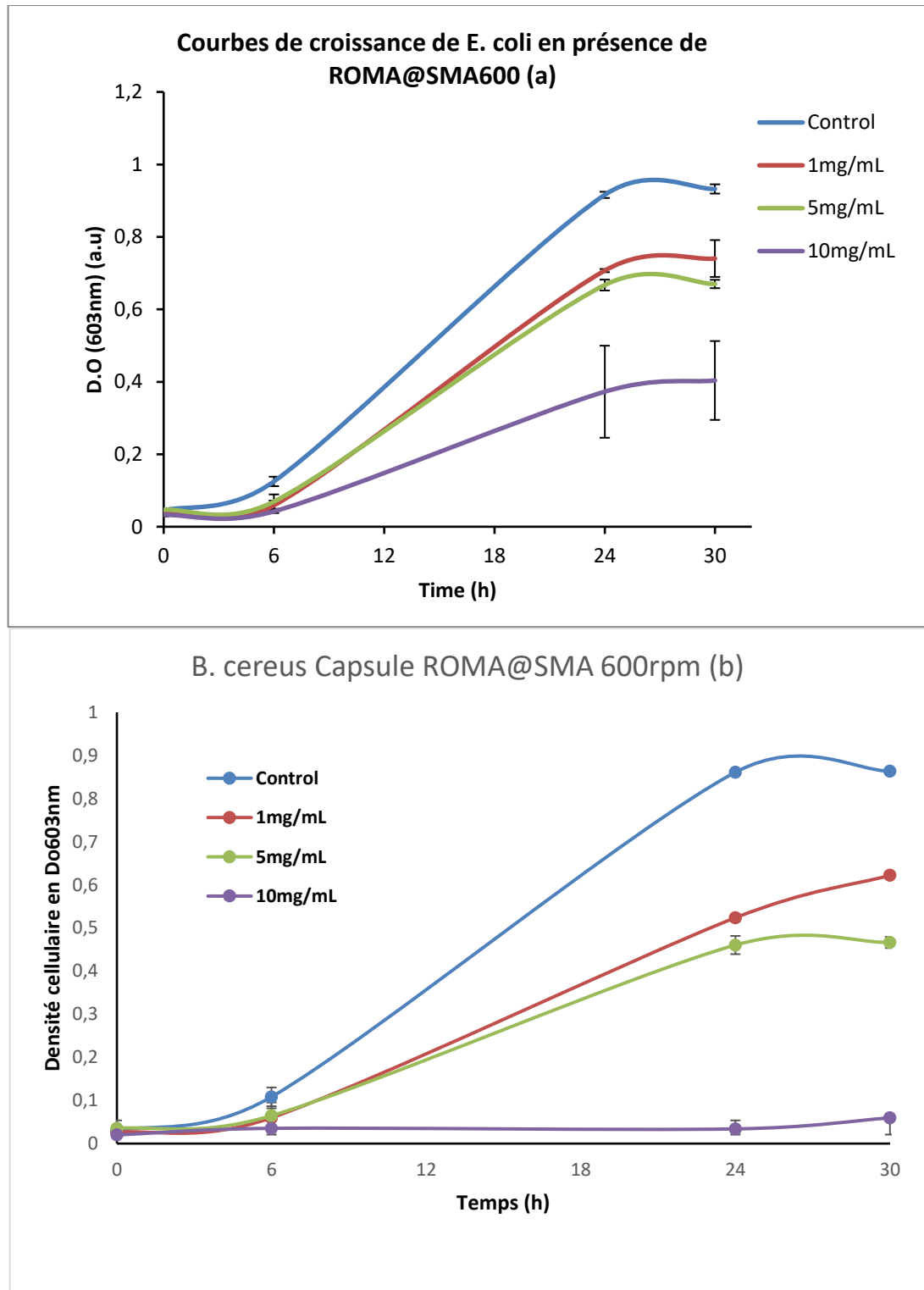


Figure 2 : Effet des capsules ROMA@SMA sur la croissance de (a) : *E. coli*; (b) : *B. cereus*

En conclusion, les capsules ROMA@SMA600 exercent un effet antibactérien pour *E. coli* et *B. cereus* dans un milieu TSB. Bien que les bactéries *B. cereus* sont plus sensibles que *E. coli*, mais le mode d'action des capsules est à la fois bactériostatique et bactéricide. D'autre part, il semble que l'acidification du milieu détruit la coquille de la capsule d'où libération de ROMA qui entre en action dans le milieu TSB.

4. Intégration des ROMA@SMA dans la matrice PDMS

L'intégration des capsules ainsi synthétisées a été introduite dans le sylgard à raison de 5, 10 et 15% par masse, puis amenée à l'étape de durcissement à 60°C. Une fois prêts, les surfaces ont été testées en utilisant le test de diffusion en état solide contre *B. aureus* et *E. coli*. Les résultats du test antibactérien sont présentés dans la **figure 3**. Dans le cas des bactéries à gram positif, le PDMS natif n'exerce aucune activité antibactérienne contre *B. cereus*. Cependant la surface à 15% de capsule de ROMA@SMA présente des zones d'inhibition bien claire entre les surfaces de PDMS 15% ROMA@SMA. Entre le PDMS natif et le PDMS 15% ROMA@SMA, on observe un gradualisme d'inhibition pour le 5 et le 10% de capsules, ce qui prouve que ce pouvoir d'antibactérien suit exactement le taux de dopage de PDMS par les capsules. Dans le cas des bactéries à gram négative, ce type de surface n'aboutit pas à des zones d'inhibition visibles avec *E. coli*, ce qui prouve aussi que le taux de diffusion de l'huile essentielle depuis la capsule puis depuis la matrice PDMS est assez complexe et ne laisse probablement pas une la libération de la quantité suffisante d'huile de ROMA pour induire un pouvoir antibactérien plus intense contre *E. coli*. Cependant, l'encapsulation des huiles essentielles pourrait être plus adéquate pour d'autres types de surfaces.

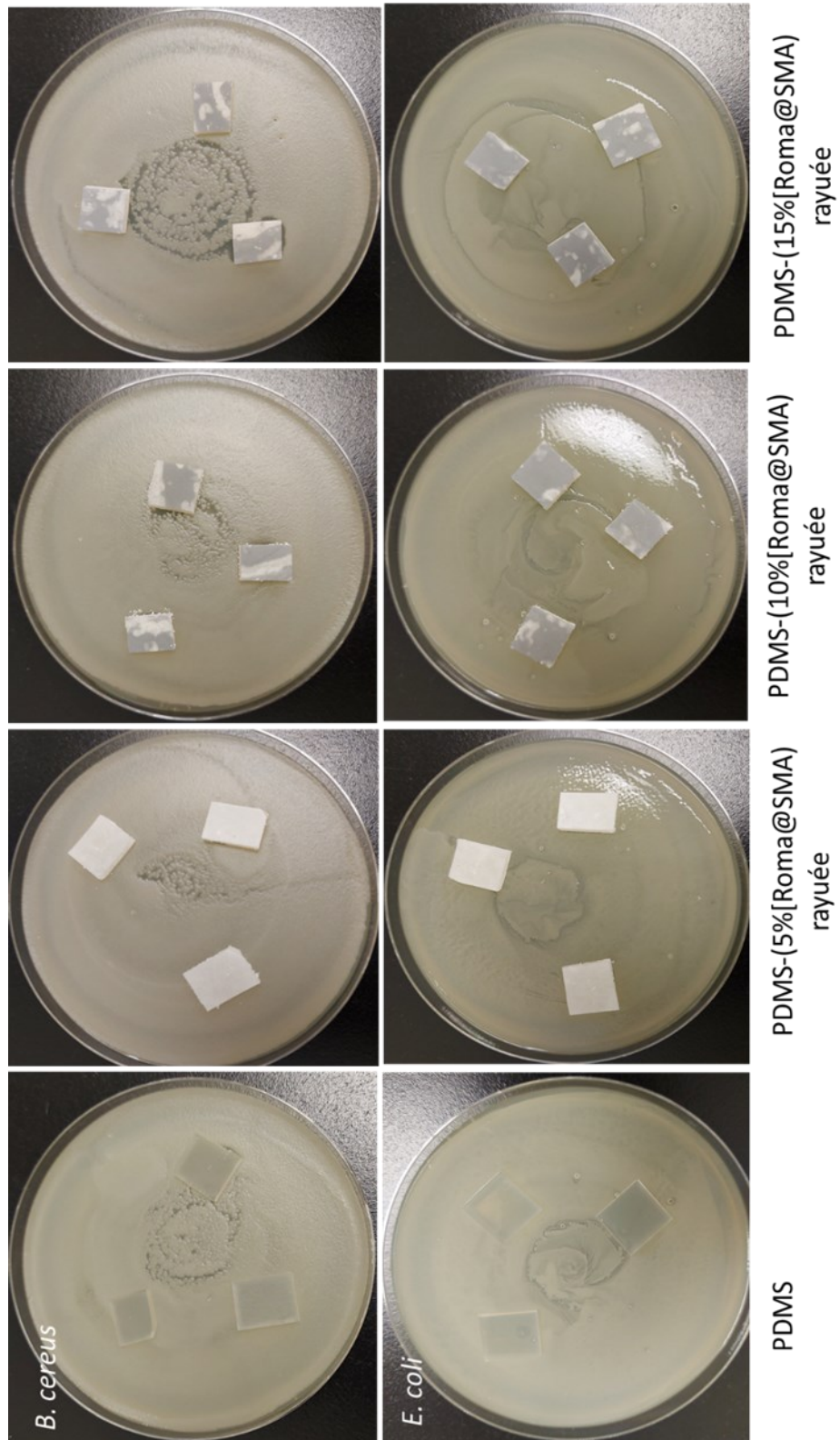


Figure 3: Test de diffusion en milieu de culture solide des surfaces à base de PDMS dopé par du complexe huileux

Conclusion

L'encapsulation d'huile essentielle de romarin a bien été réussi et optimisé et donne une possibilité de libération sous contrôle ce qui minimise la perte d'huile essentielle par évaporation. La matrice de poly (styrène-co-maleic anhydride) (SMA) est une matrice très attractive pour l'encapsulation des huiles essentielles vue la possibilité d'établir des liaisons covalentes entre le cœur (core) de la capsule et la coquille (shell). Il est important de souligner aussi que l'encapsulation de l'huile de ROMA dans la matrice SMA ne lui fait pas perdre son activité antibactérienne et la capsule demeure active contre E. coli et B. cereus.

