



HAL
open science

Biofonctionnalisation de structures fibreuses en PET avec des molécules d'origine biologique

Ahmed Kerkeni

► **To cite this version:**

Ahmed Kerkeni. Biofonctionnalisation de structures fibreuses en PET avec des molécules d'origine biologique. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2010. Français. NNT : 2010VALE0015 . tel-03004272

HAL Id: tel-03004272

<https://uphf.hal.science/tel-03004272v1>

Submitted on 13 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre: 10/15

THÈSE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE VALENCIENNES
ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

DISCIPLINE : Sciences des matériaux

Par

Ahmed KERKENI

**Biofonctionnalisation de structures fibreuses en PET avec des molécules
d'origine biologique**

Soutenue publiquement le 27 Avril 2010 devant la Commission d'Examen :

Prof. **L. TIGHZERT**, Ecole Supérieure d'Ingénieurs en Emballage et Conditionnement - Reims
Prof. **A. PERICHAUD**, Université Aix-Marseille II
Dr. **F. FAYALA (HDR)**, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (Tunisie)
Dr. **N-E. CHIHIB**, Université des Sciences et Technologies de Lille 1
Prof. **A. PERWUELZ**, Ecole Nationale des Arts et Industries Textiles - Roubaix
Dr. **N. BEHARY-MASSIKA**, Ecole Nationale des Arts et Industries Textiles - Roubaix

Présidente du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

A mes parents

N° d'ordre: 10/15

THÈSE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE VALENCIENNES
ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

DISCIPLINE : Sciences des matériaux

Par

Ahmed KERKENI

**Biofonctionnalisation de structures fibreuses en PET avec des molécules
d'origine biologique**

Soutenue publiquement le 27 Avril 2010 devant la Commission d'Examen :

Prof. **L. TIGHZERT**, Ecole Supérieure d'Ingénieurs en Emballage et Conditionnement - Reims
Prof. **A. PERICHAUD**, Université Aix-Marseille II
Dr. **F. FAYALA (HDR)**, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (Tunisie)
Dr. **N-E. CHIHIB**, Université des Sciences et Technologies de Lille 1
Prof. **A. PERWUELZ**, Ecole Nationale des Arts et Industries Textiles - Roubaix
Dr. **N. BEHARY-MASSIKA**, Ecole Nationale des Arts et Industries Textiles - Roubaix

Présidente du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

A mes parents

REMERCIEMENTS

Les travaux qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de Génie et matériaux textiles (GEMTEX) de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT), sous la direction du Professeur Anne PERWUELZ et du Docteur Nimeshwaree BEHARY-MASSIKA, à qui j'exprime ma très vive gratitude pour leur disponibilité, leur soutien et la confiance qu'ils m'ont accordé durant la réalisation de cette étude.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Eric DEVAUX le directeur du GEMTEX, de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ma thèse au sein de son laboratoire.

Dans le cadre du projet ARCIR, ce travail a été réalisé avec la collaboration du laboratoire de Procédés Biologiques, Génie Enzymatique et Microbien (ProBioGEM) de l'USTL-Polytech'Lille. Je tiens donc à remercier le professeur Pascal DHULSTER de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Mes remerciements les plus sincères s'adressent aussi au docteur Nour-Eddine CHIHIB de m'avoir accompagné et initié aux techniques de microbiologie tout au long de cette collaboration.

Durant cette thèse, il m'a été donné l'opportunité d'effectuer un séjour de recherche à l'Indian Institute of Technology de Delhi dans le cadre du programme ASIA-link. Je remercie vivement le Conseil Régional Nord-Pas de Calais, le Professeur Xiany ZENG de l'ENSAIT et le docteur Deepti GUPTA de l'IIT-Delhi, Sans eux, cette opportunité n'aurait jamais été possible.

Je tiens également à remercier le Professeur Alain PERICHAUD de l'Université Aix-Marseille II et le Docteur Faten FAYALA, maître assistante à l'ENIM-Université de Monastir (Tunisie) pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie aussi le Professeur Lan TIGHZERT pour sa participation à ce jury.

Je remercie plus particulièrement le Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique de la Tunisie, qui a financé cette thèse.

J'exprime mes remerciements aux ingénieurs d'études, techniciens, et agents de l'ENSAIT et du GEMTEX, plus particulièrement à Christian CATEL pour sa disponibilité et son aide précieuse. Je remercie également François DASSONVILLE.

Mes pensées vont également au Professeur Jean Paul CORNARD et à Monsieur Marc MARTEL du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge & Raman (LASIR) de l'USTL, pour les mesures de spectrofluorométrie et d'HPLC.

Je remercie également les nombreux stagiaires : Salem BEN YAHMED, Chiraz AMMAR, Raphaël LOVAL, Jianhua RAN, Geoffrey VANACKER, Alexandre WACHE, Peter CROWLEY, Mawan ABDALLAH pour leur aide et leur sérieux dans leur travail de stage.

Et je finis en remerciant mes parents et mes proches (Anis, Aida, Hichem et Hiba) pour leur soutien et leurs encouragements.

Ahmed KERKENI 

SOMMAIRE

GLOSSAIRE	1
INTRODUCTION GENERALE.....	3
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I. BIOCONTAMINATION, BIOADHESION ET INTERACTIONS BACTERIES/TEXTILE	7
I.1. Les bactéries et leurs propriétés	7
I.1.1. Structure des bactéries.....	7
I.1.2. Propriétés de surface des bactéries.....	9
I.1.3. Quelques exemples de bactéries pathogènes	9
I.2. L'adhésion bactéries/supports et formation des biofilms.....	10
I.2.1. les étapes de formation d'un biofilm bactérien	10
I.2.2. Les facteurs influençant la bioadhésion et la formation de biofilm	12
I.3. Interaction bactéries/textile	15
I.4. Conclusion.....	16
II. LES TEXTILES BIOFONCTIONNELS ET ANTIBACTERIENS	17
II.1. Introduction.....	17
II.2. Les modes d'action des traitements antibactériens.....	18
II.2.1. Mode d'action des textiles antibactériens	18
II.2.2. Modes d'action des agents antibactériens.....	19
II.3. Les agents antibactériens utilisés pour la fonctionnalisation des textiles	21
II.3.1. Les métaux et leurs sels	21
II.3.2. Le Triclosan	21
II.3.3. Les ammoniums quaternaires	22
II.3.4. Les N-Halamine	22
II.3.5. Le chlorure de poly (hexaméthylène-biguanide) (PHMB)	23
II.3.6. Les molécules d'origine biologique.....	23
III. LES METHODES DE FONCTIONNALISATIONS	24
III.1 Application des actifs	24
III.1.1. Par foulardage:.....	24
III.1.2. Par diffusion :	25
III.1.3. Par fusion.....	26
III.1.4. Par microencapsulation.....	26
III.1.5. Par greffage	27
III.2. Activation de surface	28
III.2.1. Modification de surface par voie chimique	28
III.2.2. Modification de surface par traitement plasma	29
III.2.3. Modification de surface par radiation UV.....	30
IV. FONCTIONNALISATION DES TEXTILES AVEC DES BIOMOLECULES	33
IV.1. LA CURCUMINE.....	35
IV.1.1. Propriétés physico-chimiques de la curcumine	35
IV.1.2. Propriétés biologiques et médicinales de la curcumine.....	42
IV.2. LA NISINE	45
IV.2.1. Propriétés physico-chimique de la nisine :	45
IV.2.2. Activité antibactérienne de la nisine :	46
IV.2.3. Adsorption de la nisine aux surfaces polymères	47
IV.3. L'ALGINATE	49
IV.3.1. Propriétés chimiques de l'alginate	50
IV.3.2. Gélification ionique de d'alginate	53
IV.3.3. Les hydrogels d'alginate	54
IV.3.4. Propriétés de diffusion des hydrogels d'alginate :	55
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	56

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES	70
I. LES MATERIAUX ET PRODUITS CHIMIQUES UTILISES	71
II. LES METHODES DE FONCTIONNALISATION	72
II.1. Méthodes d'activation de surface.....	72
II.1.1. Traitement Plasma atmosphérique.....	72
II.1.2. Traitement par lampe UV-Excimère :	73
II.2. Méthodes d'application des actifs	74
II.2.1. Teinture du PET avec la curcumine	74
II.2.2. Application de l'alginate/nisine par foulardage	74
III. LES METHODES DE CARACTERISATIONS.....	75
III.1. Méthodes de caractérisations des solutions.....	75
III.1.1. Spectrophotomètre UV-visible	75
III.1.2. Mesure de la tension superficielle d'un liquide	76
III.1.3. Analyse par Chromatographie liquide haute performance (HPLC)	77
III.2. Méthodes de caractérisation physico-chimiques.....	78
III.2.1 Mesures des propriétés colorimétrique	78
III.2.2. Mesures par spectroscopie de fluorescence	79
III.2.3. Mesures de l'angle de contact et du pouvoir capillaire des échantillons textile	81
III.2.4. Mesures du potentiel Zêta des échantillons textile	84
III.2.5. Analyses par microscopie à Force Atomique (AFM).....	86
III.2.6. Analyses par Spectroscopie de Photoélectrons X (X.P.S.).....	89
III.2.7. Essais de durabilité, de relargage et d'absorption d'eau et d'humidité relative	91
III. 3. Les méthodes de caractérisations biologiques	92
III.3.1. Détermination de la CMI de la Nisapline	92
III.3.2. Méthodes de caractérisation antibactérienne qualitatives.....	92
III.3.3. Méthodes de caractérisation antibactérienne quantitatives.....	93
III.3.3. Stérilisation des échantillons textiles fonctionnalisés.....	95
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	96

CHAPITRE III: ACTIVATION DE LA SURFACE DU PET PAR TRAITEMENT PLASMA ET UV-EXCIMERE	97
I. INTRODUCTION.....	98
II. NETTOYAGE DE LA SURFACE DU PET	98
III. ACTIVATION DE LA SURFACE DU PET PAR PLASMA ATMOSPHERIQUE	98
IV. ACTIVATION DE LA SURFACE DU PET PAR UV-EXCIMERE	99
IV.1. Angles de contact avec l'eau et capillarité :	99
IV.2. Analyse AFM.....	100
IV.3. Analyse XPS	101
V. CONCLUSION	102
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	103

CHAPITRE IV: BIOFONCTIONNALISATION DU PET AVEC LA CURCUMINE	104
I. INTRODUCTION.....	105
II. STABILITE DE LA CURCUMINE EN SOLUTION.....	105
II.1. Effet du pH sur la solution de curcumine	105
II.2. Effet de la durée de mise en solution de la curcumine	106
II.3. Effet de la température et du pH sur la solution de curcumine	107
II.4. Discussion.....	111

III. ETUDE DE TEINTURE DU PET EN FONCTION DU PH, DE TEMPERATURE (90°C ET 130°C) ET POUR UNE CONCENTRATION CONSTANTE DE CURCUMINE (0.1%).....	112
III.1. Etude de l'épuisement du bain de curcumine.....	112
III.2. Caractérisation des tissus de PET teints à différents pH.....	114
III.2.1. K/S des tissus teints à pH3 sous 90°C et 130°C :.....	114
III.2.2. Variation du K/S en fonction du pH.....	116
IV. FONCTIONNALISATION DU PET AVEC LA CURCUMINE.....	118
IV.1. Etude de Teinture du PET avant activation de sa surface.....	118
IV.1.1. Variation du K/S avant et après extraction, en fonction de la concentration.....	118
IV.1.2. fluorescence de la curcumine dans le PET.....	120
IV.1.3. relargage de la curcumine sous contraintes mécaniques.....	123
IV.2. Traitement du PET à la curcumine après activation par UV-excimère.....	124
IV.2.1. Traitement avec la curcumine sous 90°C.....	124
IV.2.2. Traitement sous 130°C.....	127
IV.3. Traitement du PET à la curcumine après activation par Plasma.....	129
IV.4. Résultats des tests antibactériens.....	131
IV.4.1. Essais qualitatifs selon la norme AATCC-147.....	131
IV.4.2. Essais quantitatifs selon la norme AATCC-100.....	132
IV.4.3. Essais quantitatifs selon la norme AFNOR XP-G010.....	133
V. CONCLUSION.....	134
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	136
CHAPITRE V: BIOFONCTIONNALISATION DU PET AVEC LA NISINE.....	137
I. INTRODUCTION.....	138
II. APPLICATION DE LA NISINE PAR ADSORPTION.....	138
II.1. Application de la nisine par adsorption sur le PET.....	138
II.2. Estimation de la quantité de nisine dans l'eau.....	139
II.3. Caractérisation du PET traité à la nisine.....	139
II.3.1. Relargage de la Nisapline dans l'eau.....	139
II.3.2. Caractérisation de PET après relargage totale de la nisine.....	141
I.3.3. Caractérisations antibactériennes.....	146
III. IMMOBILISATION DE LA NISINE DANS DES FILMS D'ALGINATE.....	150
III.1. Mise en œuvre et caractérisation des films d'alginate.....	150
III.1.1. Les méthodes de mise en œuvre des films d'alginate sur le PET.....	151
III.1.2. Caractérisation des propriétés des films d'alginate.....	154
III.1.3. Conclusion sur la mise en œuvre des films d'alginate sur le PET.....	162
III.2. Immobilisation de la Nisine à l'aide de films d'alginate.....	163
III.2.1. Les méthodes d'immobilisation de la Nisine.....	163
III.2.2. Résultats des essais antibactériens.....	165
III.2.3. Relargage de la Nisine dans l'eau.....	168
IV. CONCLUSION.....	171
CONCLUSION GENERALE.....	172

GLOSSAIRE

Dans la liste suivante, un récapitulatif des abréviations, des symboles relatifs aux produits, aux grandeurs physico-chimiques et aux techniques expérimentales est présenté :

Polymères et produits chimique :

PET : Polyéthylène téréphtalate	PP : Polypropylène
PTFE : Polytétrafluoroéthylène	PE : Polyéthylène
PHMB : Chlorure de poly (hexaméthylène-biguanide)	PA : Polyamide
PMMA : Polyméthacrylate de méthyle	PEO : Poly (oxyde d'éthylène)
DMDHEU : Diméthyloldihydroxyéthylène urée	PLA : Acide PolyLactide
GMA : Méthacrylate de glycidyle	PCL : Polycaprolactone
ABS : Acrylonitrile-butadiène-styrène	FC : Fluorocarbones
EDTA: acide éthylène diamine tétra acétique	EPS : Exopolysaccharides
DMDHEU : Diméthyloldihydroxyéthylène urée	AMP : Peptides antimicrobiens
FEP : Poly (tetrafluorethylene-co-hexafluoropropylene)	DMF: Diméthylformamide
PMMA-co-MAA : Polyméthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique	
HTCC: N-(2-hydroxy)propyl-3-triméthyl ammonium chitosan chloride	

Abréviations

AFM : Microscopie à force atomique	XPS : Spectroscopie de Photoélectrons X
CMI : Concentration Minimale Inhibitrice	CFU : Colony forming Unit
CMB : Concentration Minimale Bactéricide	IU : unité internationale
Rdb : Rapport de bain	RU : unité arbitraire
DP : Degré de polymérisation	DBD: Décharge à Barrière Diélectrique
HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance	
Nd-YAG: Neodymium-doped yttrium aluminium garnet	
AATCC: American Association of Textile Chemists and colorists	
FDA: Food and Drug Administration	
FAO : Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture	
OMS : Organisation mondiale de la santé	

Symboles

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

δ : paramètre de solubilité

θ : Angle de contact

γ_L : Energie de surface du liquide.

