



**Les journées de
l'interdisciplinarité**

Revêtements à base cuivre par projection plasma – Application à la décontamination des surfaces

Copper-based coatings by plasma spraying – Application to the decontamination of surfaces

Laurène YOUSSEF

IRCER

laurene.youssef@unilim.fr

Audrey PROROT

E2Lim

audrey.prorot@unilim.fr

Alain DENOIRJEAN

IRCER

alain.denoirjean@unilim.fr

Camélia PROPESCU

IRCER

camelia.popescu@unilim.fr

Laure SANDOVAL

SANODEV

laure.sandoval@sanodev.com

Fanny MEYTRAUD

SANODEV

fanny.meytraud@sanodev.com

URL : <https://www.unilim.fr/journees-interdisciplinarite/630>

DOI : 10.25965/lji.630

Licence : CC BY-NC-ND 4.0 International

Résumé : Suite à la pandémie de la Covid-19, un effort considérable est actuellement déployé, tant dans la recherche académique que dans le secteur industriel, pour élaborer des revêtements capables de protéger les surfaces contre les microorganismes et ainsi limiter leur temps de résidence, leur développement et par suite leur transmission. Dans le cadre d'une collaboration interdisciplinaire IRCER, E2Lim et Sanodev, ce travail s'intéresse à la fonctionnalisation d'une surface par le biais d'un revêtement biocide non toxique et photocatalytique capable d'inhiber la croissance des microorganismes. Dans ce but, les potentielles propriétés bactéricides vis-à-vis de *Escherichia coli* de différents revêtements élaborés par projection plasma (photocatalytiques et non photocatalytiques) ont été évaluées.

Mots clés : dépôts de cuivre, projection plasma, surfaces antimicrobiennes, photocatalyse, lumière pulsée

Abstract: Due to the Covid 19 pandemic, an extensive effort is currently staged in both academic and industrial sectors in order to develop cost-effective coatings against microorganisms, thus limiting their growth and transmission. As part of an interdisciplinary collaboration IRCER, E2Lim and Sanodev, this work focuses on the possibility of functionalizing a surface with non-toxic biocidal and photocatalytic materials capable of inhibiting the growth of microorganisms. For this purpose, the potential bactericidal properties against *Escherichia coli* of different coatings produced by plasma spraying (photocatalytic and non-photocatalytic) were evaluated.

Keywords: copper coatings, plasma spraying, antimicrobial surfaces, photocatalysis, pulsed light