L'incorporation de la capsule dans la matrice de PDMS réduit relativement le taux de diffusion et probablement la quantité libérée est assez réduite ce qui diminue l'activité antibactérienne par rapport à l'huile de ROMA seule.

ANNEXE 2 : Développement de surfaces de PDMS fonctionnant en mode de diffusion de l'huile essentielle

Introduction

L'huile essentielle d'eucalyptus étant comme la majorité des huiles essentielles très volatile, nous avons ainsi chercher des solutions pour en alourdir cette huile par l'ajout d'une huile de siloxane dans la matrice de PDMS pour rendre la surface similaire à une surface à produit visqueux qui se diffuse. Pour cela, nous avons procédé à mélanger l'huile essentielle avec une huile plus lourde de siloxane. L'intérêt de réaliser ce mélange est d'avoir un complexe huileux, qui ne soit pas réticulé dans la matrice de PDMS d'une part, ce qui favorise après la diffusion de ce complexe huileux contenant l'agent antibactérien. Une série d'expériences a été adoptée pour le développement de ces surfaces en utilisant l'huile de romarin noté Roma comme candidat antibactérien et l'huile de siloxane de 500cSt.

1. Étude de mouillabilité des surfaces à base de complexe huileux

Le développement de ce type de surface se base sur la formation d'un complexe huileux qui se compose par l'huile essentielle ROMA et l'huile de siloxane. Différentes formulations ont été réalisées en modifiant le taux de dopage du PDMS par ce complexe soit 10% d'huile de siloxane avec 10 ou 15% d'huile essentielle (par masse de PDMS). L'étude de la mouillabilité des surfaces de PDMS développé est donnée dans la figure 1. En effet, le PDMS natif a un angle de contact de l'ordre de $116,6^{\circ} \pm 2,33$, le dopage par l'huile de siloxane fait diminuer l'angle de contact à $113^{\circ} \pm 1$. Cependant, le dopage de 10% huile de siloxane et 10% du ROMA aboutit à une valeur

de $120^{\circ} \pm 0,66$ et $118.86^{\circ} \pm 4,13$ lorsque le pourcentage d'huile essentielle est à 15%. Ceci pourrait être dû au taux de réticulation en fonction du taux de dopage par le complexe huileux ainsi à sa composition. Pour mieux comprendre ce fait, des analyses FTIR ont été menées.

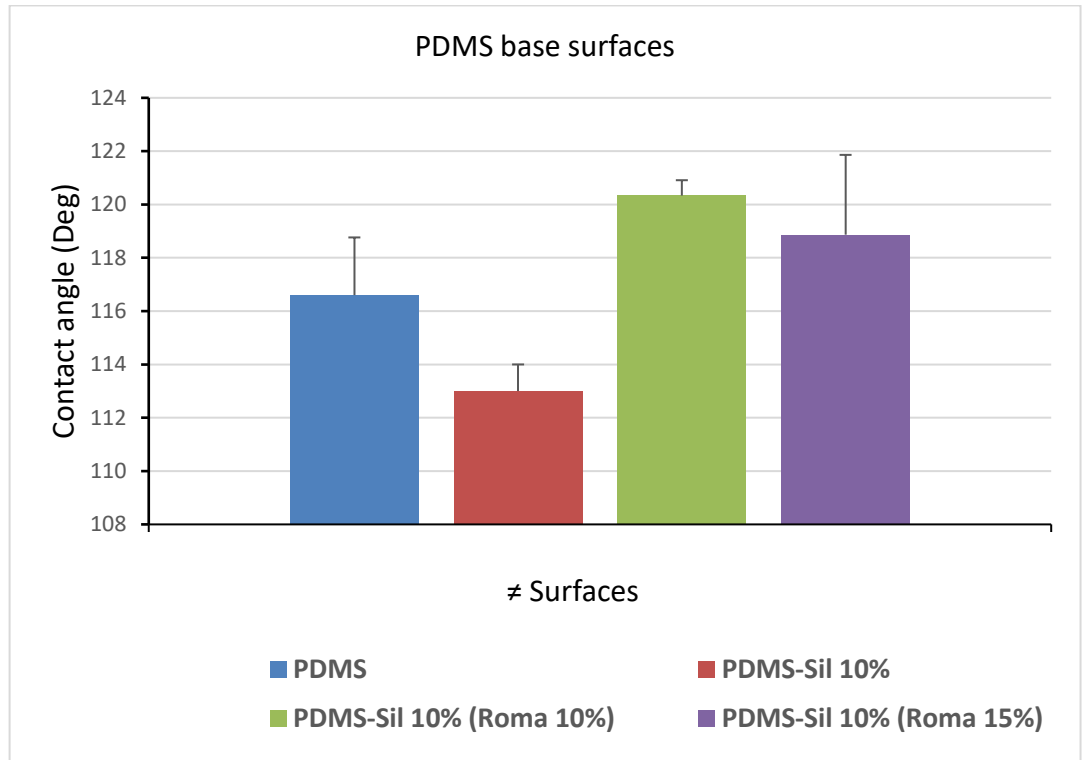


Figure 2 : effet de l'intégration des huiles essentielle et de siloxane sur l'angle de contact du PDMS

2. Analyse FTIR des surfaces à base du complexe huileux

Les spectres infrarouges des surfaces développées montrent les différents modes de vibrations relatives aux PDMS Figure 3 et attribués dans le tableau 1. Les bandes spécifiques attribuées au PDMS sont localisées à 2962, 1257, 1090, 787 et 688 cm^{-1} . La présence d'huile et de siloxane n'est pas significative de point de vue FTIR, puisqu'il n'existe pas un hétéroatome qu'on peut se baser pour en détecter sa présence. Il s'agit des mêmes vibrations de Si-O, Si-C qui se manifeste sur le FTIR sans qu'on en sache rien.

quelle origine (PDMS ou huile de siloxane) pour cette étude et la bande Si-O de l'huile de siloxane peut être recouverte par la bande Si-O du PDMS.

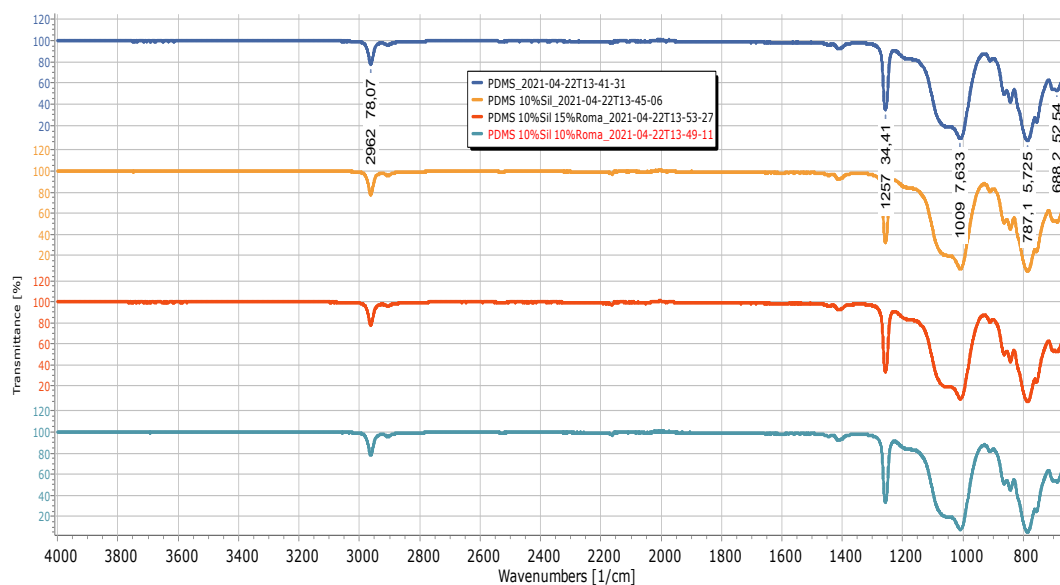


Figure 3: spectres infrarouge relatifs aux différentes formulations à base de PDMS et la mixture d'huile essentielle et l'huile de siloxane

D'autre part, pour les surfaces contenant l'huile du ROMA, les différences au niveau de la réticulation ne sont pas détectées en raison de l'absence d'hétéro-liaison. Ce qui prouve probablement que l'huile se trouve piégé dans la matrice PDMS sans participer à la réticulation elle-même.

Tableau 1 : Attributions des différentes vibrations de surfaces à base de PDMS et le complexe huileux

NOMBRE D'ONDES (CM ⁻¹)	ATTRIBUTIONS
2962	vCH in CH ₃
1257	vCH in Si-CH ₃
1090	Si-O-Si
787	Si-O-C
688 (FAIBLE)	Non-attribué

3. Test antibactérien des surfaces à base de PDMS et la mixture d'huile essentielle et l'huile de siloxane

Le test d'inoculation (**Figure 4**) consiste à déposer la culture bactérienne sur la surface développée (Le volume déposé sur la surface est 100 μ L de la culture bactérienne en phase exponentielle), une étape d'incubation de 10 min dans laquelle les surfaces sont inclinées puis introduites dans des tubes contenant le bouillon nutritif (Note : Les surfaces sont à cm^{-1}). Les tubes ainsi obtenus sont incubés à température ambiante pendant 24 et la densité optique (DO) est mesurée à 603nm. Les valeurs de DO sont données dans la **figure 5**.