F (i): Energie de cohésion pour le groupe i

E_{coh} : Energie de cohésion totale

Å : Angström (10^{-10} m)

ζ : Potentiel zêta

E : Potentiel d'écoulement

ϵ : Permittivité du liquide

ϵ_0 : Permittivité du vide

ΔP : Différence de pression

η : Viscosité du liquide

R_a : Rugosité de surface

λ_{max} : Longueur d'onde au maximum d'absorption ou de fluorescence

[F*] : Concentration de fluorophores excités

Φ_f : Rendement quantique de fluorescence

INTRODUCTION GENERALE

Depuis une trentaine d'années l'industrie textile a connu une mutation profonde. Avec l'émergence de la concurrence des pays à faible coûts salariaux, l'innovation et la technologie s'est vue comme une arme pour contrer les réalités de la conjoncture économique. En effet, après l'introduction du concept de textiles intelligents et fonctionnels vers la fin des années 1980, les laboratoires de recherche dans ce domaine n'ont pas manqué d'idées pour propulser le textile du rôle passif à un rôle actif, où il bénéficie de fonctionnalités supplémentaires et de propriétés avancées répondant à de multiples besoins. Le textile alors s'est vu devenir super résistant, anti-feu, antitaches, anti-UV, antibactérien... , visant ainsi le grand public en lui apportant plus de confort et d'hygiène, mais aussi plusieurs autres secteurs comme le médical, le transport, le bâtiment et les travaux publiques, la protection individuelle, le sport et les loisirs...

La fonctionnalisation antibactérienne des textiles attire de plus en plus d'attention en raison de son importance pour combattre le développement des bactéries pathogènes et assurer le confort, la santé et l'hygiène pour l'être humain. En effet, ces textiles peuvent être utiles pour un large champ d'applications telles que l'habillement, l'ameublement, le linge hospitalier et les dispositifs médicaux. Ces textiles sont généralement réalisés par addition d'agents antibactériens au cours d'une opération d'ennoblissement ou pendant le filage.

Cependant, plusieurs classes d'agents antimicrobiens sont actuellement utilisées pour fonctionnaliser les textiles, la plupart d'entre eux ne sont pas théoriquement sans conséquence en terme de toxicité, de résistance bactérienne ou de pollution de l'eau et de l'environnement ^[1]. Les agents antimicrobiens d'origine biologique renouvelables et respectueux de l'environnement, en plus de leurs propriétés médicinales et pharmacologiques, présenteraient donc une alternative pour le développement de textiles spécifiques antibactériens et bioactifs qui auraient une efficacité ciblée sur ou dans le corps humain.

Le polyéthylène téréphtalate, PET, est l'un des polymères les plus polyvalents pour les fibres manufacturées qui trouve des applications pour de nombreuses catégories de produits textiles. La fibre de PET a la plus importante part et la plus forte croissance de la

demande parmi toutes les fibres naturelles et synthétiques en raison de ses propriétés physiques et un coût de production relativement faible. Entre 2003 et 2006, la consommation mondiale de fibres de polyester a augmenté avec un taux annuel moyen de 7,5%, jusqu'à atteindre plus de 28 millions de tonnes en 2006 ^[2].

De plus, c'est est une des fibres synthétiques les plus utilisées dans les produits médicaux. Par exemple, il y a plus de 13 millions de dispositifs médicaux implantés chaque année aux États-Unis, allant de simples dispositifs, comme les mèches de réparation des hernies, les pansements et les cathéters, jusqu'à des dispositifs plus complexes tels que les cœurs implantables et les prothèses artérielles ^[3]. Cependant, en raison de sa nature inerte, une activation de sa surface est profitable pour lui apporter plus de réactivité ^[4].

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude. Elle vise la Biofonctionnalisation des fibres de PET, en utilisant des procédés de traitement de surface comme le plasma et l'UV-excimer avant l'attachement ou l'application d'agents antibactériens d'origine biologique comme la curcumine, la nisine et l'alginate. Nous avons ensuite étudié les différentes propriétés physico-chimiques et biologiques des textiles fonctionnalisés.

Cette thèse comporte 5 chapitres :

Un chapitre bibliographique décrivant :

- le comportement des bactéries en contact avec les surfaces polymères textile.
- les textiles antibactériens : leur état de l'art et leurs propriétés.
- les méthodes usuelles pour la fonctionnalisation des textiles.
- les biomolécules utilisées : les différentes propriétés physico-chimiques et biologiques et leur état de l'art dans la fonctionnalisation des surfaces et en particulier dans le domaine textile.

Le deuxième chapitre comporte les produits utilisés pour la fonctionnalisation du PET, ainsi que les différentes techniques de mise en œuvre et de caractérisations des traitements réalisés.

Dans les trois derniers chapitres, les études expérimentales sur l'activation de la surface du PET et sa Biofonctionnalisation avec la curcumine, la nisine et l'alginate sont présentées.

Références bibliographiques

- [1] F. NR Renaud, J. Doré, J. Freney (2004). Les textiles antibactériens. *La revue trimestrielle du réseau ECRIN*, 58 : p17-20.
- [2] E.M. Aizenshtein (2006). World production and consumption of polyester fibres and thread. *Fibre Chemistry*, 38 (3): p264-271.
- [3] M. Bide, M. Phaneuf, Ph. Brown, G. McGonigle et F. LoGerfo (2006). Modification of polyester for medical uses. *Modified fibers with medical and specialty applications/* Ed. J. Edwards, G. Buschle-diller et S.C. Goheen, Springer, The Netherlands: p91–124.
- [4] J.M. Goddard et J.H. Hotchkiss (2007). Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in Polymer Science*, 32: p698-725.

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Biocontamination, bioadhésion et interactions bactéries/textile

I.1. Les bactéries et leurs propriétés

Les bactéries sont des microorganismes unicellulaires procaryotes dont la taille est variable, elle peut être comprise entre 0,5 et 10 μm . Elles se présentent généralement sous trois formes :

- cocci (sphère)
- bacille (bâtonnet)
- spirille (spirale)

I.1.1. Structure des bactéries

La structure fine des bactéries a été mise en évidence grâce à la microscopie électronique, il est classique de distinguer des éléments permanents, présents chez toutes les bactéries et des éléments inconstants dont la présence est facultative et caractérise des groupes bactériens (Fig. I-1). Certaines bactéries possèdent des flagelles responsables de leur mobilité, des pilis (fimbriaes) communs ou sexuels, ou une capsule enveloppant la cellule [1.1].

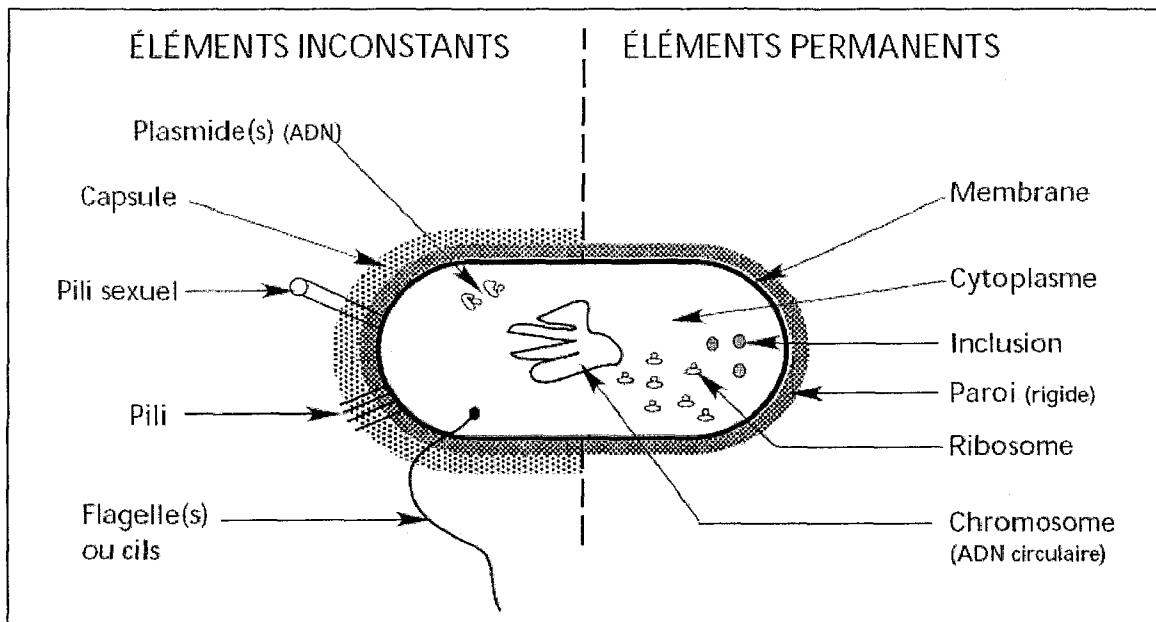


Figure I-1: Ultra structure d'une bactérie

Cependant, toutes les bactéries possèdent au niveau de leur enveloppe cellulaire une structure complexe dite la paroi. Cette structure est différente selon que la bactérie est à Gram positif ou à Gram négatif. Le composant principal de la structure de la paroi est le peptidoglycane (Fig. I-2). Il s'agit d'un réseau tridimensionnel de chaînes polysaccharidiques (composées de N-acétylglucosamine et d'acide N-acétylmuramique) et d'acides aminés. Chez les bactéries à Gram positif, la paroi, représentant la couche externe de la cellule (Fig. I-2), est constituée de peptidoglycanes (muréines) auxquels s'ajoutent des acides teichoïques. Pour les bactéries à Gram négatif, la paroi est plus fine que celle des Gram positif, et elle est entourée par une membrane externe composée de lipopolysaccharides et de lipoprotéines. Quel que soit le type de Gram, la paroi représente un bouclier important pour le maintien de l'intégrité de la bactérie et sa protection contre les conditions hostiles de l'environnement [1.1].

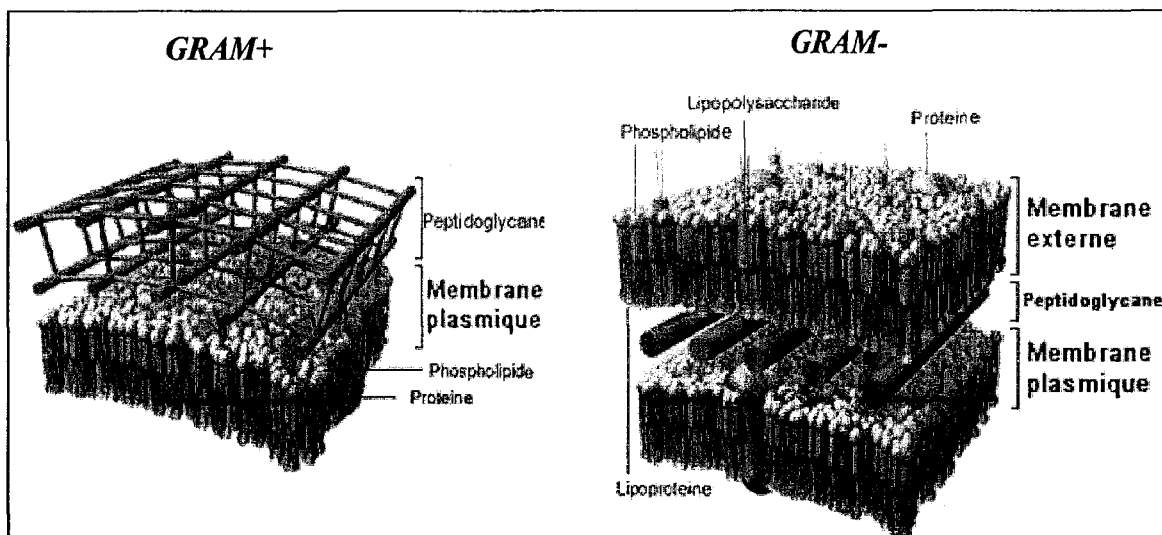


Figure I-2: Enveloppes des deux sortes de bactéries (Gram+ et Gram-) [1.2]

La membrane cellulaire ou cytoplasmique représente une structure vitale importante chez les bactéries. Cette membrane est constituée d'une double couche phospholipidique et de protéines qui lui sont associées, cette membrane joue un rôle primordial dans la croissance et le métabolisme bactérien. Elle contient en outre de nombreux enzymes assurant les synthèses et fournissant l'énergie nécessaire au métabolisme. La membrane cellulaire délimite le cytoplasme, un colloïde gélatineux contenant 75% d'eau, des protéines, des sels, des ribosomes, des acides ribonucléiques. Le cytoplasme renferme aussi le chromosome bactérien qui contient son information génétique [1.3].

1.1.2. Propriétés de surface des bactéries

Les bactéries ont des propriétés physico-chimiques de surface très variables qui dépendent essentiellement de la composition chimique de la surface cellulaire et de son environnement. L'hydrophobicité des surfaces bactériennes varie considérablement selon son milieu de croissance, son âge, la structure de sa surface. Ainsi l'angle de contact des bactéries avec l'eau peut varier entre 15° et 70° [1.4-1.5].

D'autre part, la plupart des particules acquièrent une charge électrique en milieux aqueux due à l'ionisation des groupements présents à leur surface, la charge de surface attire les ions de charge opposée dans le milieu et aboutit à la formation d'une double couche électrique qui peut être caractérisée par le point isoélectrique et son potentiel de surface. La valeur de ce potentiel aux bornes de la couche rigide d'ions est le potentiel Zeta, chez la bactérie on parle de potentiel de membrane. La charge de surface des bactéries varie selon les espèces bactériennes et elle est influencée par le milieu de croissance, l'âge et la structure de surface bactérienne [1.6]. A pH physiologique (pH5 à pH7) la majorité des souches bactériennes possèdent une charge négative (Potentiel Zeta entre -0,4 et -90 mV) [1.7-1.8]. La dissociation ou la protonation des groupements carboxyles, phosphates et amines à la surface cellulaire est à l'origine de la charge. Elle est négative lorsque le nombre de groupements carboxyles et phosphates est supérieur à celui des groupements amines [1.9].