Introduction

De nombreux travaux de recherche se focalisent sur la conception de matériaux ou de traitements de surface innovants, afin de prévenir ou, tout du moins, de limiter l'adhésion de virus ou de bactéries [1-2]. Les métaux et les alliages métalliques ont été démontrés comme candidats prometteurs pour le développement de surfaces antibactériennes [3]. Le cuivre, dont les propriétés antimicrobiennes sont aujourd'hui reconnues, apparaît comme un métal tout à fait intéressant en termes de performances et d'intégration dans des systèmes divers, en tenant toujours compte de sa toxicité et de son impact environnemental [4]. La « photocatalyse » est un mécanisme de dégradation d'un composé à la surface d'un semiconducteur photosensible activé, par le biais de réactions d'oxydo-réduction surfaciques. La vitesse de ces réactions chimiques, thermodynamiquement possibles, augmente sans intervention du photocatalyseur dans l'équation bilan de la réaction sous l'action de la lumière. Les premières mentions de la photocatalyse datent de 1911 avec le chercheur allemand Alexander Eibner qui a observé la décoloration d'une solution foncée d'un colorant à la surface de l'oxyde de zinc (ZnO) [5]. De plus, dans le milieu des années 90, au Japon, le secteur de la construction s'est intéressé à l'utilisation potentielle des matériaux photocatalytiques pour l'aspect esthétique (brillance et blanchiment), les propriétés de dépollution (traitements de l'eau), les propriétés antibuée et autonettoyante comme le verre Pilkington™. Ce n'est que quatre ans plus tard que l'Europe a initié ce type de recherche. Plusieurs semiconducteurs comme le Fe₂O₃, le WO₃, le SnO₂, le ZnO et le TiO₂ sont des candidats photocatalytiques potentiels pour des utilisations dans le domaine des senseurs, de l'énergie ou de la purification de l'air ou de l'eau [6-9]. Dans le cadre de cette étude, le photocatalyseur employé est le dioxyde de titane (TiO₂) en raison de sa disponibilité, de son faible coût, de son inertie chimique et biologique et de sa photo-stabilité dans l'air et dans l'eau [10]. De très nombreux travaux de recherche sont consacrés à l'amélioration des performances du dioxyde de titane, en visant soit une amélioration de ses propriétés de porosité et d'adsorption, soit l'augmentation de son efficacité sous lumière visible [11]. L'intérêt de la photocatalyse réside dans son caractère hétérogène, basé sur un matériau réutilisable et non pas une molécule ou un complexe métallique de transition comme en catalyse homogène [12]. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'intérêt d'associer les propriétés antimicrobiennes d'un revêtement de cuivre à l'activité photocatalytique du TiO₂. Dans ce but, des dépôts de cuivre sur acier inoxydables ont été élaborés par une technique en voie sèche : la projection plasma, avec et sans TiO₂. Une telle approche permet de s'affranchir du Cu massif toxique et des problèmes de filtration des catalyseurs en poudre. Les propriétés antibactériennes des revêtements ont ensuite été évaluées avec et sans exposition à la lumière pulsée, en présence d'une souche de référence, *Escherichia coli*.

1. Matériels et méthodes

Dans un premier temps, la surface d'un disque en acier inoxydable de type 316L d'un diamètre d'environ 2 cm est revêtue d'un dépôt de cuivre par projection plasma de poudre à pression atmosphérique. Dans une deuxième approche, et afin d'étudier l'effet de l'addition d'un matériau photocatalytique sur les performances antibactériennes du matériau, du TiO₂ préparé en suspension est co-projeté avec la poudre de cuivre, au cours du procédé.

1.1. Élaboration des dépôts : la projection plasma en quelques mots

Les dépôts sont élaborés par une sous-classe de projection thermique : le plasma. En effet, la projection thermique fait partie des procédés industriels de traitements de surface par voie sèche. Plusieurs types de projection thermique sont distingués comme l'arc-fil, la flamme, la suspension et le plasma. Ce dernier est utilisé pour l'élaboration des dépôts antibactériens étudiés dans ce travail. Un jet plasma haute vitesse et haute température (10000 °C-12000 °C) est généré entre deux électrodes par arc électrique. Un gaz ou un mélange de gaz porteurs (dans ce cas un mélange binaire argon/hydrogène) injecté véhicule ensuite les particules précurseurs du revêtement qui fondent à haute température et se déposent en 'lamelles' à la surface d'un substrat plus froid. L'originalité de la procédure de dépôt dans ce travail est la combinaison de la projection plasma de poudre (Cu) et de suspension (TiO₂). Le montage expérimental est présenté dans la **Figure 1**.