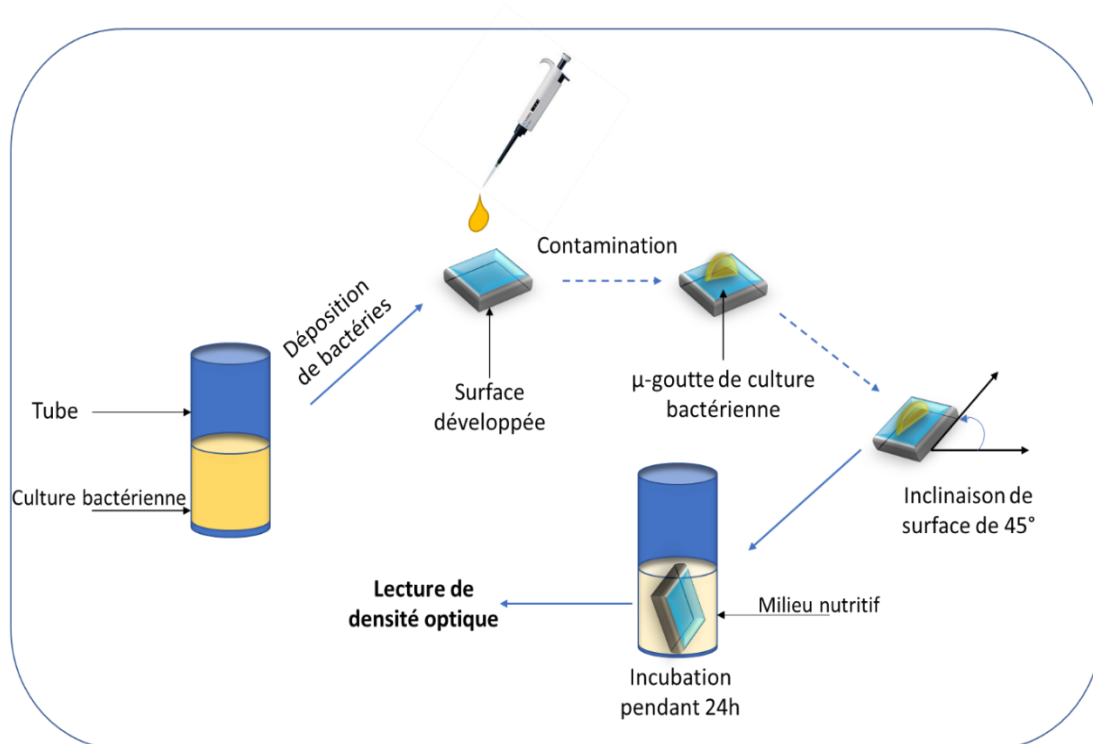


Figure 4 : Différentes étapes du test d'inoculation des surfaces à base de PDMS et le complexe huileux.

Dans le cas de *B. cereus*, l'inoculation de la bactérie via la surface de PDMS abouti à une croissance similaire à la quantité de bactérie témoin à savoir un DO de $0,388 \pm 0,002$ à 603 nm contre $0,374 \pm 0,14$ dans le cas de la surface de PDMS natif. Par contre, le dopage avec les complexes huileux montre une inhibition de la croissance reflétant ainsi, que l'inoculation de *B. cereus* par les surfaces de dopage est moins établie (**Figure 5a**) dans le cas de PDMS à 10% d'huile de siloxane, la croissance bactérienne atteint un DO_{603nm} de 0,359 et 0,345 pour la surface de 10% huile de siloxane avec 10% de ROMA. Dans le cas du dopage de 10% huile de siloxane et 15% du ROMA la croissance bactérienne est quasiment similaire à l'inhibition de l'huile de siloxane. Il était attendu de cette expérience que le complexe à 10% siloxane et 15% ROMA montre un pouvoir plus intense d'inhibition bactérienne. Cependant, nos résultats montrent le contraire dans le cas de *B. cereus*. Il semble que l'effet dose du ROMA dans le cas de formulation avec l'huile de siloxane inhibe relativement le pouvoir antibactérien déjà prouvé du ROMA. Pour mieux trancher avec la conservation de l'activité antibactérienne en présence de l'huile de siloxane, nous avons fait le même test avec *E. coli* comme une bactérie à gram négatif. Les résultats sont présentés dans la figure 5b.

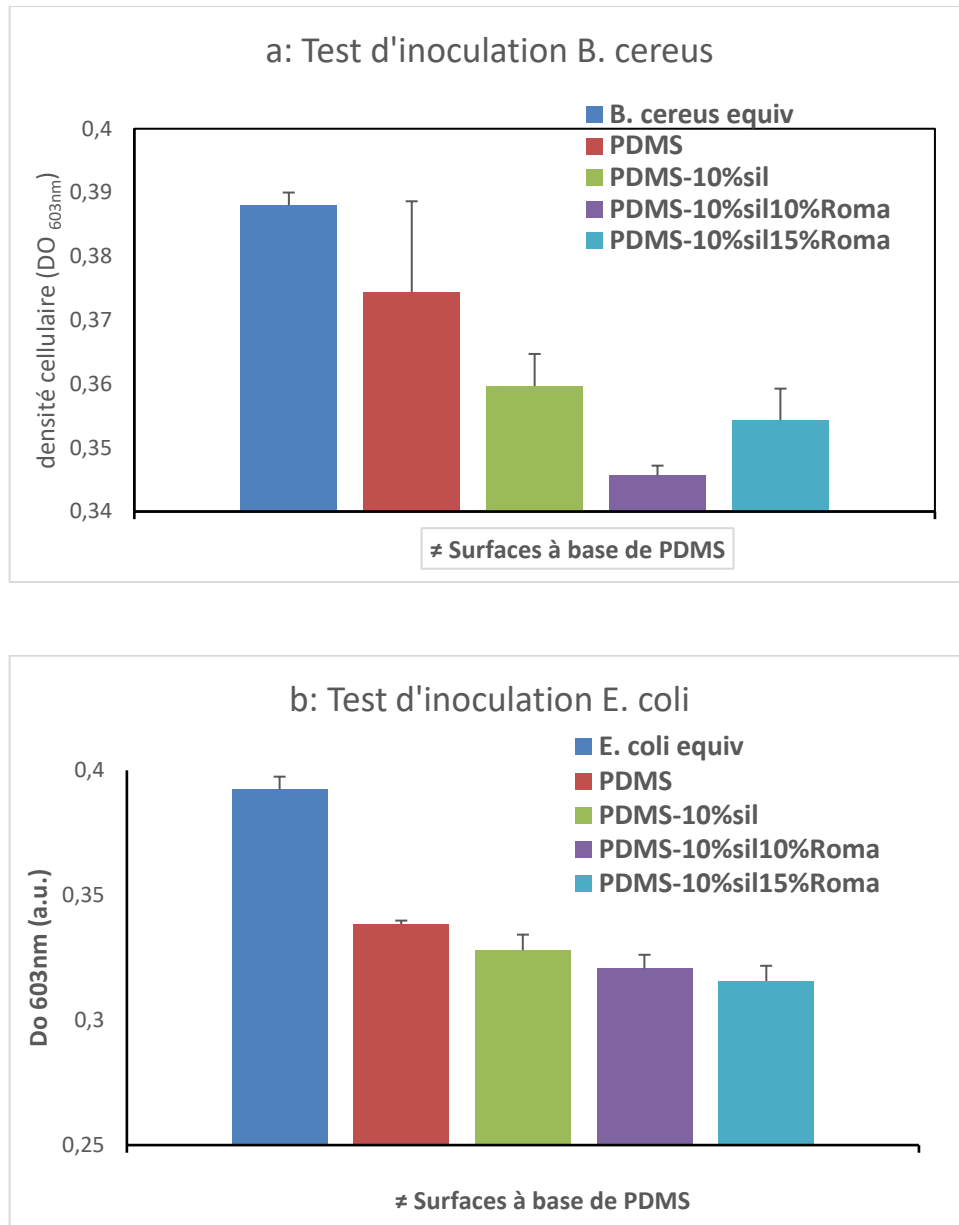


Figure 5 : Test d'inoculation bactérienne des surfaces à base de PDMS contenant le complexe huileux ; a : cas de *B. cereus* ; b : cas de *E. coli*

Dans le cas d'*E. coli*, **Figure 5b**, le volume bactérien d'inoculation de la bactérie aboutit à une croissance estimée à DO_{603nm} de 0,392 pendant 24 h, si le même volume est utilisé avec la surface de PDMS, la croissance diminue et atteint la valeur de 0,338 comme DO_{603nm}

Ceci prouve que le PDMS ne transmet pas la totalité de bactérie. Dans le cas du dopage de PDMS avec l'huile de siloxane à 10%, l'inoculation bactérienne est encore réduite à une densité optique cellulaire de 0,328 à 603nm. L'ajout de l'huile de ROMA au départ considéré comme antibactérien assez puissant, a abouti à une croissance bactérienne sur la surface de PDMS relatif à une densité optique cellulaire de 0,320 et 0,315 à 603nm respectivement pour PDMS dopé de 10% d'huile de siloxane, à 10 et 15% de ROMA. Ces résultats montrent que la formulation utilisée à base d'huile de siloxane et ROMA, bien qu'elles donnent des résultats relativement positifs, ne permet pas d'éliminer totalement les bactéries *E. coli* de la surface de PDMS.

Conclusion

Dans cette série d'expérience, la matrice de PDMS a été le siège de plusieurs formulations à base du complexe huileux dans le but de développer une surface antibactérienne avec une substance qui se diffuse. Ceci a été dans le but de protéger les surfaces ayant des angles de contact inférieurs aux valeurs de celles des surfaces superhydrophobes d'une part. D'autre part, ce type de surfaces été conçu pour la possibilité du contact entre les bactéries transportées par d'autres agents que l'eau tel que les aérosols. Ces bactéries doivent être inhibées par un pouvoir de diffusion intense d'agent antibactérien qui doit être dans la surface. Les résultats de cet essai montrent que la matrice PDMS peut acquérir des formulations à base d'huile ou de complexe huileux ayant une propriété antibactérienne et le développement de surface réussit toujours vue la flexibilité du PDMS.