1.1.3. Quelques exemples de bactéries pathogènes [1.10-1.11]

Tableau I-1 : Exemples de bactéries pathogènes

Bactéries	Influence sur le corps humain		habitat dans le corps humain
	Odeur	Pouvoir pathogènes	
GRAM positives			
<i>Staphylococcus aureus</i>	+	Infection nosocomiale et diverses	Peau, nez, bouche, Pharynx, GI inférieur, conjonctive, urètre et vagin
<i>Streptococcus pneumoniae</i>		Infection diverses	bouche, Pharynx, conjonctive, nez et vagin
<i>Bacillus subtilis</i>		Conjonctivite	--
<i>Enterococcus faecalis</i>		Endocardite et infection urinaire et nosocomiale	GI inférieur, bouche, urètre, vagin et Pharynx
GRAM négatifs			
<i>Escherichia coli</i>	+	Ulcération	GI inférieur, bouche, urètre, vagin, nez pharynx et conjonctive
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		Infection urinaire	GI inférieur, bouche, pharynx, urètre
<i>Proteus sp.</i>		Infections des plaies, cutanées et de l'œil	Nez, bouche, Pharynx, GI inférieur, urètre, vagin et conjonctive
<i>Klebsiella pneumoniae</i>		Infections respiratoire, intestinale et nosocomiale	GI inférieur, système respiratoire

I.2. L'adhésion bactéries/supports et formation des biofilms

I.2.1. les étapes de formation d'un biofilm bactérien

Dans les milieux naturels les bactéries vivent fixées sur un support (état sessile) plutôt que libres et isolées dans le milieu (état planctonique). La formation d'un biofilm sur une surface résulte d'un ensemble de phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui s'effectuent selon les quatre étapes successives suivantes (Fig. I-3) ^[1.12].

a. Le transport :

Le transport des bactéries vers un support peut se réaliser par différentes manières : transport par diffusion, par sédimentation dû aux forces de gravité, par mouvement brownien (mouvement perpétuel aléatoire), ou transport par chimiotaxie dû à la mobilité des bactéries flagellés qui cherchent à se déplacer vers des substances nutritives ^[1.13-1.14].

b. L'adhésion initiale :

Les interactions entre une bactérie et une surface solide ont fréquemment été abordées par la théorie DLVO (Derjaguin, Landeau, Verwey et Overbeek) qui prend en compte l'effet de la charge et l'hydrophobicité des surfaces. Des interactions physico-chimiques instantanées et réversibles s'établissent entre la surface de la cellule et celle du matériau, la nature et la force de ces interactions varient en fonction de la distance ^[1.15]. A une distance supérieure à 10 nm, la bactérie et le matériau sont soumises aux forces répulsives dues aux charges négatives des deux surfaces. En plus de ça, les forces attractives de Van der Waals deviennent non négligeables. A partir d'une distance critique il y a mise en place subséquente d'interactions hydrophobes, qui éliminent des couches d'eau entre la bactérie et la surface du matériau permettant une approche intime (<1,5nm) entre la bactérie et la surface solide ^{[1.13][1.16]}. Les bactéries ne sont fixées que de manière réversible au support et elles se détachent facilement sous l'action de contraintes hydrodynamiques imposées par le milieu. ^[1.17].

c. La consolidation :

Dans une seconde phase et à des distances inférieures à 1,5 nm, des interactions moléculaires et cellulaires spécifiques et irréversibles prennent place. L'exposition entre les deux surfaces est suffisamment proche et durable pour que la bactérie adhérente finisse par s'attacher solidement à l'aide de ses exopolysaccharides (EPS) secrétés ^{[1.13] [1.16]}.

La consolidation de l'adhésion est réalisée grâce à la synthèse de composés extracellulaires (exopolysaccharides, lipopeptides, protéines...), ainsi que les appendices bactériens (Pilis, fimbriaes), entraînant la formation de liaisons fortes entre la cellule et la surface ^[1.17].

d. La colonisation :

Une fois que les bactéries sont liées à la surface de manière irréversible, elles commencent à se développer et à coloniser le substrat. Elles forment ainsi un microenvironnement protecteur contenant des polymères extracellulaires et des nutriments essentiels à leur multiplication à l'intérieur de la matrice ainsi formée. Cette étape aboutit à la formation d'un biofilm, elle peut durer quelques heures à quelques mois en fonction des conditions dans lesquelles se trouvent les micro-organismes ^[1.17].

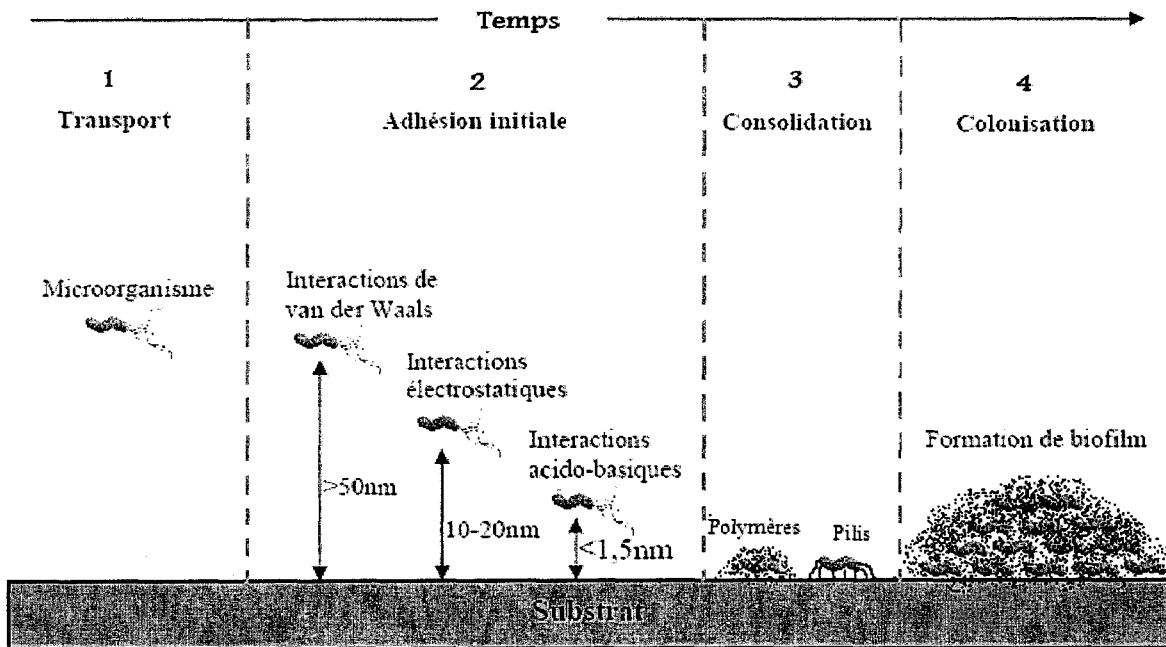


Figure I-3: Les étapes de formation d'un biofilm bactérien ^[1.13]

1.2.2. Les facteurs influençant la bioadhésion et la formation de biofilm

a- Facteurs liés aux propriétés de la cellule bactérienne

L'architecture et la nature chimique présente à l'extrême surface des parois microbiennes (groupements carboxyles, phosphates, protéines...) détermine essentiellement les caractéristiques des bactéries. De ce fait et pour des conditions environnementales identiques, deux cellules d'une même espèce mais de souches différentes n'ayant pas strictement la même composition de paroi n'ont pas le même comportement bioadhésif [1.18].

L'hydrophobicité des cellules est un facteur important et joue un rôle déterminant dans le phénomène de bioadhésion. Généralement, les bactéries ayant un caractère hydrophobe préfèrent les surfaces des matériaux hydrophobes et celles hydrophiles préfèrent les surfaces hydrophiles [1.19-1.20]. *Satou et al.* [1.19] ont conclu qu'une souche *Streptococcus sanguis* à surface hydrophobe adhère davantage à des lames de verre hydrophobe que d'autres avec un caractère moins hydrophobe. *Hogt et al.* [1.20] ont aussi constaté qu'une souche de *Staphylococcus epidermidis* avec une caractéristique hydrophobe possède une adhésion significativement élevée avec du tétrafluoroéthylène-co-hexafluoropropylène (FEP) hydrophobe comparée à celle d'une souche *S. saprophyticus* hydrophile. Ils ont démontré aussi que l'adhésion de *S. epidermidis* à l'acétate de cellulose plus hydrophile a toujours été faible.

La charge de la surface microbienne peut être un autre facteur physique influant l'adhésion des bactéries aux surfaces. Bien que certaines études montrent que l'effet de la charge de surface sur l'adhésion bactérienne n'a pas été significativement approuvé [1.7] [1.21], *Van Loosdrecht et al.* [1.7] ont combiné l'influence de cette charge avec l'hydrophobicité des bactéries adhérentes à une surface de polystyrène, et ont trouvé que les bactéries deviennent de plus en plus hydrophobes durant la phase de croissance et que la charge de surface bactérienne devient plus influente lorsque les bactéries deviennent plus hydrophiles (Fig. I-4).

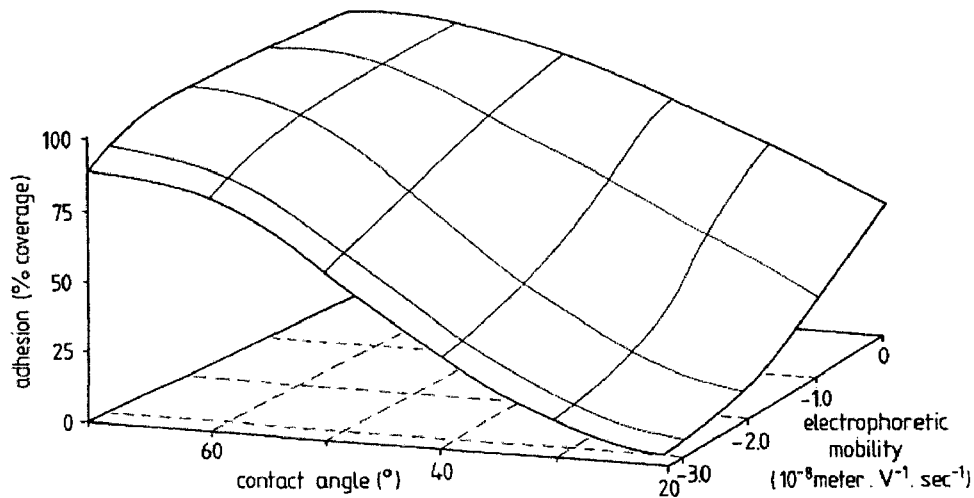


Figure I-4: Relation entre l'adhésion bactérienne sur le polystyrène et les caractéristiques de surface de la cellule déterminées par mesure de l'angle de contact et de la mobilité électrophorétique ^[1.7].

En plus des propriétés de surface des bactéries, l'adaptabilité et la capacité des microorganismes à produire des EPS, leur mobilité grâce à des flagelles, ainsi que leur dotation ou non de pilis ou fimbriaes sont des facteurs importants qui interviennent dans l'adhésion des microorganismes aux supports inertes ^[1.22].

b- Facteurs liés aux propriétés du matériau

Plusieurs facteurs liés aux propriétés physico-chimiques des matériaux peuvent influencer l'adhésion des bactéries à leurs surfaces. La nature chimique, la charge de surface, l'hydrophobicité et la rugosité ou la configuration physique de surface sont les facteurs prédominants qui peuvent influencer la bioadhésion.

Plusieurs auteurs ont rapporté que les matériaux hydrophiles sont plus résistants à l'adhésion bactérienne que ceux hydrophobes ^[1.23-1.24-1.25]. Patel et al. ^[1.23] ont montré que l'adhésion de *Staphylococcus epidermidis* est nettement supérieure aux surfaces hydrophobes qu'aux surfaces hydrophiles. En effet, ces chercheurs ont caractérisé l'adhésion de *S. epidermidis* au polycarbonate-uréthane et au polyéther-uréthane modifiés avec du poly (oxyde d'éthylène) (PEO), des fluorocarbones (FC). Les résultats ont montré que la modification de matériaux avec le PEO rend la surface hydrophile et réduit l'adhésion bactérienne, alors que le fluorocarbone rend la surface plus hydrophobe et permet d'augmenter l'adhésion.

Aussi, *Sousa et al.* [1.24] ont démontré que l'adhésion de huit souches de *S. epidermidis* à l'acrylique (moins hydrophobe) était significativement inférieure au silicone (plus hydrophobe). D'autres études ont démontré aussi que les bactéries se fixent généralement plus rapidement aux surfaces hydrophobes comme les plastiques qu'aux supports hydrophiles comme le verre ou les métaux [1.25].

D'autre part, la rugosité des supports affecte significativement l'attachement des bactéries sur une surface, plus celle-ci est rugueuse, plus elle sera facilement colonisée à cause de la diminution des forces de cisaillement dans un flux de liquide (canalisations, ...) et de l'augmentation de la surface spécifique [1.24-1.25].

c- Facteurs liés aux conditions environnementales

Certains facteurs de l'environnement général du milieu de suspension, tel que le pH, la concentration bactérienne et en éléments nutritifs, la force ionique, le temps de contact et la température peuvent jouer un rôle positif ou négatif important dans le phénomène d'adhésion bactérienne à un support solide [1.26-1.27-1.28]. En effet, *Fletcher* [1.26] a constaté qu'une augmentation de la concentration de plusieurs cations (sodium, calcium, lanthane, oxyde ferrique) affecte l'adhésion de *Pseudomonas fluorescens* à la surface du verre, ceci en réduisant les forces de répulsion entre les cellules bactérienne chargées négativement et la surface du verre. *Cowan et al.* [1.27] ont montré que l'augmentation de la concentration en éléments nutritifs est corrélée à une augmentation du nombre de cellules bactériennes attachées à une surface. Il a été constaté aussi par *Orstavik* [1.28] que l'adhésion d'*Enterococcus faecium* au verre a augmenté avec l'augmentation de la température (50°C), de la période d'incubation et de la concentration bactérienne.