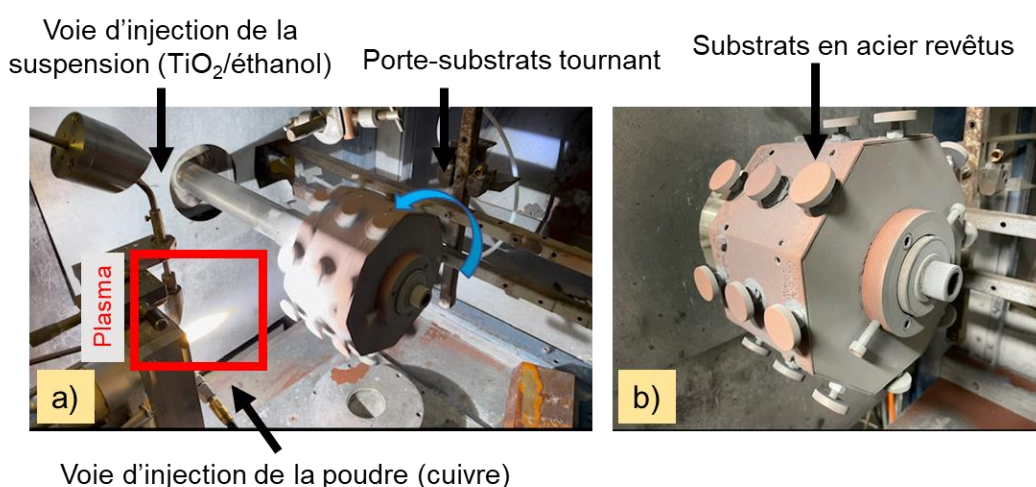


Figure 1 : Photos du montage expérimental de la projection plasma de poudre/suspension au Hall Techno de l'IRCER a) buse avec plasma et b) porte-substrats tournant.

Afin d'étudier l'éventuel bénéfice de la photocatalyse dans l'amélioration des performances bactéricides des revêtements en cuivre, trois supports ont été testés : les disques en acier inoxydable (témoin négatif), les disques de cuivre massif (Cu) et les disques de TiO₂ co-projeté avec le cuivre (Cu/TiO₂). Dans ce dernier cas, le TiO₂ est préparé dans une suspension d'éthanol. En effet, la taille nanométrique des particules de TiO₂ implique des débits énormes de gaz porteur pour projeter la poudre. De ce fait, il a été préparé en suspension dans un solvant facile à évaporer (l'éthanol) et pouvant facilement brûler. Le choix des substrats en acier inoxydable est crucial afin d'éviter des déformations ou fusions éventuelles à haute température et toute corrosion de contact avec les solutions des tests antibactériens.

1.2. Exposition à la lumière pulsée

Les différents dépôts ont été placés sous lumière pulsée afin de photo-sensibiliser le TiO₂. Le système d'exposition est la LP Box (Sanodev). Il est préprogrammé sur une tension de 4000V à la fréquence de 3 flashes par seconde. Trois modes sont directement accessibles au niveau du tableau de bord de la machine : le mode normal, silencieux et performant. Lorsque l'échantillon à décontaminer est placé au centre, sous la lampe de la LP box, la fluence reçue par flash est de 37 mJ.cm⁻². Avec le mode utilisé dans

cette étude, la dose de traitement appliquée à chaque échantillon est de $1,85 \text{ J.cm}^{-2}$. Les différentes conditions de traitement testées dans ce travail sont synthétisées dans le **Tableau 1**.




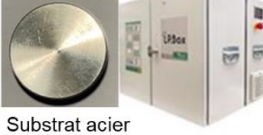
	LP Box (Sanodev)		LP Box (Sanodev)
 Cu/TiO ₂	 Cu/TiO ₂	 Cu/TiO ₂	 Substrat acier inoxydable
Disque Cu/TiO ₂ non soumis à la lumière pulsée (Ø LP)	Disque Cu/TiO ₂ soumis à la lumière pulsée (+ LP)	Disque Cu massif non soumis à la lumière pulsée (Ø LP)	Disque acier inoxydable soumis à la lumière pulsée (+ LP)

Tableau 1 : Récapitulatif des différentes conditions testées avec photos des échantillons.

1.3. Protocole d'analyses microbiologiques

Les propriétés antibactériennes des différents dépôts, avec et sans exposition à la lumière pulsée, ont été évaluées sur une suspension d'*Escherichia coli* (souche CIP 52.172), suivant la norme ISO 22196 :2011.