Les résultats émanant du test d'inoculation bactérienne via les surfaces à base de PDMS dopé montrent que la matrice PDMS réussit relativement à faire diffuser le complexe huileux et ce complexe entre en action contre les bactéries à son contact.

Il est important aussi de mentionner que le complexe huileux formé d'huile de siloxane et ROMA, est un complexe homogène et la miscibilité s'établit toujours malgré une possibilité que l'huile de siloxane inhibe relativement le pouvoir antibactérien du ROMA.

Les surfaces dopées par le complexe huileux montrent un pouvoir relativement faible de protéger la surface contre l'inoculation des bactéries à gram positif et négatif. Cette étude pourrait être approfondie pour mieux comprendre le comportement de la surface vis-à-vis des bactéries en contact dans le but de mieux s'attaquer à ces bactéries.

LISTE DE RÉFÉRENCES

- [1] V. Russotto, A. Cortegiani, S.M. Raineri, et al. “Bacterial contamination of inanimate surfaces and equipment in the intensive care unit” *J. intensive care* 3, 54, 2015, <https://doi.org/10.1186/s40560-015-0120-5>
- [2] H. Sax, B. Allegranzi, I. Uckay, E. Larson, J. Boyce, D. Pittet “My five moments for hand hygiene: a user-centred design approach to understand, train, monitor and report hand hygiene” *J. Hosp Infect.*, 67(1):9–2, 2007
- [3] H. F. Wertheim, D. C. Melles, M. C. Vos, W. Van Leeuwen, A. Van Belkum, H. A. Verbrugh, et al. “The role of nasal carriage in *Staphylococcus aureus* infections” *J. Lancet Infect Dis.*, 5(12):751–62, 2005
- [4] B. J. Langford, K. L. Schwartz “Rapporter des souvenirs importuns : les voyages et les bactéries pharmacorésistantes” *Relevé des maladies transmissibles au Canada*, 44(11):315-21, 2018, <https://doi.org/10.14745/ccdr.v44i11a02f>
- [5] <https://www.statista.com/statistics/1093256/novel-coronavirus-2019ncov-deaths-worldwide-by-country/>
- [6] B. E. Rhinehart, M. D. Goldmann, E. J. O'Rourke “Adaptation of the centers for disease control guidelines for the prevention of nosocomial infection in a pediatric intensive care unit in Jakarta, Indonesia” *The American Journal of Medicine*, 91, (3), 2, Pages S213-S220, 1991, [https://doi.org/10.1016/0002-9343\(91\)90371-4](https://doi.org/10.1016/0002-9343(91)90371-4)
- [7] M. Barthomeuf “Étude de l'effet antibactérien de surfaces traitées à l'aide de composés du titane et de leur applicabilité dans les industries agroalimentaires” HAL Id: tel-01996878. 2019.
- [8] B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, et al. “The Lipid Bilayer” *Molecular Biology of the Cell*. 4th edition. New York: Garland Science; 2002. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK26871/>
- [9] S. Hidouri, S. Ammar, “Bio-restoration of Oxygen from Demountable Nanoparticles” *J. BioNanoSci.* 9, 215–223, 2019, <https://doi.org/10.1007/s12668-018-0575-7>

-
- [10] K. Zineb “Élaboration et évaluation biologique de nouveaux matériaux lignocellulosiques antibactériens” HAL Id: tel-02045667 Thèse de doctorat. 2019.
- [11] N. Malanovic and K. Lohner, “Antimicrobial Peptides Targeting Gram-Positive Bacteria” *Pharmaceuticals*, 9, 59, 2016, doi:10.3390/ph9030059
- [12] J. Baudart, N. Paniel “Sources et devenir des micro-organismes pathogènes dans les environnements aquatiques [Sources and fate of pathogenic microorganisms in aquatic environments]” *Rev Francoph Lab.*, 2014(459):29-39, 2014, French. doi: 10.1016/S1773-035X(14)72362-7.
- [13] J. D. Wang, P. A. Levin “Metabolism, cell growth and the bacterial cell cycle” *Nat. Rev. Microbiol.*, 7(11):822-7, 2009, doi: 10.1038/nrmicro2202.
- [14] L. Vollumr, G. Jamison, S. Cummins “Bacterial Growth and Multiplication, Fairbrother's” *Textbook of Bacteriology (10th Edition)*, Butterworth-Heinemann, Pages 42-45, 1970, <https://doi.org/10.1016/B978-0-433-10100-0.50009-1>.
- [15] J. M. Kaguni “DnaA: controlling the initiation of bacterial DNA replication and more”. *Annu Rev Microbiol.*, 60:351–375. 2006
- [16] S. Hidouri, N. Messaoudi, M. Mihoub, Z. M. Baccar, & A. Landoulsi, “Development of bio-hybrid material based on Salmonella Typhimurium and layered double hydroxides” *African Journal of Biotechnology*, 15(28), 1520-1530, 2016
- [17] K. Skarstad, H.B. Steen and E. Boye, “Cell cycle parameters of slowly growing Escherichia coli B/r studied by flow cytometry” *Journal of Bacteriology*. 154, 2, 1983, doi:10.1128/jb.154.2.656-662.1983
- [18] E. H. Beachey, C. S. Giampapa, S. N. Abraham, “Bacterial adherence. Adhesin receptor-mediated attachment of pathogenic bacteria to mucosal surfaces” *Am Rev Respir Dis.*, 38(6 Pt 2): S45-8, 1983
- [19] K. A. Kline, S. Fälker, S. Dahlberg, S. Normark, B. Henriques-Normark, “Bacterial Adhesins in Host-Microbe Interactions” *Cell Host & Microbe*. 5(6), Pages 580-592, 2009
- [20] J. Beuth, B. Stoffel, G. Pulverer “Inhibition of Bacterial Adhesion and Infections by Lectin Blocking. In: Kahane I., Ofek I. (eds) *Toward Anti-Adhesion Therapy*

-
- for Microbial Diseases” *Advances in Experimental Medicine and Biology*, Springer, Boston, MA, vol 408, pp 133, 1996
- [21] T. R. Garrett, M. Bhakoo, Z. Zhang, “Bacterial adhesion and biofilms on surfaces” *Progress in Natural Science*, 18(9), 1049-1056, 2008
- [22] C. Formosa-Dague, M. Castelain, H. Martin-Yken, K. Dunker, E. Dague and M. Sletmoen, “The Role of Glycans in Bacterial Adhesion to Mucosal Surfaces: How Can Single-Molecule Techniques Advance Our Understanding” *Microorganisms*, 6, 39, 2018, doi:10.3390/microorganisms6020039
- [23] R. K. Taylor, “Bacterial adhesion to mucosal surfaces” *J Chemother. Jan;3 Suppl 1*:190-5, 1991
- [24] C. Spengler, F. Nolle, J. Mischo, T. Faidt, S. Grandthyll, N. Thewes, M. Koch, F. Müller, M. Bischoff, M.A. Klatt, and K. Jacobs “Strength of bacterial adhesion on nanostructured surfaces quantified by substrate morphometry” *Nanoscale*, (42) 2019. DOI <https://doi.org/10.1039/C9NR04375F>
- [25] H. C. Flemming, Meier M, T. Schild “Mini review: Microbial problems in paper production” *Biofouling*, 29:683–96, 2013, doi:10.1080/08927014.2013.798865
- [26] H. Kanematsu, D. M. Barry “Formation and Control of Biofilm in Various Environments” eBook, 978-981-15-2240-6, 2020. doi:10.1007/978-981-15-2240-6
- [27] Y. D. N. Tremblay, S. Hathroubi, M. Jacques “Les biofilms bactériens: Leur importance en santé animale et en santé publique” *Can J Vet Res*, 78:110–6, 2014
- [28] C. Douarche, V. Bailleux, C. Even, et al. “La mécanique des biofilms à la surface de liquides” *Reflète la Phys*, 20–4, 2018, doi:10.1051/refdp/201856020
- [29] S. E. E. Profile, “Contribution à l’étude de l’organisation et des propriétés mécaniques d’exopolymères de matrices de biofilms modèles” 2014.
- [30] K. Zineb “Élaboration et évaluation biologique de nouveaux matériaux lignocellulosiques antibactériens” HAL Id: tel-02045667 Thèse de doctorat. 2019.
- [31] M. Abdallah, C. Benoliel, D. Drider, et al. “Biofilm formation and persistence on abiotic surfaces in the context of food and medical environments” *Arch Microbiol* 196:453–72. 2014, doi:10.1007/s00203-014-0983-1

-
- [32] G. Kapoor, S. Saigal, A. Elongavan, “Action and resistance mechanisms of antibiotics: A guide for clinicians” *J Anaesthesiol Clin Pharmacol.*, 33(3):300-305, 2017
- [33] M. J. Hajipour, K. M. Fromm, et al., Antibacterial properties of nanoparticles, *Trends in Biotechnology*, 30 499–511, 2012
- [34] L. Wang, C. Hu, L. Shao, “The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future” *International Journal of Nanomedicine* 12 1227–1249, 2017
- [35] A. M. Díez-Pascual “Antibacterial Activity of Nanomaterials”, *Nanomaterials* 8, 359, 2018
- [36] M. M. Mohamed, S. A. Fouad, H. A. Elshoky, G. M. Mohammed, et T. A. Salaheldin, “Antibacterial effect of gold nanoparticles against *Corynebacterium pseudotuberculosis*”, *International Journal of Veterinary Science and Medicine*, 5, (2017), 23-29
- [37] Chatterjee A. K., Chakraborty R. and Basu T., “Mechanism of antibacterial activity of copper nanoparticles”, *Nanotechnology* 25 (2014) 135101, 12
- [38] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, et al., “Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism”, *Nano-Micro Letters*, 7, 219-242, 2015
- [39] Z. A. A. Aziz, A. Ahmad, S. H. M. Setapar, A. Karakucuk, M. M. Azim, D. Lokhat, M. Rafatullah, M. Ganash, M. A. Kamal, G. M. Ashraf, “Essential Oils: Extraction Techniques, Pharmaceutical and Therapeutic Potential - A Review”, *Curr Drug Metab.* 2018;19(13):1100-1110. doi: 10.2174/1389200219666180723144850.
- [40] C. P. Tian, Y. L. Song, H. T. Xu, S. Q. Niu, Z. H. Wu, L. Q. Shen “Composition analysis, antioxidative and antibacterial activities comparison of agarwood oils extracted by supercritical and steam distillation”. *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi.* Sep;44(18):4000-4008. Chinese. 2019, doi: 10.19540/j.cnki.cjcmm.20190629.302.