D'autre part, dans le milieu environnant où le matériau évolue, des molécules organiques et des ions peuvent s'adsorber à la surface et former des films entraînant une modification de la charge et l'énergie libre de la surface, et ainsi affecter la bioadhésion [1.17]. Ainsi, dans le cas des implants prothétiques en contact avec les fluides corporel (sang urine,...) l'adsorption de macromolécules (albumine, fibrinogène, fibronectine, laminine...) à la surface de l'implant conduit au changement des propriétés de surface de celui-ci et par la suite modifie son comportement adhésif. Un autre exemple est la présence d'ions de sodium ou de magnésium dans l'urine qui peut entraîner la formation de ponts entre les surfaces négativement chargées de l'implant et la bactérie [1.16].

I.3. Interaction bactéries/textile

Les textiles sont des matériaux fibreux et surfaciques plus ou moins résistants, souples ou rigides, fabriqués à partir de fibres et/ou de fils, destinés à l'habillement, l'ameublement ou aux usages techniques. Il en existe principalement trois familles : les tissus obtenus grâce à l'entrecroisement de fils disposés perpendiculairement, les tricots obtenus par l'entrelacement d'un ou plusieurs fils pour former des boucles (ou mailles), et les non-tissés qui eux sont réalisés directement à partir de fibres disposées en voile ou en nappe selon un ordre défini ou au hasard, puis consolidées entre elles par des voies chimiques, thermiques ou mécaniques.

Seulement quelques études décrivent le comportement des textiles en contact avec un milieu biologique. *Takashima et al.* ^[1.29] ont mené des travaux sur le taux d'accrochage des bactéries sur des fibres textiles de nature variable par mesure de la réduction du nombre de bactéries dans une solution bactérienne après une heure de contact avec les substrats. Les résultats obtenus montrent que le taux d'accrochage de cinq souches de *Staphylococcus aureus* est différent selon la nature de la fibre utilisée. En effet, les bactéries adhèrent beaucoup plus aux fibres de polyester et d'acrylique (respectivement 96% et 88%) puis aux fibres de laine, les taux d'accrochage les moins élevés ont été obtenus pour les fibres de coton (2%) et de polyamide (0,9%) ^[1.29]. D'autres études menées par *Koziarz et al.* sur des tissus d'épaisseur et de porosité similaires montrent également que les souches d'*Escherichia coli* adhèrent mieux à un tissu de polyester (hydrophobe) qu'un autre en coton (Hydrophile) ^[1.30]. Ainsi, le greffage de molécules d'alcool polyvinylique à la surface du polyester rend sa surface hydrophile, et réduit considérablement l'adhésion bactérienne et la vitesse de colonisation ^[1.31].

D'autre part, les bactéries n'ont pas la capacité de se déplacer d'un endroit à un autre de façon indépendante, ils sont plutôt transportés grâce à un vecteur ou un réservoir comme la poussière, les duvets, les particules de la peau ou les liquides ^[1.32]. Afin d'examiner le mécanisme de transport des bactéries à travers un textile, il faut considérer le mouvement du liquide à travers celui-ci. En effet, le textile est un matériau tridimensionnel et complexe, distingué par sa porosité hétérogène qui permet aux liquides et aux bactéries d'être absorbés par capillarité. L'agencement des fibres ou des fils entre eux n'est pas compact, il existe de nombreux "vides" ou pores.

Cette porosité est définie comme la fraction d'espace vide par rapport au volume total du matériau, elle varie entre 60% pour les tissus les plus compacts et peut atteindre 99,9% pour les non-tissés. Dans les structures à partir de fil (tissu ou tricot) il y a deux types de pores : les pores inter-fils avec une taille de l'ordre de 0,5 à 2 mm et ceux inter-fibre qui sont beaucoup plus petits (0,01 mm) ^[1.33].

Les caractéristiques du fluide (tension de surface, viscosité et densité), la nature de la surface (énergie et morphologie de surface), l'interaction du fluide avec la surface (tension interfaciale et l'angle de contact), et les caractéristiques des pores (taille, volume, géométrie et distribution) sont des facteurs importants qui interviennent dans le phénomène d'absorption capillaire. La relation entre tension de surface du fluide et l'énergie de surface du textile gouverne l'adsorption qui représente la première étape de transmission du fluide. Le travail d'adhésion thermodynamique mesure la qualité de cette première étape, il est égal à la somme des énergies de surface du textile et du liquide à laquelle on retire l'énergie interfaciale liquide/textile. Plus la valeur de ce travail est grande, plus l'affinité entre le liquide et le matériau est grande et plus l'adsorption est susceptible d'avoir lieu ^[1.34].

Le pouvoir d'absorption capillaire est différent d'un textile à un autre, il se traduit en termes de quantité et cinétique d'absorption et il est fonction de plusieurs paramètres. Le procédé de fabrication du textile, les propriétés chimiques et physiques de la surface de la fibre, ainsi que sa forme géométrique et sa finesse auront une fonction directe sur la forme et la taille des pores et en même temps sur le pouvoir capillaire du textile ^[1.35].

I.4. Conclusion

La formation de biofilm bactérien est un phénomène complexe qui implique le milieu, les bactéries ainsi que la surface colonisée. La présence d'une matrice polymérique extracellulaire est à l'origine de la résistance des biofilms ^[1.17]. De ce fait, maîtriser la biocontamination des surfaces reste donc un enjeu majeur pour de nombreux secteurs d'activités. Cette maîtrise passe en particulier par le développement de matériaux à surface modifiée ou fonctionnalisée par des produits antibactériens.

II. Les textiles biofonctionnels et antibactériens

II.1. Introduction

Les textiles antibactériens ont vu le jour durant la 2^{ème} guerre mondiale, quand des scientifiques américains voulaient protéger les textiles militaires contre les agressions subies par les microorganismes. Depuis, le développement de ce type de textiles est devenue une discipline et un volet scientifique visant à développer des textiles fonctionnels spécifiques ayant une efficacité ciblée vis-à-vis du vivant ^[1.36].

Plus particulièrement, les attaques microbiennes sur les textiles présentent un effet nuisible pour les consommateurs ainsi que le textile lui-même qui perd ses propriétés mécaniques et sa qualité ^[1.36-1.37-1.38]. En effet, grâce à sa structure poreuse et son aptitude à absorber les fluides et capter l'humidité, le textile présente un environnement favorable pour le développement des bactéries ainsi que la transmission de maladie et d'infections en milieu hospitalier ^[1.39-1.40]. De ce fait, les textiles peuvent être un moyen efficace pour lutter contre ces problèmes, ceci en leur conférant des propriétés antibactériennes efficaces et approuvées.

D'autre part, les infections bactériennes sur matériels prothétiques implantés représentent un problème majeur de santé publique et une des premières causes d'infections nosocomiales. Un grand nombre de ces infections ne répondent pas toujours aux traitements classiques par les antibiotiques ce qui rend alors l'explantation de l'implant nécessaire pour éradiquer l'infection ^[1.41]. Vu que les textiles sont largement utilisés comme implant, leur fonctionnalisation avec des composés antibactériens pour empêcher leurs contaminations est une solution réellement prometteuse.

Aussi, dans le domaine des traitements des plaies, le caractère antibactérien est très recherché afin de favoriser une cicatrisation rapide sans infection ou complication ^[1.42], ceci en déviant les problèmes des irritations et des allergies provoqués par certains agents antibactériens.

Dans un autre contexte, les mauvaises odeurs émises suite à la transpiration sont dues à la dégradation de la sueur par les bactéries naturellement présentes sur la peau, et donnent lieu à des composés mal odorants. Le développement de vêtements et sous-vêtements possédant une activité bactériostatique pourrait être un remède efficace à ce problème ^[1.43].

Au textile en contact avec la peau s'ajoutent les textiles d'ameublement et le linge de maison. Afin d'assurer un environnement sain et propre, ces textiles peuvent être d'une grande utilité dans les maisons de retraite, les crèches et pourquoi pas dans sa propre maison.

II.2. Les modes d'action des traitements antibactériens

II.2.1. Mode d'action des textiles antibactériens

Un textile dit antibactérien est un textile qui a été traité afin de lui conférer des propriétés bactéricides ou bactériostatiques. Un effet bactériostatique aura pour fonction de limiter la prolifération des bactéries, cette fonction sera, par exemple, appliquée aux textiles « anti-odeurs ». Par contre, les textiles antibactériens auront pour but, de part leur additif bactéricide, de tuer les bactéries (Fig. I-5). Cette destruction n'étant pas sélective, elle opérera aussi bien sur les organismes pathogènes que sur les bactéries qui nous sont utiles [L.38].

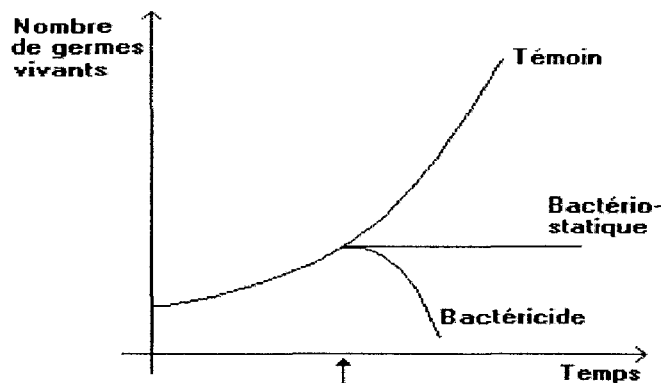


Figure I-5: Textile bactéricide et bactériostatique [L.43]

Il existe deux catégories de textiles antibactériens. L'un est dit passif : réalisé par simple modification de l'état de surface des fibres sans ajout d'agent antibactérien (surface microstructurée, effet lotus). Le deuxième est dit actif : contenant un additif antibactérien qui agit sur les cellules vivantes, cet additif est soit incorporé au cœur de la fibre pendant une opération de filage, soit appliqué à la surface de celle-ci suite à une opération d'ennoblissement ou de finissage textile [L.44].

Les textiles antibactériens peuvent agir de deux manières différentes :

- Soit par contact, le textile n'est actif que lorsque la bactérie vient au contact du substrat et les molécules antibactériennes sont chimiquement liées à la fibre. Ce type de traitement peut contrôler les bactéries présentes sur la surface de la fibre seulement, sans toutefois être actif dans son environnement ^[1.45].
- Soit par diffusion (Drug Release System), le principe actif est diffusé à partir d'un réservoir vers l'extérieur du support et agit sur la bactérie. Ce type de traitement peut être très efficace vis-à-vis des bactéries à la surface de la fibre ou dans son environnement. Cependant, le réservoir d'agents actifs peut être épuisé et le traitement devient inactif. De plus, pour les textiles en contact avec la peau, une probable adsorption cutanée peut conduire à des problèmes d'allergies ou d'irritations ^[1.45].

II.2.2. Modes d'action des agents antibactériens

Les agents antibactériens sont des produits chimiques qui tuent ou inhibent la croissance des bactéries. Sous ce terme, sont regroupés : les conservateurs chimiques, les antibiotiques, les antiseptiques et les désinfectants.

Les conservateurs chimiques sont des additifs alimentaires utiles pour la conservation des aliments contre les dégradations et les altérations chimiques et biologiques. Un grand nombre de ces substances ont été décrites comme ayant un potentiel de conservation des aliments. Mais, seul un nombre relativement limité est autorisé dans les produits alimentaires, due en grande partie aux règles de sécurité strictes et respectées par la Food and Drug Administration (FDA) ^[1.46].

Les antibiotiques sont des agents antibactériens élaborés par un organisme vivant ou produits par synthèse, ils possèdent une activité sélective dirigée contre les microorganismes pour servir comme médicament des infections systémiques ^[1.47].

Les antiseptiques et les désinfectants sont des agents antimicrobiens chimiques dont la toxicité est brutale et non sélective vis-à-vis des cellules. Les antiseptiques sont suffisamment inoffensifs pour être appliqué sur la peau, mais en aucun cas pris en interne. Les exemples les plus courants sont le nitrate d'argent, les solutions d'iode, les alcools et les détergents. Alors que les désinfectants ne sont pas sans danger quand appliqués sur les tissus vivants et ils sont utilisés pour la décontamination de surface inerte. Le chlore et ses composés, les hypochlorites, le sulfate de cuivre, et des composés d'ammonium quaternaire sont quelques exemples de désinfectant ^[1.48].

Les agents antibactériens peuvent être classés suivant leurs structures chimiques, leurs origines, leurs modes d'action ainsi que leurs spectres d'activité. Ils possèdent tous deux caractéristiques importantes indicatrices de leur pouvoir bactériostatique ou bactéricide. La Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) qui représente la plus faible concentration en antibactérien capable d'inhiber toute culture visible après 18 h d'incubation, et la concentration minimale bactéricide (CMB), qui représente la plus faible concentration en agent antibactérien capable d'entraîner la mort d'au moins 99,99% des bactéries d'un inoculum ^[1.49].

Suivant le type de microorganisme et la nature chimique de l'agent antibactérien utilisé, plusieurs fonctions vitales de la cellule bactérienne peuvent être ciblées afin d'affecter sa vitalité ^[1.37] :

- Endommagement de la paroi bactérienne
- Inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne
- Altération de perméabilité de la membrane plasmique
- Inhibition de la synthèse des protéines et acides nucléiques
- Inhibition de l'activité enzymatique

II.3. Les agents antibactériens utilisés pour la fonctionnalisation des textiles

Plusieurs agents antibactériens sont largement utilisés ou en cours de développement pour conférer aux textiles une activité antibactérienne :

II.3.1. Les métaux et leurs sels

Plusieurs métaux lourds seuls ou en composé sont reconnus toxiques pour les bactéries, ils agissent sur la membrane des bactéries et bloquent les groupes thiol des protéines^[1.50]. Des composés comme le cuivre, le zinc, le cobalt, le platine et l'or ont prouvé leurs efficacités comme agents antibactériens^[1.51-1.52-1.53]. Mais l'argent reste le métal le plus étudié et utilisé pour la fonctionnalisation antibactérienne des textiles. Durant son utilisation, il diffuse à la surface de la fibre et des ions d'argents qui se libèrent en présence d'humidité^[1.37]. En contre partie, l'utilisation de l'argent en contact direct avec la peau peut provoquer des irritations cutanées. *Lee et Jeong*^[1.54] ont montré que des nanoparticules d'argent de grande taille (30nm) peuvent engendrer la maladie d'argyrisme lors d'une adsorption cutané. De plus, l'utilisation des métaux lourds présente des problèmes de pollution de l'eau et l'environnement^[1.55].