La souche est cultivée à partir d'une colonie mise en culture dans un milieu « Tryptic Soya Broth » (TSB, 3 % m/v ; Merck KGaA Laboratoire). La pré-culture est ensuite incubée pendant 17 à 18 heures à 37°C sous une agitation à 120 rpm. Les bactéries sont prélevées en phase stationnaire de croissance. A partir de cette pré-culture, les propriétés antimicrobiennes des différentes conditions sont évaluées par techniques culturales selon le protocole décrit sur la **Figure 2**. Les dénombrements sur gélose sont réalisés en duplicata et chaque essai est répété trois fois afin de valider la reproductibilité des essais.

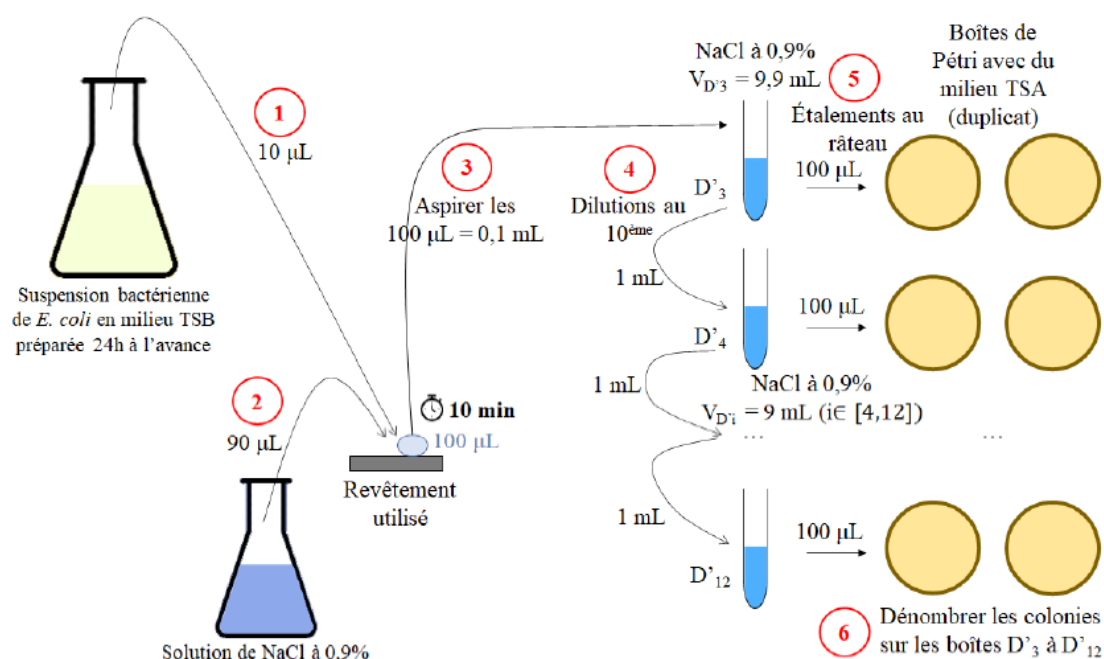


Figure 2 : Protocole du test d'évaluation des propriétés antibactériennes des différents substrats, réalisé à E2Lim.

2. Résultats et discussion

2.1. Caractérisations physico-chimiques des dépôts

Le TiO_2 est un matériau photocatalytique qui possède trois phases cristallines : l'anatase, le brookite et la rutile. Jusqu'à présent, l'activité photocatalytique de la brookite n'est pas systématiquement définie dans la littérature. Cependant, la rutile et l'anatase sont deux phases du TiO_2 qui ont présenté des propriétés photocatalytiques intéressantes. L'anatase est une phase métastable qui se transforme en rutile stable à haute température, souvent supérieure à 600 °C [13]. Suite à une meilleure mobilité des paires électrons-trous ainsi qu'une densité surfacique de groupements hydroxyles (OH^-) élevée, l'anatase TiO_2 est considérée comme le polymorphe le plus actif en photocatalyse [14-15]. En revanche, le TiO_2 Evonik Degussa P25 industriel, qui est un mélange d'une majorité d'anatase et d'un plus faible pourcentage de rutile, est le composé qui a présenté les meilleures performances photocatalytiques comparées à celles des phases pures [16]. Pour cette raison, cette poudre constitue la référence à laquelle sont comparées les activités des matériaux photocatalytiquement actifs.