-
- [41] P. S. Yap, B. C. Yiap, H. C. Ping, S. H. Lim “Essential oils, a new horizon in combating bacterial antibiotic resistance”, *Open Microbiol J.* Feb 7;8:6-14, 2014, doi: 10.2174/1874285801408010006
- [42] S. Chouhan, K. Sharma and S. Guleria, “Antimicrobial Activity of Some Essential Oils—Present Status and Future Perspectives”, *Medicines*, 4, 58, 2017, doi:10.3390/medicines4030058
- [43] G. Bachir Raho et M. Benali, “Antibacterial activity of the essential oils from the leaves of *Eucalyptus globulus* against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*”, *Asian Pac J Trop Biomed* (2012); 2(9): 739-742
- [44] S. Burt, “Essential oils: Their antibacterial properties and potential applications in foods—A review”, *Int. J. Food Microbiol.* (2004), 94, 223–253.
- [45] M. Hyldgaard, T. Mygind, R. L. Meyer, “Essential oils in food preservation: Mode of action, synergies and interactions with food matrix components”. *Front. Microbiol.* (2012), 3, 12.
- [46] B. F. Andrade, L. N. Barbosa, I. Probst da Silva and A. F. Júnior, “Antimicrobial activity of essential oils”, *Journal of Essential Oil Research* (2013), 34-40
- [47] J. Harrison Cox, J. Gary Sharples, and Jas Pal S. Badyal “Tea–Essential Oil–Metal Hybrid Nanocoatings for Bacterial and Viral Inactivation” *ACS Applied Nano Materials* 4 (11), 12619-12628, 2021 DOI: 10.1021/acsnm.1c03151
- [48] R. Marquez, J. Zwillig, F. Zambrano, L. Tolosa, M. E. Marquez, R. Venditti, et al. “Nanoparticles and essential oils with antiviral activity on packaging and surfaces: An overview of their selection and application”, *J Surfact Deterg.* 25(6): 667– 701, 2022, <https://doi.org/10.1002/jsde.12609>
- [49] R. J. Crawford, H. K. Webb, V. K. Truong, et al. “Surface topographical factors influencing bacterial attachment”. *Adv Colloid Interface Sci* 179–182:142–9. 2012, doi:10.1016/j.cis.2012.06.015
- [50] M. Katsikogianni, Y. F. Missirlis, L. Harris, et al. “Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions”, *Eur Cells Mater* 8:37–57, 2004, doi:10.22203/eCM.v008a05

-
- [51] S. Achinas, N. Charalampogiannis, G. J. W. Euverink “Brief Recap for Bacteria Adhesion. Appl Sciences 2019;9:1–15.
- [52] M. Grivet, J. J. Morrier, G. Benay, et al. “Effect of hydrophobicity on in vitro streptococcal adhesion to dental alloys”, J Mater Sci Mater Med, 11:637–42. 2000, doi:10.1023/A:1008913915399
- [53] S. L. Walker, J. E. Hill, J. A. Redman, et al. “Influence of growth phase on adhesion kinetics of *Escherichia coli* D21g”, Appl Environ Microbiol, 71:3093–9, 2005, doi:10.1128/AEM.71.6.3093-3099.2005
- [54] G. F. Alotaibi, M. A. Bukhari “Factors Influencing Bacterial Biofilm Formation and Development”, Am J Biomed Sci Res, 617–26, 2021, doi:10.34297/AJBSR, 2021, 12.001820.R
- [55] W. Bereket, K. Hemalatha, B. Getenet, et al. “Update on bacterial nosocomial infections”. Eur Rev Med Pharmacol Sci 2020;16:1039–44.
- [56] A. Almaguer-Flores, P. Silva-Bermudez, R. Galicia, et al. “Bacterial adhesion on amorphous and crystalline metal oxide coatings”, Mater Sci Eng C, 57:88–99. 2015, doi:10.1016/j.msec.2015.07.031
- [57] J. S. T. Wilson-Nieuwenhuis, N. Dempsey-Hibbert, C. M. Liauw, et al. “Surface modification of platelet concentrate bags to reduce biofilm formation and transfusion sepsis”, Colloids Surfaces B Biointerfaces 160:126–35, 2017, doi:10.1016/j.colsurfb.2017.09.019
- [58] M. Wang, J. L. Coffey, K. Dorraj, et al. “Sustained antibacterial activity from triclosan-loaded nanostructured mesoporous silicon”, Mol Pharm, 7:2232–9, 2010, doi:10.1021/mp100227m
- [59] H. Davidson, M. Poon, R. Saunders, et al. “Tetracycline tethered to titanium inhibits colonization by Gram-negative bacteria”, J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater 2015; 103:1381–9. doi:10.1002/jbm.b.33310
- [60] Q. Shi, N. Vitchuli, J. Nowak, et al. “One-step synthesis of silver nanoparticle-filled nylon 6 nanofibers and their antibacterial properties”, J Mater Chem 2011; 21:10330–5. doi:10.1039/c1jm11492a

-
- [61] M. Turalija, P. Merschak, B. Redl, et al. “Copper(i)oxide microparticles-synthesis and antimicrobial finishing of textiles”, *J Mater Chem B* 2015; 3:5886–92. doi:10.1039/c5tb01049g
- [62] T. I. Shaheen, M. E. El-Naggar, A. M. Abdelgawad, et al. “Durable antibacterial and UV protections of in situ synthesized zinc oxide nanoparticles onto cotton fabrics”, *Int J Biol Macromol* 83:426–32, 2016, doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.11.003
- [63] J. Gopal, N. Hasan, M. Manikandan, et al. “Bacterial toxicity/compatibility of platinum nanospheres, nanocuboids and nanoflowers”, *Sci Rep* 3, 1260, 2013, <https://doi.org/10.1038/srep01260>
- [64] T. P. Shareena Dasari, Y. Zhang, H. Yu “Antibacterial Activity and Cytotoxicity of Gold (I) and (III) Ions and Gold Nanoparticles”, *Biochem Pharmacol* (Los Angel). Dec;4(6):199, 2015, doi: 10.4172/2167-0501.1000199.
- [65] V. Selvamani, A. Zareei, A. Elakashif, M. K. Maruthamuthu, S. Chittiboyina, D. Delisi, Z. Li, L. Cai, V. G. Pol, M. N. Seleem, and R. Rahimi, “Hierarchical Micro/Mesoporous Copper Structure with Enhanced Antimicrobial Property via LaserSurface Texturing”, *Adv. Mater. Interfaces*, 7, 1901890, 2020, DOI: 10.1002/admi.201901890
- [66] G. J., Gabriel, A. Som, A. E. Madkour, et al. “Infectious disease: Connecting innate immunity to biocidal polymers”, *Mater Sci Eng R Reports* 57:28–64, 2007, doi:10.1016/j.mser.2007.03.002
- [67] C., Candia-Onfray, S., Rojas, M. V. B., Zanoni, et al. “An updated review of metal–organic framework materials in photo(electro)catalytic applications: From CO₂ reduction to wastewater treatments”, *Curr Opin Electrochem*, 26:100669, 2021, doi:10.1016/j.coelec.2020.100669
- [68] H. Qiu, Z. Si, Y. Luo, P. Feng, X. Wu, W. Hou, Y. Zhu, M. B. Chan-Park, L. Xu and D. Huang, “The Mechanisms and the Applications of Antibacterial Polymers in Surface Modification on Medical Devices”, *Front. Bioeng. Biotechnol., Sec. Biomaterials*. 2020, <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00910>

-
- [69] G. Li, and J. Shen, “A study of pyridinium-type functional polymers. IV. Behavioral features of the antibacterial activity of insoluble pyridinium-type polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.* 78, 676–684, 2000, doi: 10.1002/1097-4628
- [70] F. Siedenbiedel, J. C. Tiller “Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: Overview and functional principles”. *Polymers (Basel)* 2012; 4:46–71. doi:10.3390/polym4010046
- [71] A. Chen, H. Peng, I. Blakey, et al. “Biocidal Polymers: A Mechanistic Overview”, *Polym Rev* 57:276–310, 2017, doi:10.1080/15583724.2016.1223131
- [72] R. Kügler, O. Bouloussa, F. Rondelez “Evidence of a charge-density threshold for optimum efficiency of biocidal cationic surfaces”, *Microbiology*, 151:1341–8, 2005, doi:10.1099/mic.0.27526-0
- [73] N. Nazi “Synthèse et caractérisation de revêtements à base de polydopamine (PDA) renfermant des fonction N-halamine conférant des propriétés antibactériennes”, 2022.
- [74] A. Elbourne, R. J. Crawford “Nanotechnology Antimicrobial coatings for self-sterili”, 2019
- [75] G. B. Hwang, H. Huang, G. Wu, et al. “Photobactericidal activity activated by thiolated gold nanoclusters at low flux levels of white light”, *Nat Commun* 2020; 11:4–13. doi:10.1038/s41467-020-15004-6
- [76] K. C. de Castro, J. M. Costa “Polymeric surfaces with biocidal action: challenges imposed by the SARS-CoV-2, technologies employed, and future perspectives”, *J Polym Res* 2021;28. doi:10.1007/s10965-021-02548-4
- [77] B. Zheng Yuan, J. J. Kang, Y. Di, Y. Lan, et al. “Study of the wettability of laser-built 3Cr13 stainless steel”, *Surf Eng* 37:1484–95, 2021 doi:10.1080/02670844.2020.1840716
- [78] D. Chandler, “Hydrophobicity: Two faces of water”. *Nature* 417, 491 (2002). <https://doi.org/10.1038/417491a>
- [79] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, N. Ahmad Daud, Z. A. Talib, “Chapter 8 - Functionalization of Graphene Oxide via Gamma-Ray Irradiation for Hydrophobic Materials, Micro and Nano Technologies, Synthesis, Technology