II.3.2. Le Triclosan

Le triclosan (2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl éther) est un composé phénolique antibactérien largement utilisé dans les savons antiseptiques, les gels douche, les déodorants et les dentifrices. Il possède un large spectre d'action sur de nombreuses bactéries, et il est efficace même contre les bactéries résistantes aux antibiotiques. Le triclosan pénètre la paroi bactérienne et agit en bloquant l'enzyme responsable de la biosynthèse des lipides. C'est un des agents les plus utilisés et le plus durable pour les traitements des textiles. Cependant, une résistance bactérienne préoccupante au triclosan a été bien documentée^[1.36-1.37]. En plus, plusieurs auteurs décrivent un effet néfaste de ce produit sur l'environnement et la santé de l'être humain. Par exemple, lorsque le triclosan est exposé aux rayons du soleil dans l'environnement, il se décompose en 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxine hautement toxique^[1.56-1.57].

II.3.3. Les ammoniums quaternaires

Dans les sels d'ammonium quaternaire (*Fig. I-6*), les hydrogènes sont substitués par des groupements alkyls (R) et l'anion (X^-) est généralement un atome de chlore ou de brome. Les ammoniums quaternaires sont des composés bipolaires avec un pôle hydrophobe et un autre hydrophile chargé positivement qui permet à la molécule de s'adsorber aux surfaces inertes [1.58]. Ces composés attirent les microorganismes et leurs infligent une variété d'effets néfastes: l'endommagement de la membrane cellulaire, la dénaturation des protéines et la perturbation de la structure cellulaire conduisent à la destruction de la cellule [1.37]. Cependant, ces composés sont classiquement reconnus comme des irritants pour la peau [1.59].

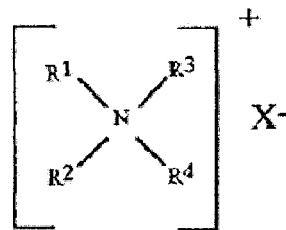


Figure I-6: Structure chimique des ammoniums quaternaires

II.3.4. Les N-Halamine

Les Composés N-Halamine ont montré d'excellentes propriétés biocides contre un large éventail de microorganismes y compris les bactéries, les virus et les champignons. Ils sont révélés non toxiques et respectueux de l'environnement, en plus, ils confèrent aux textiles des propriétés antibactériennes durables et rechargeables [1.60]. En effet, leur activité antibactérienne est attribuée aux propriétés oxydatives des liaisons halamine (N-Cl) qui réagissent pour donner N-H après avoir tué la bactérie, mais cette liaison peut être récupérée et rechargée par simple chlorage (*Fig. I-7*). Différents composés N-halamine hétérocycliques ont été attachés avec des liaisons covalentes aux fibres de polyamide, de coton et de polyester. Dans la plus part des cas, une forte activité antibactérienne a été obtenue avec la possibilité de recharge dans un bain de chlore [1.37].

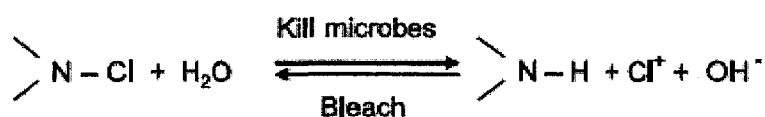


Figure I-7: Réaction des N-halamines rechargeables

II.3.5. Le chlorure de poly (hexaméthylène-biguanide) (PHMB)

Le PHMB (Fig. I.8) fait partie de cette famille des biguanides, c'est un polymère cationique formé de groupes biguanides liés par des chaînes de hexaméthylène. Avec une masse molaire moyenne de 2500 g/mol, il possède un large spectre d'activité. Connu pour sa non toxicité et utilisé dans l'industrie alimentaire et la désinfection des piscines, il agit sur la membrane plasmique et altère certaines enzymes qui y sont associées. Le PHMB a été appliqué à différents textiles cellulósiques et synthétiques en utilisant différents procédés^[137].

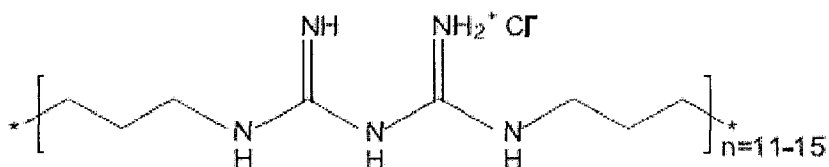


Figure I-8: Structure du PHMEB

II.3.6. Les molécules d'origine biologique

Les molécules antibactériennes naturelles ou d'origine biologique existent en abondance dans la nature, elles peuvent provenir de différentes ressources végétales ou animales. Le chitosan reste la molécule naturelle la plus étudiée pour la fonctionnalisation antibactérienne des textiles. Cependant, d'autres agents naturels comme certains extraits de plantes médicinales, des huiles essentielles, des colorants naturels et des protéines ou polypeptides antibactériens ont été étudiés et seront abordés dans le chapitre qui leur est dédié.

III. Les méthodes de fonctionnalisations

III.1 Application des actifs

Suivant la nature chimique de la fibre, la nature de l'agent actif ainsi que son mode d'action (par contact ou par diffusion), plusieurs méthodes de traitement ont été développées ou sont en cours de développement pour conférer au textile une activité antibactérienne. L'adhésion de la molécule antibactérienne dépend de la méthode utilisée:

III.1.1. Par foulardage:

Le foulardage est une technique qui consiste à imprégner le textile dans une solution contenant l'agent antibactérien seul ou avec un agent liant lui permettant d'adhérer à la fibre. Cette imprégnation est suivie d'une opération d'exprimage entre deux rouleaux à revêtement caoutchoutique pour l'élimination du surplus de solution, et d'une opération de séchage et de réticulation du liant (Fig. I-9). Cette technique est caractérisée par le taux d'exprimage (ou taux d'emport) qui indique la quantité de bain emportée par le textile (Eq. I-1). Ce taux varie en fonction de la viscosité, la température et la concentration de la solution ainsi que des propriétés de mouillage du textile. Il peut être contrôlé par la pression appliquée sur les rouleaux d'exprimage^[1.61].

$$E \% = \frac{\text{Poids humide} - \text{Poids sec initial}}{\text{Poids sec initial}} \times 100 \quad \text{Équation I-1}$$

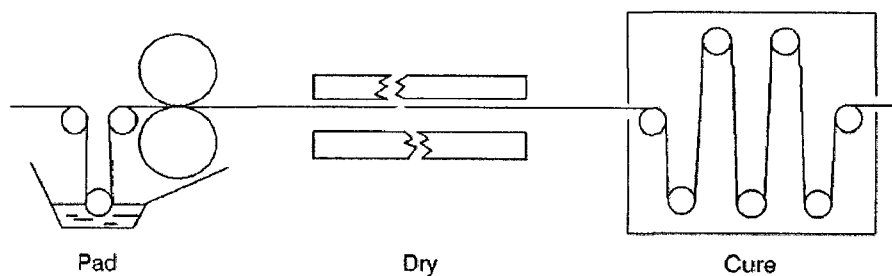


Figure I-9: Procédé de foulardage (Pad-Dry-Cure process)

Kim et al. ^[1.62] ont traité un tissu de coton avec un dérivé quaternaire de chitosan par foulardage, l'utilisation de liant tel que diméthyloldihydroxyéthylène urée (DMDHEU) ou la résine polyuréthane, permet d'améliorer significativement la résistance au lavage. *Chung et al.* ^[1.63] ont montré aussi que le coton traité au chitosan par foulardage et avec l'acide citrique comme agent liant présente une bonne capacité à inhiber la croissance des bactéries ainsi qu'une bonne durabilité aux lavages.

La réaction d'estérification entre les groupements carboxylates de l'acide et les hydroxyles de la cellulose se produit à des températures élevées, plus cette température de réticulation est élevée plus la fixation du chitosan au coton est meilleure en terme de quantité et qualité. La concentration en acide citrique influe aussi l'adhésion du chitosan au coton, une augmentation de la quantité du chitosan fixé et de son degré de polymérisation ont été remarqué suite à l'augmentation de la concentration d'acide citrique ^[1.63].

Des nanoparticules d'argent en solution colloïdale ont été aussi appliquées par foulardage sur des tissus cellulosesiques et synthétiques, les résultats on montré une très bonne homogénéité du traitement et une activité antibactérienne pour deux types de bactéries Gram+ et Gram- et avec une bonne tenue aux lavages (jusqu'à 20 lavages) ^{[1.54] [1.64]}.

III.1.2. Par diffusion :

Pour ce procédé, le textile est plongé dans une solution aqueuse contenant le principe actif. La molécule antibactérienne commence par s'adsorber à la surface de la fibre, ensuite elle diffuse dans le cœur de la fibre. Cette technique demande une certaine affinité entre la fibre et la molécule antibactérienne. Au bout d'un certain temps de traitement, un équilibre entre la concentration en actif dans le bain et dans la fibre sera atteint. Le rapport entre la masse de la matière à traiter et la masse du bain doit être maîtrisé, c'est le rapport de bain (Rdb), La quantité de l'actif à appliquer est généralement exprimée en pourcentage par rapport a la masse de la matière C%. Et si nécessaire, et afin de faciliter le traitement, des produits auxiliaires peuvent être ajoutés, comme des agents mouillants ou des tensio-actifs. La diffusion du principe actif dépend de plusieurs paramètres ^[1.61] :

- La température et le temps du traitement
- Le pH de la solution
- La taille et la nature chimique du principe actif
- Les propriétés et le taux de cristallinité des fibres polymères

Par exemple, grâce à sa petite taille, le triclosan peut être appliqué au textile par diffusion avant, après ou pendant l'opération de teinture des fibres de polyester et de polyamide, le textile ainsi traité relargue progressivement l'agent actif pour agir sur les microorganismes [1.65]. Des composés d'ammonium quaternaire peuvent être aussi directement appliqués par épuisement sur des fibres de polyester et d'acrylique [1.66-1.67]. Le PHMB peut également être épaisé directement sur le coton à température ambiante et à pH neutre [1.68].

III.1.3. Par fusion

Pour cette technique l'agent actif est incorporé dans le polymère lors de l'opération de filage (extrusion). Cette option est viable seulement pour les fibres synthétiques. L'efficacité de cette méthode dépend de la concentration de l'agent actif dans la fibre, sa résistance thermique, la stabilité des liaisons chimiques et physique entre les fibres et l'additif, sa résistance aux solvants et aux agents de surface et son potentiel de migration à la surface des fibres [1.69]. Par exemple, des ions d'argent contenant des zéolithes sont incorporés dans les fibres de polyamide lors du filage [1.70]. Le triclosan aussi peut être directement incorporé dans un polymère, où il migre à la surface des fibres pour empoisonner les cellules bactériennes [1.71-1.72].

III.1.4. Par microencapsulation

Le principe actif est stocké dans des microcapsules, elles-mêmes fixées au textile par diffusion ou foulardage. Les capsules éclatent sous action mécanique et libèrent le principe actif. Cependant, lorsque toutes les capsules sont vides le textile n'est plus antibactérien. Dans le même contexte, d'autres molécules cages comme les cyclodextrines peuvent être utilisées. Cette technique est utilisée généralement pour le système de relargage contrôlé d'actifs.

Par exemple, des particules à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou de polyméthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique (PMMA-co-MAA) ont été synthétisées par la méthode émulsion/évaporation de solvant avec du triclosan. Les résultats montrent que le triclosan contenu dans les microcapsules est relargué progressivement au cours du temps et agit par diffusion [1.38]. Goetzendorf-Grabowska et al. [1.73] ont immobilisés aussi des microsphères de poly (L,L-lactide) chargés de triclosan sur un non tissé de viscose. Le triclosan a été incorporé aussi dans la cavité hydrophobe de β -cyclodextrines pour former un complexe d'inclusion qui a été incorporé par la suite dans un film polymère ou dans des fibres synthétiques [1.74].

III.1.5. Par greffage

Cette technique consiste à créer des liaisons covalentes entre la fibre et le principe actif. Par exemple un polymère antimicrobien peut être fixé de manière covalente aux fibres par greffage du monomère et polymérisation de ce dernier, ou directement par polymérisation sur la fibre comme l'a fait *Kanazawa et al.* avec le 3-(triméthoxysilyl) phosphonium chlorure propyltrialkyl sur les fibres de coton ^[1.75]. L'utilisation d'agent de réticulation ^[1.76], ou une réaction entre les groupements fonctionnels du polymère et des fibres, comme la réaction entre polyéthylènimine et les groupements amino ou hydroxyle sur le coton, le polyamide ou la laine, tel que décrit par *Lin et al.* permet un lien permanent de l'agent antibactérien ^[1.77-1.78]. Une technique de traitement de surface telle que les procédés de plasma sera un moyen efficace pour modifier le nombre et la nature des fonctions sur la surface des fibres.

III.2. Activation de surface

En raison de la nature inerte de la plupart des polymères synthétiques, une activation de leur surface doit être réalisée avant l'attachement d'un composé bioactif. L'objectif de ce traitement de surface qui se traduit par la modification physique ou/et chimique préalable à l'application d'un agent antibactérien, sera d'augmenter l'adhésion de celui-ci en créant des liaisons covalentes ou des liaisons intermoléculaires plus fortes entre l'aditif et le substrat.

Plusieurs méthodes de traitement de surface qui visent à modifier les propriétés physico-chimiques des surfaces polymères et à introduire des groupements polaires et réactifs ont été développées:

III.2.1. Modification de surface par voie chimique

Pour l'activation de surface par voie humide, le polymère est traité avec des réactifs chimiques pour générer des groupements fonctionnels à sa surface. Cette approche classique ne nécessite pas un matériel spécialisé et peut donc être menée dans la plupart des laboratoires. Par exemple le polyester (PET) peut être activé par hydrolyse alcaline qui provoque le raccourcissement des chaînes macromoléculaires et la génération de groupements carboxyle et hydroxyle ^[1.79], alors que la génération de groupement amine peut être réalisée par aminolyse de la surface du PET. Cependant ce type de traitement de surface peut engendrer des pertes de masse et des propriétés mécaniques des fibres suite à leur dégradation ^[1.80].

La génération de groupements fonctionnels sur une surface polymère peut être une base pour l'attachement covalent d'agents bioactifs. Par exemple, *Sun et al.* ^[1.81] ont réussi à attacher un peptide avec des liaisons covalentes sur la surface d'un polyester biodégradable (PCL) suite à son hydrolyse alcaline dans une solution d'hydroxyde de sodium. Aussi, l'acide chromique et le permanganate de potassium dans l'acide sulfurique ont été utilisés pour introduire des groupements amine primaire sur la surface d'un film de polyéthylène, suivi d'un attachement covalent d'une enzyme (Lactase) à l'aide de glutaraldehyde ^[1.82].