Dans un procédé de dépôt comme la projection plasma où les températures sont excessivement élevées, la conservation de la phase anatase s'avère très difficile. Cette phase métastable tend à se transformer en rutile. La **Figure 3** est un diffractogramme des Rayons X des revêtements Cu/TiO_2 .

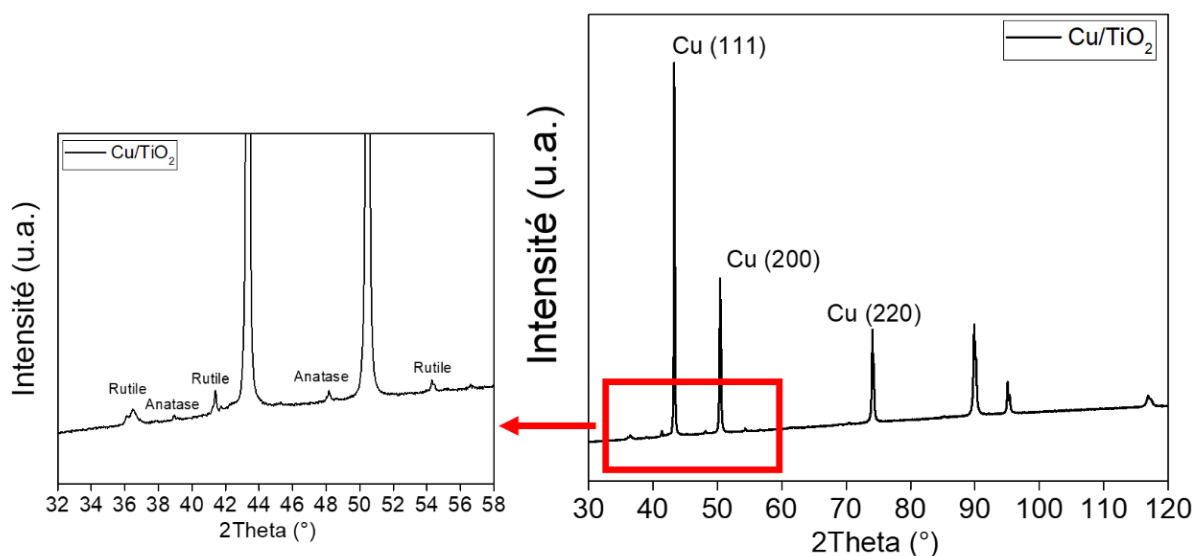


Figure 3 : Diffractogramme Rayons X des revêtements Cu/TiO_2 préparés à l'IRCER.

La diffraction des rayons X est une technique qui permet de mettre en évidence les phases présentes. Chaque pic est caractéristique d'une orientation dans une phase. Les pics du cuivre sont les plus intenses puisqu'il s'agit de la matrice métallique majoritaire. Les intensités des pics de TiO_2 sont nettement plus faibles puisqu'il s'agit d'un additif à la matrice. Il est remarquable que, malgré les températures élevées,

un certain pourcentage d'anatase est conservé. Cependant, la quantité de rutile reste légèrement plus importante. L'effet de la coexistence de ces deux phases est à prendre en considération. Afin de mieux visualiser les revêtements, la **Figure 4** est un cliché de microscopie électronique à balayage d'un dépôt élaboré par projection plasma.