-
- and Applications of Carbon Nanomaterials”, 2019, Pages 177-203, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815757-2.00008-5>.
- [80] T. M. Schutzius, I. S. Bayer, G. M. Jursich, A. Das and C. M. Megaridis, “Superhydrophobic–superhydrophilic binary micropatterns by localized thermal treatment of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)–silica films”, *Nanoscale*, 2012, 17. <https://doi.org/10.1039/C2NR30979C>
- [81] C. Badre, C. B. Étude, P. Delu, et al. “Étude de la réactivité de surface par mesure d’angle de contact: influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d’oxyde de zinc exposés Étude de la réactivité de surface par mesure d’angle de contact”, Univ Pierre Marie Curie 2009
- [82] B. Zheng, Y. Kang J. Jie, D. Y. Lan, et al. “Study of the wettability of laser-built 3Cr13 stainless steel”, *Surf Eng.*, 37:1484–95, 2021, doi:10.1080/02670844.2020.1840716
- [83] C. Virgilio, “Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence: application aux traitements humides dans l’industrie de la microélectronique” To cite this version : HAL Id : tel-01591563. 2017.
- [84] M. Demilly “Cinétique de détachement de microorganismes modèles adsorbés sur des surfaces d’acier inoxydable: effet de la rugosité et de l’orientation cristallographique. 2006, 140.
- [85] Gartner N., Kosec T., Legat A. “Monitoring the corrosion of steel in concrete exposed to a marine environment”, *Materials (Basel)* 13, 2020, doi:10.3390/ma13020407
- [86] S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, et al. “Super water- and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure”, *J Colloid Interface Sci* 208:287–94., 1998, doi:10.1006/jcis.1998.5813
- [87] Y. Song, C. Wang, X. Dong, et al. “Controllable superhydrophobic aluminum surfaces with tunable adhesion fabricated by femtosecond laser”, *Opt Laser Technol*, 102:25–31. 2018, doi:10.1016/j.optlastec.2017.12.024

-
- [88] A. V. Rao, S. S. Latthe, S. A. Mahadik, et al. “Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate. *Appl Surf Sci.* 257:5772–6, 2011, doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.099
- [89] Y. Rahmawan, L. Xu, S. Yang, “Self-assembly of nanostructures towards transparent, superhydrophobic surfaces”, *J. Mater Chem A*, 1:2955–69, 2013, doi:10.1039/c2ta00288d
- [90] Zhu H., Gao L., Yu X., et al. “Durability evaluation of superhydrophobic copper foams for long-term oil-water separation”, *Appl Surf Sci* 2017;407:145–55. doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.184
- [91] Zheng B. yuan, Kang J. Jie, Di Y. Lan, et al. “Study of the wettability of laser-built 3Cr13 stainless steel”, *Surf Eng*, 37:1484–95, 2021, doi:10.1080/02670844.2020.1840716
- [92] Z. Yang, X. Liu, Y. Tian, “Insights into the wettability transition of nanosecond laser ablated surface under ambient air exposure”, *J Colloid Interface Sci.*, 533:268–77. 2019, doi:10.1016/j.jcis.2018.08.082
- [93] X. C. Wang, B. Wang, H. Xie, et al. “Picosecond laser micro/nano surface texturing of nickel for superhydrophobicity”, *J Phys D Appl Phys*, 51. 2018, doi:10.1088/1361-6463/aaad24
- [94] J. Long, M. Zhong, P. Fan, et al. “Wettability conversion of ultrafast laser structured copper surface”, *J Laser Appl.*, 27:S29107, 2015, doi:10.2351/1.4906477
- [95] Kietzig A. M., Hatzikiriakos S. G., Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces”, *Langmuir* 2009;25:4821–7. doi:10.1021/la8037582
- [96] Pou P., del Val J., Riveiro A., et al. “Laser texturing of stainless steel under different processing atmospheres: From superhydrophilic to superhydrophobic surfaces”, *Appl Surf Sci.*, 2019;475:896–905, 2019, doi:10.1016/j.apsusc.2018.12.248
- [97] Ngo C. V., Chun D. M. “Fast wettability transition from hydrophilic to superhydrophobic laser-textured stainless steel surfaces under low-temperature annealing”, *Appl Surf Sci.*, 2017;409:232–40, 2017, doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.038

-
- [98] Cai Y., Chang W., Luo X., et al. “Superhydrophobic structures on 316L stainless steel surfaces machined by nanosecond pulsed laser”, *Precis Eng.*, 52:266–75, 2018, doi:10.1016/j.precisioneng.2018.01.004
- [99] Zheng D, Zheng D, Zheng D. “Modification des propriétés de surface de matériaux : impact d’un greffage par voie physique To cite this version : L’Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l’Environnement”, (AgroParisTech) Spécialité : Polymère. 2011.
- [100] Nuraje N., Khan W.S., Lei Y., Ceylan M., Asmatulu R., “Superhydrophobic electrospun nanofibers”, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 1929–1946.
- [101] Robert N Wenzel. “Resistance of solid surfaces to wetting by water”, *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8) :988–994 0019–7866, 193
- [102] Murakami D., Jinnai H., and Takahara A., “Wetting Transition from the Cassie–Baxter State to the Wenzel State on Textured Polymer Surfaces”, *Langmuir*, 30 (8), pp 2061–2067, 2014, DOI: 10.1021/la4049067
- [103] P. Olin, S. B. Lindström, T. Pettersson, and L. Wågberg, “Water Drop Friction on Superhydrophobic Surfaces”, *Langmuir* 2013, 29, 29, 9079-9089
- [104] H. Y. Erbil, and C. E. Cansoy, “Range of Applicability of the Wenzel and Cassie–Baxter Equations for Superhydrophobic Surfaces”, *Langmuir* 2009, 25(24), 14135–14145
- [105] S. Mitra, N. K. Gunda, and S. K. Mitra, “Wetting characteristics of underwater micro-patterned surfaces”, *RSC Adv.*, 2017, 7, 9064-9072
- [106] Y. C. Jung, and B. Bhushan, “Wetting Behavior of Water and Oil Droplets in Three-Phase Interfaces for Hydrophobicity/philicity and Oleophobicity/philicity”, *Langmuir* 2009, 25(24), 14165–14173
- [107] R-E. Avramescu, M. V. Ghica, C. Dinu-Pirvu, R. Prisada and L. Popa “Superhydrophobic Natural and Artificial Surfaces—A Structural Approach”, *Materials* 11, 866, 2018, doi:10.3390/ma11050866
- [108] C.-T. Hsieh, J.-M. Chen, Y.-H. Huang, R.-R. Kuo, C.-T. Li, H.-C. Shih, T.-S. Lin, C.-F. Wu, “Influence of fluorine/carbon atomic ratio on superhydrophobic behavior of carbon nanofiber arrays”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 24, 113–117, 2006

-
- [109] J. Genzer, K. Efimenko, “Creating long-lived superhydrophobic polymer surfaces through mechanically assembled monolayers. *Science*, 290, 2130–2133, 2000
- [110] R-E Avramescu, M. V. Ghica, C. Dinu-Pîrvu, R. Prisada and L. Popa, “Superhydrophobic Natural and Artificial Surfaces—A Structural Approach”, *Materials* 2018, 11, 866; doi:10.3390/ma11050866
- [111] W. Barthlott, C. Neinhuis, “Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces”, *Planta* 1997, 202, 1–8
- [112] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Ueda, Y. “The lowest surface free energy based on $-CF_3$ Alignment”, *Langmuir*, 15, 4321–4323, 1999
- [113] J. Song, O.J. Rojas, “Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: A review”, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2013, 28, 216–238.
- [114] C. Adlhart, J. Verran, N. F. Azevedo, H. Olmez, M. M. Keinanen-Toivola, I. Gouveia, L. F. Melo, F. Crijns “Surface modifications for antimicrobial effects in the healthcare setting: a critical overview”, *Journal of Hospital Infection* 99, 239-249, 2018
- [115] X. Zhang, M. Järn, J. Peltonen, V. Pore, T. Vuorinen, E. Levänen, T. Mäntylä, “Analysis of roughness parameters to specify superhydrophobic antireflective boehmite films made by the sol–gel process”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 2177–2181, 2008
- [116] G. Polizos, E. Tuncer, X. Qiu, T. Aytuğ, M. K. Kidder, J. M. Messman, I. Sauers “Nonfunctionalized polydimethyl siloxane superhydrophobic surfaces based on hydrophobic-hydrophilic interactions”, *Langmuir*, 15; 27(6):2953-7, 2011, DOI: 10.1021/la1042712
- [117] J. Long, L. Pan, P. Fan, D. Gong, D. Jiang, H. Zhang, L. Li, and M. Zhong “Comprehensively durable superhydrophobic metallic hierarchical surfaces via tunable micro-cone design to protect functional nanostructures”, *Langmuir*, 32, 1065–1072, 2018, doi: 10.1039/c7ra13496g
- [118] E. Gogolides, K. Ellinas, A. Tserepi “Hierarchical micro and nano structured, hydrophilic, superhydrophobic and superoleophobic surfaces incorporated in