Le principal avantage de cette technique est que le traitement est susceptible de pénétrer les espaces poreux du textile comparé aux nouvelles techniques de modification de surface. Cependant, elle génère des impacts environnementaux importants dans des applications industrielles.

III.2.2. Modification de surface par traitement plasma

Le plasma est un état de matière élevé en terme d'énergie, dans lequel un gaz est constitué de particules chargées (ions et électrons), d'atomes excités (radicaux libres et molécules métastables) et de photons. En effet, le plasma se forme lorsque le gaz entre deux électrodes est activé suite à l'application d'une différence de potentiel électrique. Durant le traitement, le polymère est exposé au gaz du plasma qui interagit avec sa surface pour la modifier. Ce traitement conduit généralement à la modification des propriétés de mouillage et d'adhésion du polymère ainsi que son énergie de surface et sa rugosité, quatre effets principaux peuvent être engendrés suivant la nature du gaz et le type de polymère ^[I.83-I.84].

- Nettoyage de surface : élimination des contaminants organiques.
- Ablation : élimination d'espèces chimiques et dégradation de la surface polymère.
- Réticulation intermoléculaire: création de liaisons entre les chaînes macromoléculaires.
- Formation de nouveaux groupements fonctionnels par réaction entre les radicaux créés à la surface du polymère et les radicaux présents dans le plasma.

La formation de groupements fonctionnels à la surface d'un polymère peut être contrôlée par la sélection du gaz à utiliser (Ar, N₂, O₂, H₂O, CO₂, NH₃) ainsi que par les paramètres de fonctionnement (pression, puissance, temps, débit de gaz, etc.) ^[I.85]. L'introduction de groupement hydroxyle (—OH), carboxyle (—COOH), carbonyle (>C=O), ainsi que amine (—NH₂) par plasma à air, oxygène, azote ou ammoniac conduit à l'augmentation considérable de la mouillabilité de la majorité des polymères chimiques (PET, PP, PA, PE et PTFE) (Tab. I-2) ^[I.86].

Tableau I-2 : Energies de surfaces et angles de contact de différents polymères avant et après traitement plasma ^[I.86]

	Surface Energy Dynes/cm		Water contact Degrees	
	Before	After	Before	After
Polypropylene PP	29	>73	87	22
Polyethylene PE	31	>73	87	42
ABS	35	>73	82	26
Polyamide PA	<36	>73	63	17
Polyester PET	41	>73	71	18
PTFE	37	>73	92	53

Okuno *et al.* [1.87] ont travaillé sur l'aptitude à la teinture des fibres de PET et de PA-6-6 avec différentes cristallinités et ils ont trouvé que la modification par traitement plasma est concentrée dans la région amorphe du polymère. Aussi, Junkar *et al.* [1.88] montrent qu'en plus de la modification chimique de la surface du PET par plasma à oxygène ou azote, le changement de la morphologie et l'augmentation de la rugosité jouent un rôle décisif pour l'attachement de molécules bioactives.

Plusieurs auteurs ont décrit la possibilité d'utiliser ce type de traitement de surface pour le greffage ou l'amélioration de l'adhésion de certaines molécules bioactives à la surface d'un textile. Par exemples, Hun *et al.* [1.89] décrivent l'activation du PET avec un traitement plasma à oxygène suivi du greffage chimique d'acide acrylique par voie humide et d'une réaction ultérieure avec le chitosan. Yuranova *et al.* [1.90] ont réussi à greffer l'argent à la surface de tissus en polyamide et polyester activés par un plasma à radiofréquence suivi d'une réduction chimique avec le nitrate d'argent.

Aussi, le prétraitement de tissus de PA et PET avec un plasma corona a conduit à l'amélioration de l'adhésion des nanoparticules d'argent à leurs surfaces [1.91].

Gawish *et al.* [1.92] ont utilisé un plasma atmosphérique à hélium oxygéné pour activer la surface d'un non-tissé en polypropylène et ensuite greffer par copolymérisation le méthacrylate de glycidyle (GMA), qui a servi de pont pour greffer directement un agent antibactérien comme le N-(2-hydroxy)propyl-3-triméthylammonium chitosan chloride (HTCC), ou inclure un mélange d'huiles essentielle de citronnelle, de jasmin, de basilic et l'insecticide DEET, dans la cavité de deux type de cyclodextrines (β -CD ou MCT- β -CD) déjà greffés sur le complexe PP-GMA.

III.2.3. Modification de surface par radiation UV

L'absorption d'un rayonnement UV (photons) par un polymère conduit à l'excitation des électrons au voisinage de sa surface, la relaxation rapide de ces électrons peut induire alors différents effets [1.93].

- Une photo-oxydation dans l'air ;
- Une photo-réticulation ;
- Une photo-réaction dans un environnement réactif ;
- Une photo-ablation.

L'ampleur de ces effets dépend essentiellement de la lumière UV (longueur d'onde, intensité de rayonnement...), du matériau à traiter (propriétés chimiques, thermiques et optique) et de l'atmosphère environnante (nature et pression) ^[1.93]. Il existe plusieurs sources de radiation UV utilisées pour le traitement des surfaces polymères, parmi eux, les lasers excimère et les lampes excimère, deux concepts techniques différents qui ont des effets similaires sur les matériaux polymères.

a- Laser Excimère :

Le terme « laser » (Light Amplification by Stimulated Emission Radiation) s'applique à une source émettant un rayonnement monochromatique spatialement et temporellement cohérent. Les lasers excimère utilisant des gaz nobles génèrent des rayons laser dans la région de l'UV (193 à 352nm), comparés aux lasers conventionnels (CO₂ et Nd : YAG) qui eux sont les plus puissants, mais non recommandables pour le traitement des surfaces polymères, puisque ils opèrent à des longueurs d'ondes plus longues et leurs énergies de photon est insuffisante pour la rupture des liaisons moléculaire dans les matériaux polymère ^[1.94]. Les lasers excimère ont été largement étudiés pour la modification de surface de la majorité des surfaces polymères et l'activation pour l'attachement de biomolécule ^[1.95].

b- Lampes UV-excimère :

L'excimère, qui doit son nom à la contraction en anglais de "excited dimer", est une molécule excitée et instable, formée par deux atomes d'un gaz rare. Cette molécule libère une énergie sous forme de photon, lors de son retour à l'état fondamental (deux atomes), avec une longueur d'onde qui dépend du gaz utilisé (Xe, Ar...) ^[1.96]. Les lampes UV-Excimer fonctionnent avec le principe de Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) basé sur la décomposition radiative de l'état excimère créé par une décharge silencieuse dans une colonne de gaz à haute pression. Une lampe typique est constituée de deux tubes concentriques en quartz, deux électrodes (extérieure et intérieure), et une alimentation à haute tension externe (*Fig. I-10*) ^[1.97].

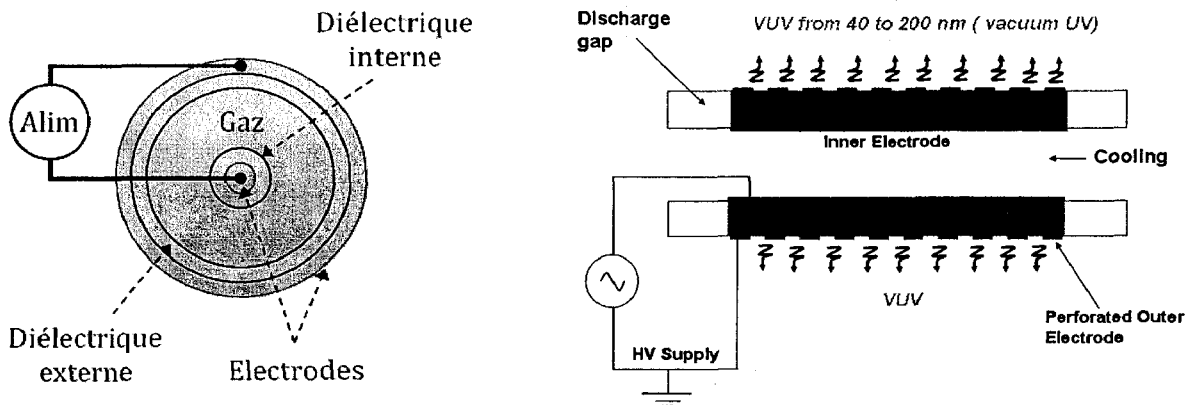


Figure I-10: Principe d'une lampe Excimère à DBD

Ces lampes émettent de la lumière monochromatique intense dans la région UV du spectre, l'énergie des photons ultraviolets absorbée par un polymère est suffisamment élevée pour provoquer des coupures de liaisons dans les matériaux et ainsi créer de radicaux libres qui réagissent avec le milieu environnant pour générer des groupements fonctionnels à la surface nanométrique du polymère, sans pour autant affecter ses propriétés interne ^[1.98-1.99]. Similairement à un traitement plasma, le changement de l'état de surface du polymère par lampe excimère conduit à la modification des propriétés de mouillage et d'adhésion du polymère ainsi que son énergie de surface et sa rugosité ^[1.100-1.101].

Par exemple, *Schollmeyer et al.* ^[1.102-1.103] ont travaillé sur la modification de surface du PET avec une lampe excimère à 222 nm afin d'améliorer sa résistance alcaline et greffer des composés chimiques comme le 1,5-hexadiène et le perfluoro-4 méthyl-2-pentène. Similairement, *Zhengmao et Kelley* ^[1.104] ont greffé un film polyester en l'exposant à 172 nm irradiation VUV en présence de la vapeur de n-nonane et de l'heptadecafluoro-decene. *Gupta et al.* ^[1.105] ont réussi à teindre un tissu de PET avec des colorants basiques grâce à un traitement de surface avec une lampe excimère suivie du greffage d'acide acrylique.

Dans un autre contexte seulement quelques travaux décrivent l'utilisation de cette technique pour l'attachement de molécule bioactive. Par exemple, une enzyme (catalase) a été immobilisée de manière covalente sur un tissu de PET par la combinaison de traitement de surface par voie humide et l'exposition à la radiation d'une lampe excimère ^[1.106].

IV. Fonctionnalisation des textiles avec des biomolécules

Les agents antibactériens d'origine biologique existent en abondance dans la nature et peuvent être d'origine végétale, animale ou produits par certains microorganismes. Les extraits des plantes médicinales en représentent la majeure partie, le tableau I-3 englobe les différentes classes de ces antibactériens avec leurs mécanismes d'action vis-à-vis des bactéries [1.107]. L'utilisation de ce type d'antibactériens pour le traitement des textiles est peu décrite dans la littérature. Certains colorants naturels ont démontré leurs efficacités pour la fonctionnalisation antibactérienne du coton [1.108] et de la laine [1.109].

D'autres extraits comme le neem (azadirachtin) [1.110-1.111] l'aloé vera [1.112] ou la curcumine [1.113] ont été appliqués sur des textiles en laine, coton ou en mélange de PET/Coton.

De plus, certaines huiles essentielles extraites des plantes sont connues pour leur vertu thérapeutique ainsi que leur pouvoir antibactérien [1.114]. Mais l'application de cette catégorie d'antibactériens naturels aux textiles reste très difficile à cause de leur volatilité. Cependant leur encapsulation peut être une solution pour la fonctionnalisation des textiles avec un système de relargage contrôlé d'actifs [1.115].

Tableau I-3: Classes des agents antibactériens dans les plantes

Class	Subclass	Example(s)	Mechanism
Phenolics	Simple phenols	Catechol Epicatechin	Substrate deprivation Membrane disruption
	Phenolic acids	Cinnamic acid	
	Quinones	Hypericin	Bind to adhesins, complex with cell wall, inactivate enzymes
	Flavonoids	Chrysin	Bind to adhesins
	Flavones	Abyssinone	Complex with cell wall Inactivate enzymes Inhibit HIV reverse transcriptase
	Flavonols Tannins	Totanol Ellagitannin	? Bind to proteins Bind to adhesins Enzyme inhibition Substrate deprivation Complex with cell wall Membrane disruption Metal ion complexation
	Coumarins	Warfarin	Interaction with eucaryotic DNA (antiviral activity)
Terpenoids, essential oils		Capsaicin	Membrane disruption
Alkaloids		Berberine Piperine	Intercalate into cell wall and/or DNA
Lectins and polypeptides		Mannose-specific agglutinin Fabatin	Block viral fusion or adsorption Form disulfide bridges
Polyacetylenes		8S-Heptadeca-2(Z),9(Z)-diene-4,6-diyne-1,8-diol	?

IV.1. LA CURCUMINE

La curcumine est l'ingrédient actif d'une plante tropicale, *Curcuma longa* ou Turmeric en anglais. Cultivée principalement en Inde et en Asie du sud Est, cette plante qui peut atteindre plus d'un mètre de hauteur, possède un rhizome rond contenant deux parties : le rhizome-mère (l'ampoule) et plusieurs tubercules cylindriques secondaires (rhizome-doits) (Fig. I-12A). La curcumine est une épice de couleur jaune obtenue après séchage et broyage des rhizomes de la plante, elle représente l'ingrédient principal dans la préparation du curry [1,120]. Elle est largement utilisée comme colorant en cosmétique, en pharmacie et dans les industries alimentaires et textiles, connue en Europe sous la dénomination de « safran indien », et peut se trouver aussi sous différents noms : Naturel Yellow 3, C.I.75300, E100, diferuloylmethane...