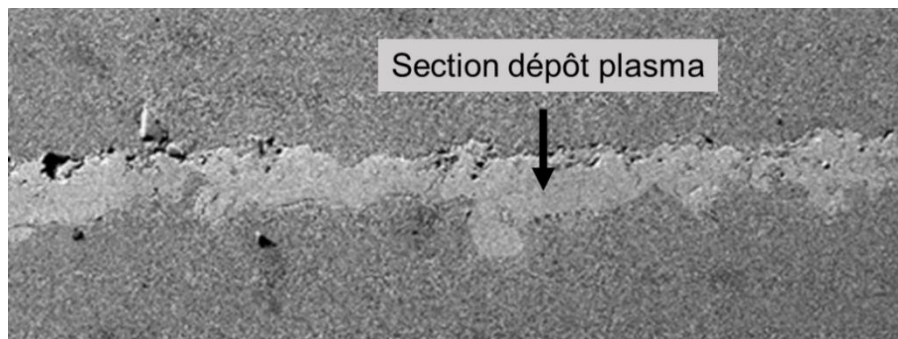


Figure 4 : Section de microscopie électronique à balayage des revêtements faits à l'IRCER.

Les dépôts de projection plasma font environ 150-200 μm d'épaisseur sachant qu'un minimum de 80 μm est requis pour combler l'état de surface du substrat et avoir une surface continue. Il faudrait déposer un peu plus que le minimum afin de tenir compte des pertes éventuelles par érosion du revêtement au cours des analyses.

2.2. Comparaison des propriétés antibactériennes des dépôts Cu /TiO₂ et du cuivre massif

Les propriétés antibactériennes des dépôts Cu/TiO₂ ont été évaluées et comparées à celles du cuivre massif. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 5**.

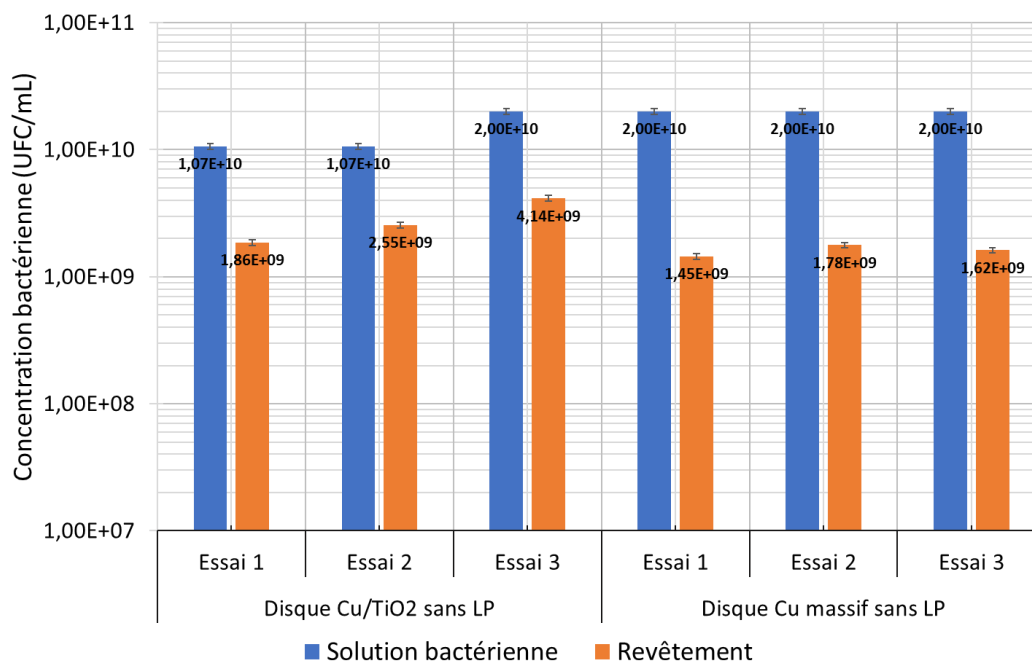


Figure 5 : Comparaison des propriétés antibactériennes des disques Cu/TiO₂ et cuivre massif.