-
- microfluidics, microarrays and lab on chip microsystems”, *Microelectronic Engineering* 132, 135–155, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.10.002>
- [119] B. J. Privett, J. Youn, S. A. Hong, J. Lee, J. Han, J. H. Shin, and M. H. Schoenfish. “Antibacterial Fluorinated Silica Colloid Superhydrophobic Surfaces”, *Langmuir* 2011, 27, 9597–9601, doi: 10.1021/la201801e
- [120] P. Chauhan, A. Kumar, B. Bhushan, “Self-cleaning, stain-resistant and antibacterial superhydrophobic cotton fabric prepared by simple immersion technique”, *J. of Colloid and Interface Science* 535, 66–74, 2019
- [121] A. K. Muszanska, M. R. Nejadnik, Y. Chen, E. R. Van den Heuvel, H. J. Busscher, H. C. Van der Mei, et al., “Bacterial adhesion forces with substratum surfaces and the susceptibility of biofilms to antibiotics”, *Antimicrob Agents Chemother*, 56:4961-4, 2012
- [122] K. Ellinas, D. Kefallinou, K. Stamatakis, E. Gogolides, and A. Tserepi, “Is There a Threshold in the Antibacterial Action of Superhydrophobic Surfaces?”, *ACS Applied Materials & Interfaces* 9 (45), 39781-39789, 2017, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11402>
- [123] L. Yan, F. Zhao, S. Li, Z. Hu and Y. Zhao, “Low-toxic and safe nanomaterials by surface-chemical design, carbon nanotubes, fullerenes, metallofullerenes, and graphene”, *Nanoscale*, 3, 362–382, 2011, DOI<https://doi.org/10.1039/C0NR00647E>
- [124] H. Qian, M. Li, Z. Li, Y. Lou, L. Huang, D. Zhang, D. Xua, C Du, L. Lua, Jin, *Materials Science and Engineering C* 80 (2017) 566–577
- [125] R. G. Karunakaran, C-H. Lu, Z. Zhang, and S. Yang “Highly transparent superhydrophobic surfaces from the coassembly of nanoparticles (≤ 100 nm)”, *Langmuir* (2011), 27, 4594–4602
- [126] M. Zhang, P. Wang, H. Sun and Z. Wang “Superhydrophobic Surface with Hierarchical Architecture and Bimetallic Composition for Enhanced Antibacterial Activity”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 22108–22115, 2014, <https://doi.org/10.1021/am505490w>

-
- [127] M. S. Khalil-Abad, M. E. Yazdanshenas, “Superhydrophobic antibacterial cotton textiles, *Journal of Colloid and Interface Science* 351, 293–298, 2010, DOI: 10.1016/j.jcis.2010.07.049
- [128] P. A. Mosier-Boss “Review on SERS of Bacteria”, *Biosensors*, 7(4), 51, 2017, <https://doi.org/10.3390/bios7040051>
- [129] Chung K. K., Schumacher J. F., Sampson E. M., Burne R. A., Antonelli P. J., Brennan A. B. “Impact of Engineered Surface Microtopography on Biofilm Formation of *Staphylococcus aureus*”, *Biointerphases*, 2, 89–94, 2007
- [130] F. D. Arisoy, K. W. Kolewe, B. Homyak, I. S. Kurtz, J. D. Schiffman, and J. J. Watkins, “Bioinspired Photocatalytic Shark-Skin Surfaces with Antibacterial and Antifouling Activity via Nanoimprint Lithography”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 20055–20063, 2018
- [131] Badre C., Étude C. B., Pierre Delu, et al. “Étude de la réactivité de surface par mesure d’angle de contact: influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d’oxyde de zinc exposés Étude de la réactivité de surface par mesure d’angle de contact” *Influence de. Univ Pierre Marie Curie* 2009
- [132] W. Barthlott, M. Mail, B. Bhushan, and K. Koch, “Plant Surfaces: Structures and Functions for Biomimetic Innovations” *Nano-Micro Lett.* (2017) 9:23. DOI 10.1007/s40820-016-0125-1
- [133] K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott, “Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics”, *Progress in Materials Science* 54, 137–178, 2009
- [134] A. E. Haddrell, R. J. Thomas. “Aerobiology: Experimental Considerations, Observations, and Future Tools”, *Appl Environ Microbiol.* 83(17), 2017, <https://doi.org/10.1128/AEM.00809-17>.
- [135] M. Dybwad and G. Skogan, “Aerobiological Stabilities of Different Species of Gram-Negative Bacteria, Including Well-Known Biothreat Simulants, in Single-Cell Particles and Cell Clusters of Different Compositions”, *Appl Environ Microbiol.* 83(18): e00823-17. 2017, doi: 10.1128/AEM.00823-17
- [136] U. Manna, N. Raman, M. A. Welsh, Y. M. Zayas-Gonzalez, H. E. Blackwell, S. P. Palecek, and D. M. Lynn “Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces that

-
- Prevent Microbial Surface Fouling and Kill Non-Adherent Pathogens in Surrounding Media”, A Controlled Release Approach. *Adv Funct Mater.* 26(21): 3599–3611. 2016, doi:10.1002/adfm.201505522
- [137] J. Li, T. Kleintschek, A. Rieder, Y. Cheng, T. Baumbach, U. Obst, T. Schwartz, and P. A. Levkin “Hydrophobic liquid-infused porous polymer surfaces for antibacterial applications”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 6704–6711
- [138] Y. Fu, Y. Wang, L. Huang, S. Xiao, F. Chen, P. Fan, M. Zhong, J. Tan, and J. Yang, “Salt-responsive Killing and Release antibacterial surfaces of mixed polymer brushes”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57, 8938–8945
- [139] Kratochvil M. J., Welsh M. A., Manna U., Ortiz B.J., Blackwell H.E. and Lynn D.M. “Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces that Prevent Bacterial Surface Fouling and Inhibit Virulence Phenotypes in Surrounding Planktonic Cells”. *ACS Infect Dis.* (2016); 2(7): 509–517. doi:10.1021/acsinfecdis.6b00065
- [140] P. McCoy Colin, P. Wylie Matthew, E. Bell Steven, P. Nockemann, B. Rory A., “Biomedical devices with slippery liquid-infused porous surfaces with high resistance to bacterial infection” *Bioeng. Biotechnol. Conference Abstract: 10th World Biomaterials Congress, 2016*, doi: 10.3389/conf.FBIOE.2016.01.01557
- [141] S. Heinonen, J-P. Nikkanen, J. Laakso, M. Raulio, O. Priha, E. Levänen, “Bacterial growth on a superhydrophobic surface containing silver nanoparticles”, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 47, 2013, 012064 doi:10.1088/1757-899X/47/1/012064
- [142] D. Dutta, N. Cole, M. Willcox “Factors influencing bacterial adhesion to contact lenses”, *Mol Vis*, 18:14–21, 2012
- [143] K. Merritt, Y. H. An “Factors Influencing Bacterial Adhesion”, *Handb Bact Adhes*, 53–72, 2003, doi:10.1385/1-59259-224-4:53
- [144] H. Qian, M. Li, Z. Li, Y. Lou, L. Huang, D. Zhang, D. Xua, C. Du, L. Lua, Y. Jin, “Mussel-inspired superhydrophobic surfaces with enhanced corrosion resistance and dual-action antibacterial properties”, *Materials Science and Engineering C* 80, 566–577, 2017
- [145] A. K. Muszanska, M. R. Nejadnik, Y. Chen, E. R. Van den Heuvel, Busscher H. J., H. C. Van der Mei, et al. “Bacterial adhesion forces with substratum surfaces

-
- and the susceptibility of biofilms to antibiotics”, *Antimicrob Agents Chemother*, 56:4961-4, 2012
- [146] P. Tang, W. Zhang, Y. Wang, B. Zhang, H. Wang, C. Lin and L. Zhang, “Effect of superhydrophobic surface of titanium on *Staphyococcus aureus* adhesion”, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, Article ID 178921, 8, 2011, <https://doi.org/10.1155/2011/178921>
- [147] F. Hizal, N. Rungraeng, J. Lee, S. Jun, H. J. Busscher, H. C. Van der Mei, and C-H. Choi “Nanoengineered Superhydrophobic Surfaces of Aluminum with Extremely Low Bacterial Adhesivity”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 12118–12129, 2017
- [148] S. El-Kirat-Chatel, A. Beaussart, C. D. Boyd, G. A. O’Toole, Y. F. Dufrene, “Single-cell and single-molecule analysis deciphers the localization, adhesion, and mechanics of the biofilm adhesin LapA”, *ACS Chem. Biol.* 9, 485–494, 2014
- [149] R. Tareb, M. Bernardeau, C. Amiel, J. P. Vernoux “Usefulness of FTIR spectroscopy to distinguish rough and smooth variants of *Lactobacillus farciminis* CNCM-I-3699”, *FEMS Microbiology Letters*, (364)2, fnw298, 2017, <https://doi.org/10.1093/femsle/fnw298>
- [150] S. Hidouri, N. Messaoudi, M. Mihoub, Z. M. Baccar, & A. Landoulsi, “Development of bio-hybrid material based on *Salmonella Typhimurium* and layered double hydroxides” *African Journal of Biotechnology*, 15(28), 1520-1530, 2016
- [151] J. Schmitt and H-C. Flemming “FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis”, *International Biodeterioration & Biodegradation*. (41)1, 1-11, 1998
- [152] F. Arianpour, M. Farzaneh, R. Jafari, “Hydrophobic and ice-phobic properties of self-assembled monolayers (SAMs) coatings on AA6061”, *Progress in Organic Coatings*, 93, 41-45, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.008>.
- [153] S. Hidouri, R. Jafari, C. Fournier, C. Girard, G. Momen, “Formulation of nanohybrid coating based on essential oil and fluoroalkyl silane for antibacterial superhydrophobic surfaces”, *Applied Surface Science Advances*, (9)2022, <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100252>.