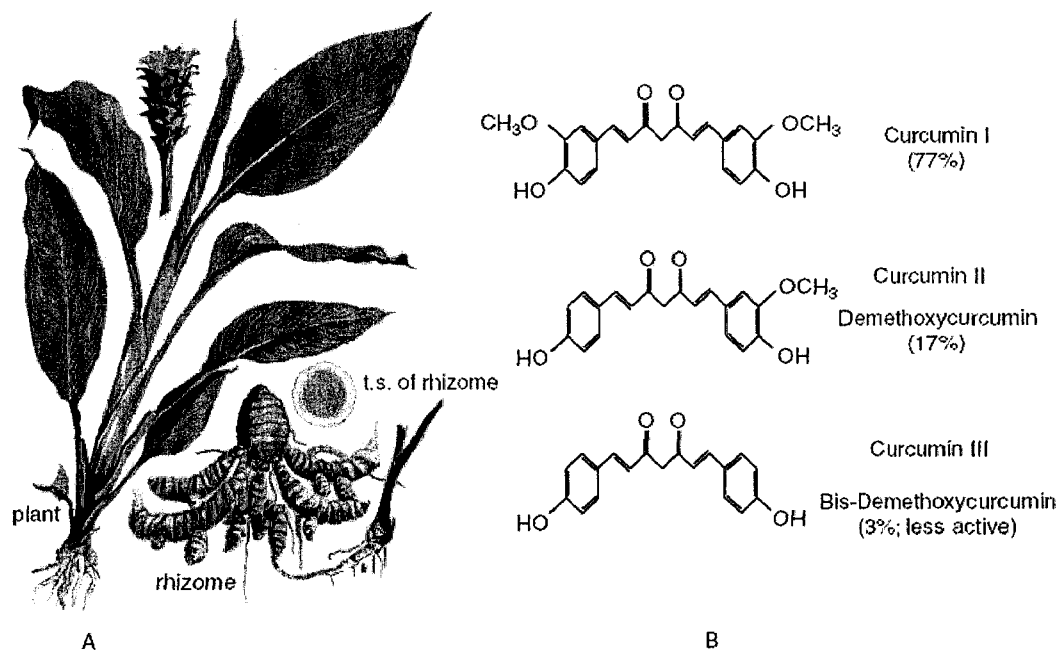


Figure I-12: *Curcuma longa* L. (A), les Formules chimiques de la curcumine et des curcuminoïdes (B)

IV.1.1. Propriétés physico-chimiques de la curcumine

a- Structure chimique et tautomerisation céto-énolique de la curcumine

La curcumine est constituée de trois curcuminoïdes de formules chimiques suivantes (Fig. I-12B): le curcumin ou diferuloylmethane : $C_{21}H_{20}O_6$ (1,7-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,6-heptadienne-3,5-dione), et deux curcuminoïdes de structures voisines : la déméthoxycurcumine (DMC) et la bis- déméthoxycurcumine (BDMC).

Le composé majoritaire (77%) est le curcumine, isolé du "Curcuma Longa" il y a près de deux siècles. Sa structure chimique a été identifiée en 1913 et comprend deux groupements aryle (feruloyl) chromophores joint par un groupe méthylène [1.121]. Les deux groupements aryle ayant des groupes phénoliques qui sont liés de façon symétrique dans une conjugaison par l'intermédiaire de groupement β -dicétone. La fonctionnalité dicétone est également responsable du transfert intramoléculaire d'atome d'hydrogène conduisant à une tautomérisation céto-énolique (Fig. I-13), et ces formes tautomères peuvent aussi exister en différentes formes *cis* et *trans* (Fig. I-14) [1.122].

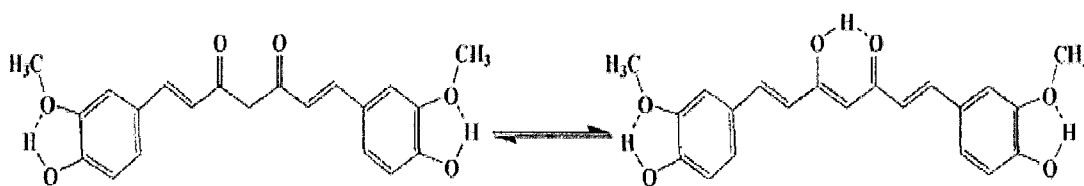


Figure I-13: Tautomerisation céto-énolique du curcumine

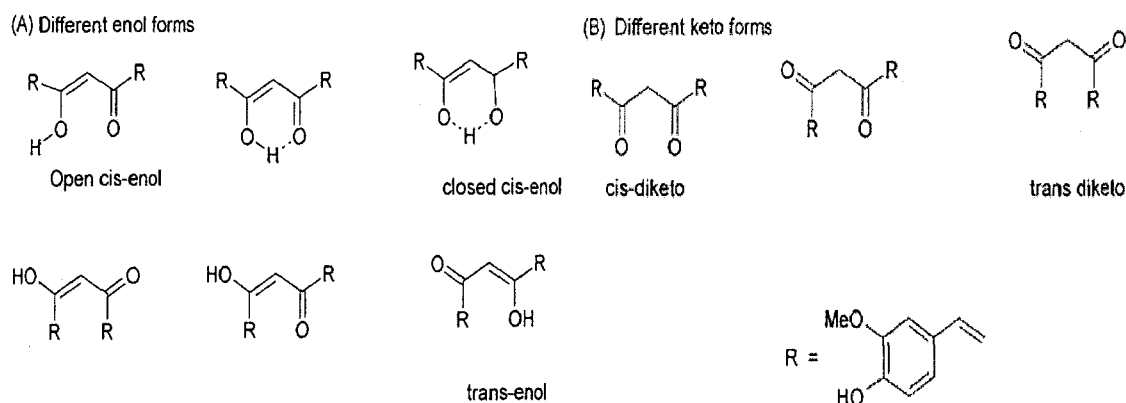


Figure I-14 : Les formes *cis* et *trans* et céto-énol possibles pour le curcumine

b- Solubilité et propriétés spectrales de la curcumine

La curcumine est pratiquement insoluble dans l'eau, mais elle présente différentes solubilités dans les solvants organiques polaires et apolaires. Toutefois, elle est plus soluble dans les solvants alcalins et dans des solvants extrêmement acides. Dans de l'eau alcaline elle a une solubilité marginale qui devient négligeable dans l'eau neutre et acide [1.123]. Selon le solvant, jusqu'à 95% de la curcumine en solution est sous la forme énol [1.124].

Spectre d'absorption UV-visible

Le spectre UV-visible d'une solution de curcumine en solution montre une absorption relativement forte avec un maximum entre 408 et 434 nm ^[I.125]. La longueur d'onde du maximum d'absorption du curcumin varie en fonction du solvant (*Fig. I-15 et Tab. I-4*), plus le solvant est polaire plus celle-ci augmente ^[I.126]. Le coefficient d'extinction molaire (ϵ) pour la curcumine varie de 50000 à 59000 ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dans l'éthanol. La longueur d'onde du maximum d'absorption (λ_{max}) varie de 420 à 430 nm dans une solution éthanolique à 1%. Avec une solution plus diluée λ_{max} varie entre 415 et 425 nm. Les variations de λ_{max} et ϵ sont dues à la pureté et à l'aptitude de la curcumine à former des liaisons hydrogène inter ou intramoléculaires, en fonction du solvant ^[I.127].

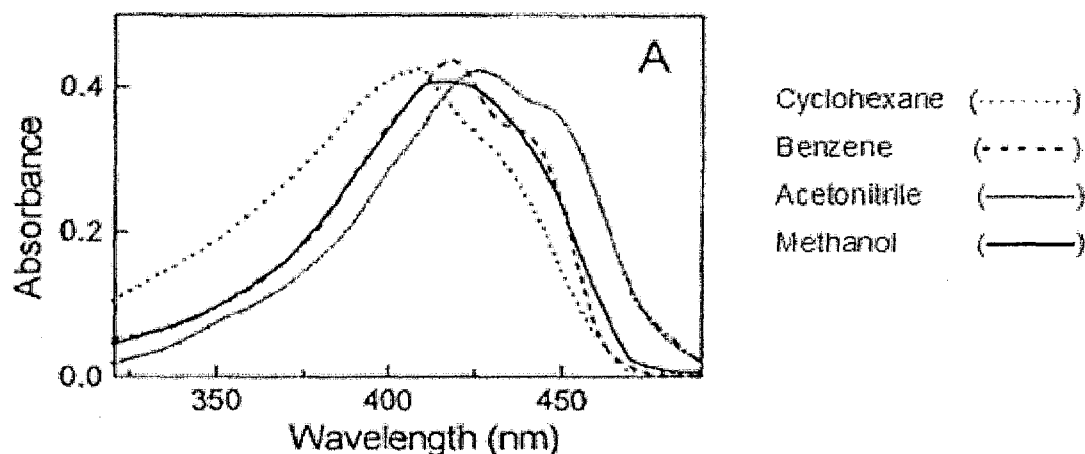


Figure I-15: Spectres d'absorptions du curcumin dans différents solvants

Tableau I-4 : λ_{max} d'absorption et de fluorescence du curcumin dans différents solvants

Solvants	λ_{max} d'absorption (nm)	λ_{max} de fluorescence (nm)
Méthanol	420	560
Cyclohexane	408	446
Benzène	418	464
Toluène	420	460,500
Acétonitrile	422	524
DMF	430	540
Ethanol	430	549

Spectre de fluorescence

Les spectres de fluorescence de la curcumine (Fig. I-16), montrent aussi une dépendance du maximum avec les différents solvants. Plus le solvant est polaire, plus le maximum de fluorescence se décale vers le rouge. Les spectres s'élargissent, aussi, considérablement avec l'augmentation de la polarité des solvants ^[1.126].

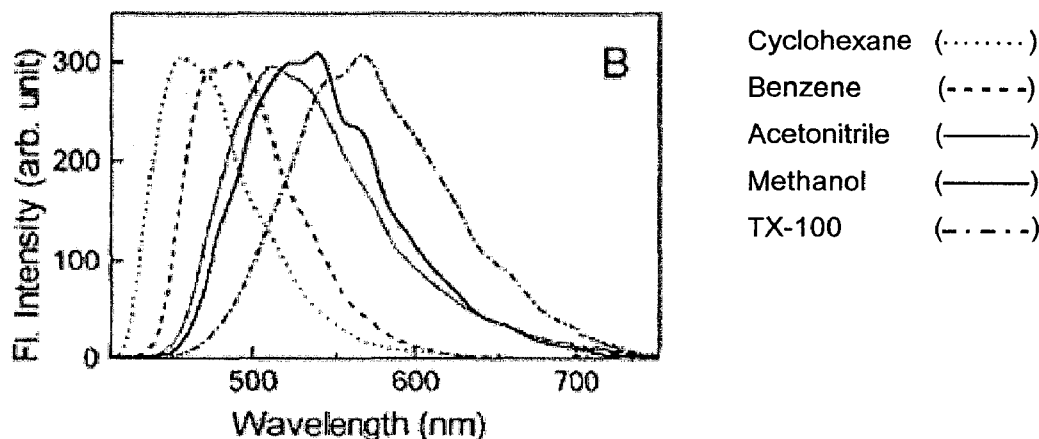


Figure I-16: Spectres de fluorescences du curcumin dans différents solvants

c- Stabilité de la curcumine

En solution aqueuse

La curcumine est insoluble dans l'eau, mais elle est soluble dans une solution alcaline. Sa couleur en milieu aqueux ou en solution est variable, en raison de la dégradation de la curcumine ou des modifications provenant du solvant. Dans une solution acide, la couleur est jaune et elle passe à une couleur marron-rouge et rouge foncé dans une solution alcaline. La cinétique des réactions de dégradation par hydrolyse du curcumin sur une gamme de pH1 à pH11 a été étudiée à l'aide de la technique HPLC par *Tonnesen et Karlsen* ^[1.128]. A pH <1, la solution aqueuse du curcumin possède une couleur rouge qui indique la forme protonée (H_4A^+). Dans une gamme de pH1 à pH7, la majorité des espèces sont sous la forme neutre (H_3A), avec une solubilité dans l'eau très faible et une couleur jaune ^[1.128]. À un pH > 7,5, la couleur passe au rouge et les valeurs de pKa pour la dissociation du proton énolique et des deux protons phénolique du curcumin (H_2A^- , HA^{2-} et A^{3-}) sont pKa1=8,34, pKa2=9.88, et pKa3=10.51 respectivement pour une solution aqueuse à 10^{-5} mol/L comme calculé par *Bernabé-Pineda et al.* ^[1.129].

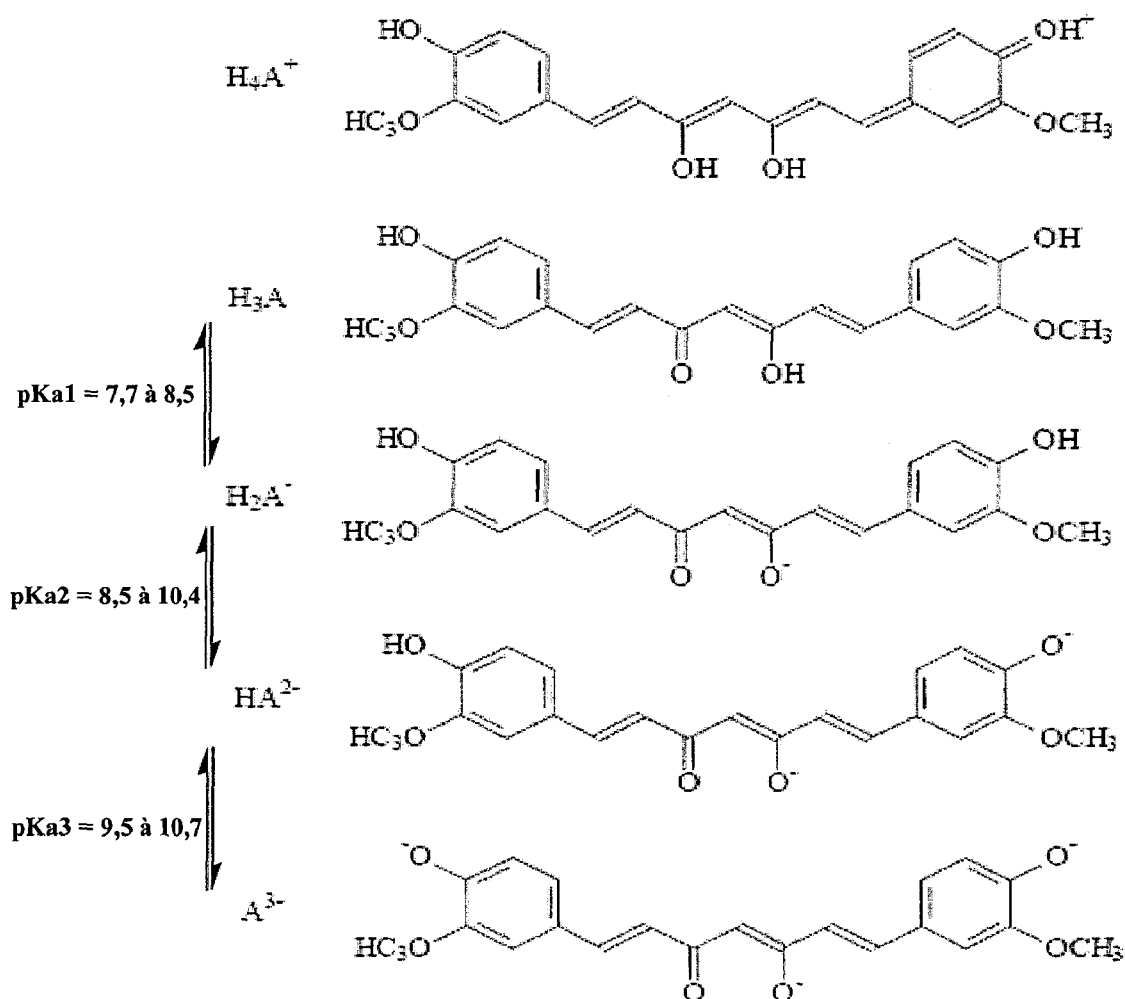


Figure I-17: Equilibre prototropique du curcumin

Les principaux composés colorants de la curcumine sont relativement stables à pH acide, mais ils se décomposent rapidement à des pH supérieur à 7. Dans une étude de la dégradation alcaline du curcumin ^[1,130], les produits de décomposition à pH 7-10 ont été déterminés par chromatographie liquide (HPLC). L'acide férulique et féruloilméthane sont initialement formés, le féruloilméthane ensuite forme rapidement des produits de condensation colorés (principalement jaune ou jaune-brun). Les produits de dégradation formés par hydrolyse de feruolylméthane sont la vanilline et l'acétone (Fig. I-18) et leurs quantités augmentent en fonction du temps d'incubation.