Les résultats obtenus montrent que le cuivre massif et les dépôts de Cu/TiO₂ présentent tous les deux des propriétés antibactériennes. Toutefois, il est intéressant de noter que dans le cas des dépôts Cu/TiO₂, ces effets sont moins importants. Il est probable que les propriétés de surface des dépôts de Cu/TiO₂, telles que la rugosité, l'épaisseur ou le niveau d'oxydation du cuivre induisent de telles observations. Toutefois, d'autres investigations sont nécessaires pour étayer ces hypothèses. Un autre point à mentionner tourne autour des écart-types faibles observés dans ces tests. Ceci implique une reproductibilité élevée des tests effectués.

2.3. Caractérisation des effets antibactériens après activation des dépôts par lumière pulsée

Les mêmes substrats (Cu/TiO₂ et cuivre massif) ont été exposés à la lumière pulsée après le dépôt de la suspension bactérienne afin de mettre en évidence d'éventuelles propriétés photocatalytiques couplées aux performances bactéricides initiales du cuivre. Les résultats sont présentés sur la **Figure 6**.

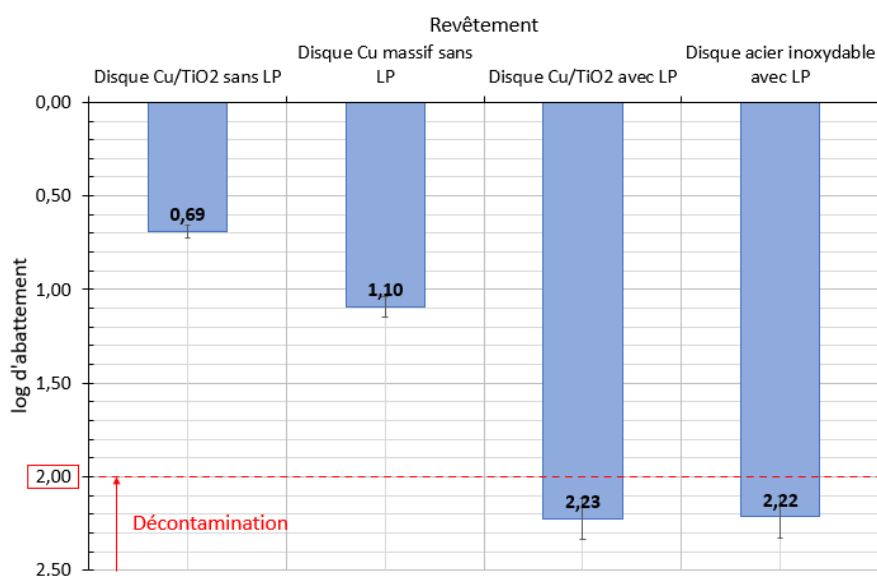


Figure 6 : Comparaison des propriétés antibactériennes des différents substrats (cuivre massif, Cu/TiO₂ et acier inoxydable) avec et sans exposition à la lumière pulsée.

Les résultats obtenus montrent des effets bactéricides largement supérieurs lorsque les dépôts sont exposés à la lumière pulsée puisque le log d'abattement augmente de 0,69 à 2,23 après exposition. Toutefois, les résultats obtenus avec le témoin (acier inoxydable) montrent des taux d'abattement équivalents. L'augmentation du taux d'abattement ne peut donc être attribuée qu'aux propriétés bactéricides de la lumière pulsée seule et ne permet pas de mettre en évidence des effets photocatalytiques ajoutés aux effets bactéricides initialement présents. La reproductibilité des tests est cependant, encore une fois, remarquable.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était de caractériser les propriétés antibactériennes d'un dépôt de cuivre, après l'ajout du TiO₂ photocatalytique, avant et après activation à la lumière pulsée, dans le cadre du développement de revêtements de surface bactéricides. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence des effets bactéricides des dépôts élaborés en raison de la présence de cuivre dont les propriétés antimicrobiennes sont connues. Cependant, à ce stade, aucun effet photocatalytique bactéricide n'a pu être mis en évidence. Une perspective intéressante à ce travail serait d'optimiser le protocole d'exposition à la lumière pulsée, car un effet d'« écrantage » du substrat par la suspension bactérienne est probable. Une optimisation des techniques de dépôt du substrat Cu/TiO₂ pourrait également être envisagée afin de doper le cuivre en conditions contrôlées. En complément, le pourcentage anatase/rutile dans le revêtement reste à approfondir. Un dernier point concerne la granulométrie de la poudre de TiO₂ ajoutée. En effet, les poudres utilisées dans cette étude font quelques centaines de nanomètres mais il existe des poudres plus fines qui pourraient induire des surfaces spécifiques plus importantes et augmenter ainsi l'effet photocatalytique dans le revêtement.