-
- [154] R. Liao, Z. Zuo, C. Guo, Y. Yuan, A. Zhuang, “Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum by continuous chemical etching and its anti-icing property”, *Applied Surface Science*, 317, Pages 701-709, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.187>.
- [155] G.-L. Song, Z. Shi, “Anodization and corrosion of magnesium (Mg) alloys. Corrosion of Magnesium Alloys”, *Metals and Surface Engineering*. 2011, 565-614
- [156] Sreekantan S., Saharudin K. A. and Wei L. C. “Formation of TiO₂ nanotubes via anodization and potential applications for photocatalysts, biomedical materials, and photoelectrochemical cell”, *Materials Science and Engineering* 21 (2011) 012002 doi:10.1088/1757-899X/21/1/012002
- [157] Zhan W., Ni H., Chen R., Song X. “Formation of nanopore arrays on stainless steel surface by anodization for visible-light photocatalytic degradation of organic pollutants”, *J. Mater. Res.*, 2012 (27)18, 2417-2424
- [158] Indira K. U. Kamachi Mudali T. Nishimura N. Rajendran. “A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications”, *J. Bio- and Tribo-Corrosion*. 1: 28, 2015, <https://doi.org/10.1007/s40735-015-0024-x>
- [159] J. Long, L. Pan, P. Fan, D. Gong, D. Jiang, H. Zhang, L. Li, and M. Zhong, “Cassie-State Stability of Metallic Superhydrophobic Surfaces with Various Micro/Nanostructures Produced by a Femtosecond Laser”, *Langmuir*, 32, 1065–1072, 2016
- [160] M. H. Kwona, H. S. Shinb, C. N. Chua, “Fabrication of a super-hydrophobic surface on metal using laserablation and electrodeposition”, *Applied Surface Science* 288 (2014) 222– 228
- [161] X. Wang, C., LI, W. Hong, C. Ma, Y. Xing, and J. Feng “Fabrication of ordered hierarchical structures on stainless steel by picosecond laser for modified wettability applications”, *Optics Express* Vol. 26, No. 15, 2018, <https://doi.org/10.1364/OE.26.018998>

-
- [162] A. A. Mazhar, S. T. Arab, E. A. Noor. “The role of chloride ions and pH in the corrosion and pitting of Al–Si alloys”, *J. Appl. Electrochem.*, 31, pp. 1131-1140, 2001
- [163] A. Limcharoen, P. Limsuwan, C. Pakpum, and K. Siangchaew, “Characterisation of C–F Polymer Film Formation on the Air-Bearing Surface Etched Sidewall of Fluorine-Based Plasma Interacting with AL₂O₃–TiC Substrate”, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 851489, pages 6-7, 2013, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/851489>
- [164] D. B. Mawhinney, J. A. Glass, and J. T. Yates “FTIR Study of the Oxidation of Porous Silicon”, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 1202-1206
- [165] A. Elaissi, K. Hadj Salah, S. Mabrouk, M. L. Khouja, R. Chemli, F. Harzallah-Skhiri, “Antibacterial activity and chemical composition of 20 Eucalyptus species essential oils”, *Food Chemistry*, 129(4), 1427-1434, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.100>.
- [166] I. Almas, E. Innocent, F. Machumi, W. Kisinza, “Chemical composition of essential oils from Eucalyptus globulus and Eucalyptus maculata grown in Tanzania”, *Scientific African*, 12, e00758, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00758>.
- [167] S. A. Ordoudi, M. Papapostolou, S. Kokkini, and M. Z. Tsimidou, “Diagnostic Potential of FT-IR Fingerprinting in Botanical Origin Evaluation of *Laurus nobilis* L. Essential Oil is Supported by GC-FID-MS Data”, *Molecules*. Feb; 25(3): 583. 2020, doi: 10.3390/molecules25030583
- [168] M. Baranska, H. Schulz, A. Walter, Rösch P., Quilitzsch R., Lösing G., Popp J. “Investigation of eucalyptus essential oil by using vibrational spectroscopy methods”, *Vibrational Spectroscopy*, 42(2); 341-345, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.08.004>.
- [169] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W.G. Fateley, J. G. Grasselli, “The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules”, Academic Press Inc., San Diego, 1991

-
- [170] J. Coates, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach” Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers (Ed.) Copyright Ó John Wiley & Sons Ltd
- [171] P. L. Menezes, L. Kishore, S. V. Kailas, “Influence of surface texture and roughness parameters on friction and transfer layer formation during sliding of aluminium pin on steel plate”, *Wear*. 267(9):1534-1549. 2009
- [172] Y. C. Jung, B. Bhushan, “Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces”, *Scripta Materialia*. 57(12):1057-1060, 2007
- [173] V. R. S., Edachery S. V., Kailas, “Influence of surface texture directionality and roughness on wettability, sliding angle, contact angle hysteresis, and lubricant entrapment capability”, *Tribology International*. 158:106932, 2021
- [174] J. Zhao, S. Chen “Following or Against Topographic Wettability Gradient: Movements of Droplets on a Micropatterned Surface”, *Langmuir*. 33(21):5328-5335, 2017
- [175] R-E. Avrămescu, M. V. Ghica, C. Dinu-Pîrvu, R. Prisada, L. Popa, “Superhydrophobic Natural and Artificial Surfaces -A Structural Approach”, *Materials*. 11(5):866, 2018
- [176] G. B. Hwang, K. Page, A. Patir, S. P. Nair, E. Allan, I. P. Parkin “The Anti-Biofouling Properties of Superhydrophobic Surfaces are Short-Lived” *ACS Nano*. 12(6):6050-6058, 2018
- [177] M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, “Correlation between free energy and surface constitution”, *Science*, 255, 1230–1232, 1991
- [178] M. Morra, E. Occhiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey, D. Johnson, “The aging of oxygen plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces”, *J. Colloid Interface Sci.*, 137, 11–24, 1990
- [179] D. C. Duffy, J. C. M. Olivier, J. A. Schueller, G. M. Whitesides, “Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)”, *Anal. Chem.* 70, 4974–4984, 1998

-
- [180] D. C. Duffy, J. M. Schueller, S. T. Brittain, G. M. Whitesides, “Rapid prototyping of microfluidic switches in poly(dimethylsiloxane) and their actuation by electro-osmotic flow”, *J. Micromech. Microeng.* 1999, 9, 211–217.
- [181] K.-S. Koh, J. Chin, J. Chia, C.-L. Chiang, “Quantitative Studies on PDMS-PDMS Interface Bonding with Piranha Solution and its Swelling Effect”, *Micromachines* 2012, 3, 427-441. <https://doi.org/10.3390/mi3020427>
- [182] X. Q. Brown, K. Ookawa, J. Y. Wong, “Evaluation of polydimethylsiloxane scaffolds with physiologically relevant elastic moduli: Interplay of substrate mechanics and surface chemistry effects on vascular smooth muscle cell response”, *Biomaterials* 26, 3123–3129, 2005
- [183] A. Sharfeddin, A. A. Volinsky, G. Mohan, N. D. Gallant, “Comparison of the macroscale and microscale tests for measuring elastic properties of polydimethylsiloxane”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 2015
- [184] G.-M. Kim, S.-J. Lee, C.-L. Kim, “Assessment of the Physical, Mechanical, and Tribological Properties of PDMS Thin Films Based on Different Curing Conditions”, *Materials* 2021, 14, 4489. <https://doi.org/10.3390/ma14164489>
- [185] S. J. Clarson, J. A. Semlyen “*Siloxane Polymers* Prentice-Hall”, Englewood Cliffs, NJ, 1993
- [186] Dow Corning Co. “Product data sheet for silicone encapsulants”, www.dowcorning.com, 2005
- [187] J. C. McDonald, G. W. Whitesides “Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices”, *Acc. Chem. Res.*, 35, pp. 491-499, 2002
- [188] K.-S. Koh, J. Chin, J. Chia, C.-L. Chiang, “Quantitative Studies on PDMS-PDMS Interface Bonding with Piranha Solution and its Swelling Effect”, *Micromachines* 3, 427-441, 2012, <https://doi.org/10.3390/mi3020427>
- [189] Y. Kwak, Y. Kang, W. Park, E. Jo and J. Kim “Fabrication of fine-pored polydimethylsiloxane using an isopropyl alcohol and water mixture for adjustable mechanical, optical, and thermal properties”, *RSC Adv.*, 2021, 11, 18061. DOI: 10.1039/D1RA02466C

-
- [190] D. J. Buckley, M. Berger, D. Poller, “The swelling of polymer systems in solvents. I. Method for obtaining complete swelling-time curves”, *J. Polym. Sci.* 1962, 56, 163–174.
- [191] B. K. Gale, M. A. Eddings, S. O. Sundberg, A. Hatch, J. Kim, T. Ho, “Low-Cost MEMS Technologies, Editor(s): Yogesh B. Gianchandani, Osamu Tabata, Hans Zappe, “Comprehensive Microsystems”, Elsevier, Pages 341-378, 2008, <https://doi.org/10.1016/B978-044452190-3.00011-2>.
- [192] L. Yang, X. Hao, C. Wang, et al. “Rapid and low-cost replication of complex microfluidic structures with PDMS double casting technology”, *Microsyst Technol* 20, 1933–1940, 2014, <https://doi.org/10.1007/s00542-013-2004-8>
- [193] J. N. Lee, C. Park, G. M. Whitesides, “Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Anal. Chem.* 75, 6544–6554. 2003
- [194] M. K. Chaudhury, G.M. Whitesides, “Direct measurement of interfacial interaction between semispherical lenses and flat sheets of poly(dimethylsiloxane) and their chemical derivatives”, *Langmuir*, 7, 1013–1025, 1991
- [195] B. J. Privett, J. Youn, S. A. Hong, J. Lee, J. Han, J. H. Shin, Schoenfish M. H. “Antibacterial fluorinated silica colloid superhydrophobic surfaces”. *Langmuir*. 27(15):9597-960, 2011
- [196] S. Chouhan, K. Sharma, S. Guleria, “Antimicrobial Activity of Some Essential Oils, Present Status and Future Perspectives”, *Medicines*. 4(3):58, 2017
- [197] E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos and S. R. Whites, “In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene”, *Journal of microencapsulation*, 265-2038 print/ISSN 1464-5246. DOI:10.1080/0265204031000154160