Remerciements

Ce travail a été financé par la Région Nouvelle-Aquitaine dans le cadre du projet Revêtement mEtalLIque contre la contAmiNaTion des surfaces plastiques (RELIANT). Nous tenons également à remercier M. Simon Goutier, enseignant-chercheur à la Faculté des Sciences et Technologies de Limoges et l'IRCER, pour les échanges précieux, ses connaissances en projection plasma et son accompagnement au cours de l'élaboration des dépôts. Nous remercions aussi M. Geoffroy Rivaud, ingénieur d'études à l'IRCER, pour son appui technique tout au long des procédés de dépôt. Et enfin, nous adressons nos remerciements aux élèves ingénieurs de l'ENSIL-ENSCI, Thomas Laurens et Arnould Delbos, pour la réalisation des tests antibactériens et le résumé des résultats de ce stage.

Références

- [1] M.A.Arenas, A.Conde, I.García, J.J.de Damborenea, *Ceramics International* **48**, pp. 21835-21843 (2022).
- [2] S. Durdu, A. Arslanturk, S.L. Aktug, K. Korkmaz, S. Aktas, F. Unal, E. Yalcin, K. Cavusoglu, *Journal of Materials Science* **46**, pp. 1-16 (2022).
- [3] E. Zhang, X. Zhao, J. Hu, R. Wang, S. Fu, G. Qin, *Bioactive Materials* **6**, pp. 2569-2612 (2021).
- [4] P.D. Rakowska, M. Tiddia, N. Faruqui, C. Bankier, Y. Pei, A.J. Pollard, J. Zhang, I.S. Gilmore, *Communications Materials* **2**, pp. 53-72 (2021).
- [5] A. Eibner, *Chemiker Zeitung* **35**, pp. 753-755 (1911).
- [6] X. Sun, C. Wang, D. Su, G. Wang, Y. Zhong, *Advanced Materials Technologies* **5**, pp. 1900993 (2020).
- [7] S. Bai, C. Gao, J. Low, Y. Xiong, *NanoResearch* **12**, pp. 2031-2054 (2019).

- [8] H. Ren, P. Koshy, W-F. Chen, S. Qi, C.C. Sorrell, *Journal of Hazardous Materials* **325**, pp. 340-366 (2017).
- [9] M. Zhou, 'Novel photocatalytic TiO₂-based porous membranes prepared by PECVD for organic pollutant degradation in water', *Thèse de l'Université de Montpellier* (2015).
- [10] S. Banerjee, J. Gopal, P. Muraleedharan, A.K. Tyagi, B. Raj, *Current Science* **90**, pp. 1378-1383 (2006).
- [11] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **25**, pp. 1-29 (2015).
- [12] M. Kacem, 'Inactivation bactérienne par photocatalyse hétérogène : Application à Escherichia Coli', *Thèse de l'Université de Perpignan Via Domitia* (2015).
- [13] V. Etacheri, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, *Advanced Functional Materials* **21**, pp. 3744-3752 (2011).
- [14] A.L. Linsebigler, L. Guangquan, J.T. Yates, *Chemical Reviews* **95**, pp. 735-758 (1995).
- [15] M. Muruganandham, M. Swaminathan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **81**, pp. 439-457 (2004).
- [16] G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J.M. Laine, *Applied Catalysis B : Environmental* **47**, pp. 73-84 (2004).