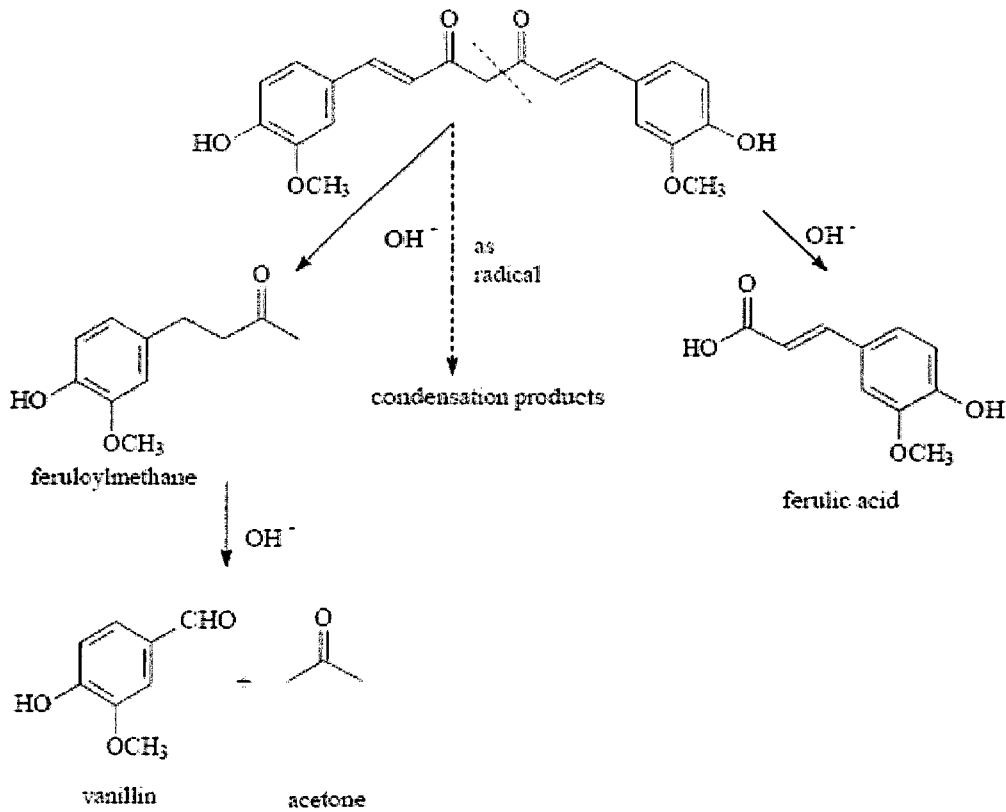


Figure I-18: Dégradation alcaline du curcumine

Stabilité photochimique

La curcumine subit une sévère décoloration sous l'influence de la lumière. Exposée à la lumière UV/visible, elle se décompose tant en solution qu'à l'état solide. Pour une longueur d'onde supérieure à 400 nm et en solution dans l'isopropanol, un produit principal a été isolé. La vanilline, l'acide vanillique, le 4-vinylguaïacol, l'aldéhyde férulique et l'acide férulique ont également été identifiés parmi les produits de dégradation photochimique de la curcumine. Un autre produit mineur provient de la condensation entre l'aldéhyde férulique et l'isopropanol. Le mécanisme de dégradation photochimique de la curcumine en solution dans l'isopropanol (400-510 nm) est donné dans la figure I-19 ^[1.127].

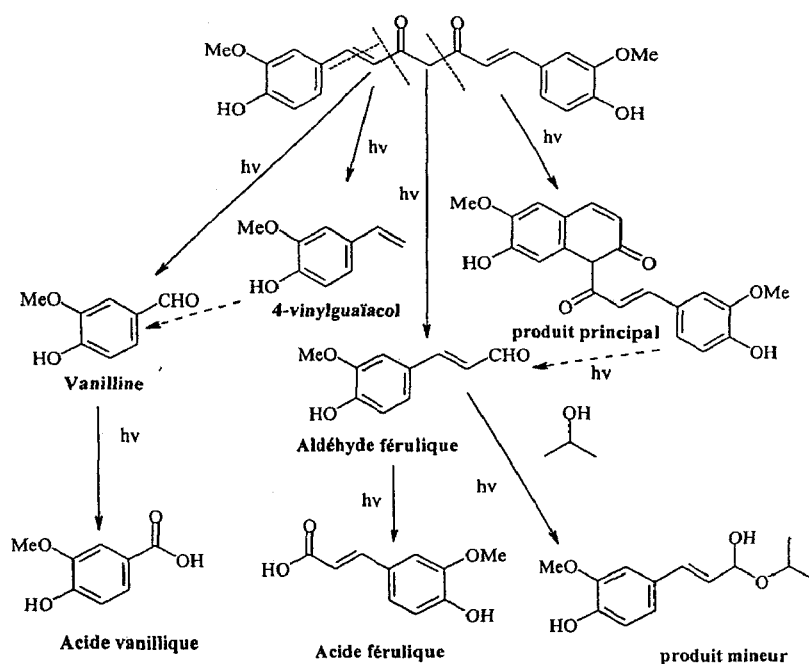


Figure I-19: Dégradation photochimique de la curcumine dans l'isopropanol

Stabilité thermique :

Suresh *et al.* [1.131] ont démontré la vulnérabilité du pont dicétone de la molécule de curcumine sous l'effet de la chaleur (haute température et sous pression (15 psi) pendant 10 minutes). En effet, la formation d'acide férulique, de vanilline, et d'acide vanillique (Fig. I-20) indique que la curcumine est sensible à la chaleur au premier carbone de la chaîne alkyle qui relie les deux noyaux benzéniques.

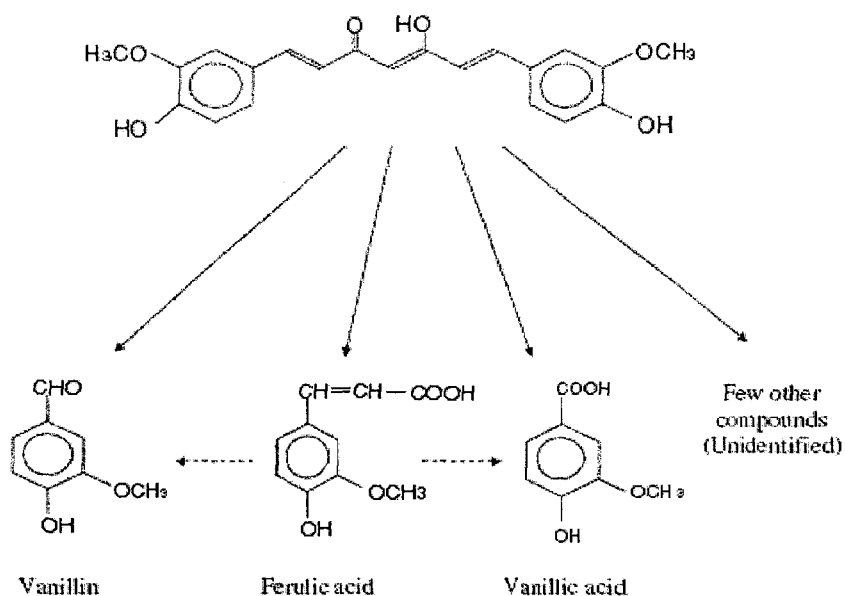


Figure I-20 : Les produits de décomposition thermique du curcumine

IV.1.2. Propriétés biologiques et médicinales de la curcumine

Depuis de longues années, les études sur la curcumine et les curcuminoïdes ne cessent de prouver la capacité de cette molécule à avoir différents effets thérapeutiques, médicaux et biologiques (Fig. I-21). Des études utilisant des systèmes d'indicateurs bactériens ont montré que la curcumine présente une activité biologique et qu'elle peut trouver plusieurs applications dans la photothérapie du psoriasis, le cancer et les maladies bactériennes et virales [1.132]. Mais la façon dont la curcumine produit son pouvoir thérapeutique n'est pas complètement comprise, ses activités anti-oxydante et anti-inflammatoire jouent probablement un rôle très important dans les mécanismes thérapeutiques et médicaux de la curcumine [1.120].

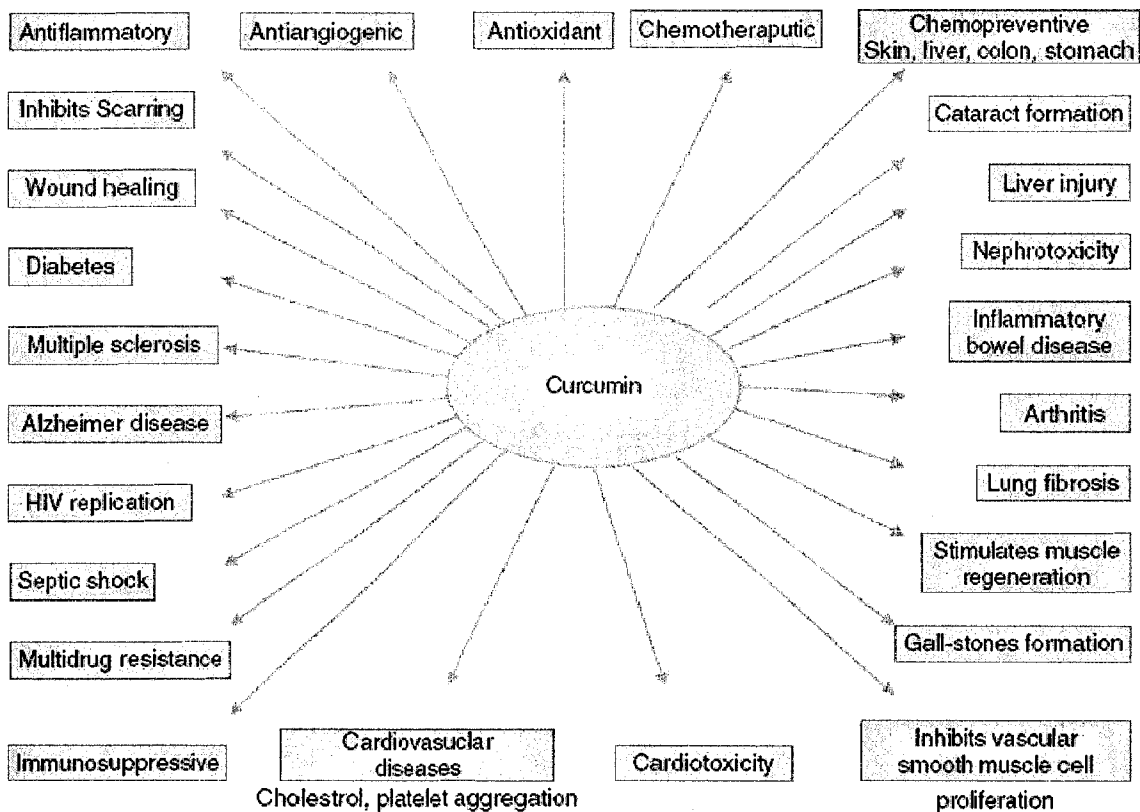


Figure I-21: Propriétés de la curcumine et son effet sur différentes maladies

a- Activité anti-oxydante

L'activité anti-oxydante de la curcumine est reportée dans la littérature depuis 1975, elle agit comme absorbeur de radicaux libre d'oxygène. La curcumine peut inhiber significativement la génération de différentes espèces d'oxygène réactif comme le H₂O₂, qui jouent un rôle important dans le processus d'inflammation. Le mécanisme antioxydant de la curcumine est attribué à sa structure conjuguée unique qui inclut deux phénols méthoxylé et une forme éno! [1.133].

b- Activité anti-inflammatoire

Le pouvoir anti-inflammatoire de la curcumine découle du fait qu'elle est anti-oxydante. Ce qui fait qu'elle est largement utilisée en médecine traditionnelle : traitements des otites chroniques, des ophtalmies purulentes, de manifestations allergiques ou inflammatoires et comme cicatrisant. Le sel de sodium de la curcumine (C) est encore plus efficace comme anti-inflammatoire. Parmi les trois composés présents dans « la curcumine », la déméthoxycurcumine est le composé le plus actif ^[1.127].

c- Activité antibactérienne

Différents travaux décrivent l'activité antibactérienne de la curcumine et de son huile essentielle contre des bactéries comme les *Streptococcus*, les *Staphylococcus* et les *Lactobacillus* etc. ^[1.133]. Mais le mécanisme de cette activité antibactérienne n'est pas complètement compris, on pense que l'existence de groupes méthoxyle et hydroxyle sont responsables de cette activité ^[1.134]. Par contre, une étude expérimentale a démontré la capacité de la curcumine à tuer les bactéries grâce à sa photo-toxicité ^[1.135].

Cependant, il n'existe pas beaucoup de travaux sur le traitement de matériaux polymères avec la curcumine pour des applications antibactériennes. Une seule publication en notre possession décrit l'activité antibactérienne d'un tissu de laine traité à la curcumine, et met en évidence son activité antibactérienne, qui est en relation directe avec la couleur et la concentration en curcumine. En effet, plus la couleur est foncée plus le textile est antibactérien, jusqu'à atteindre une saturation à partir de laquelle cette augmentation n'a plus d'effet sur le pouvoir antibactérien du textile. En plus, cette activité décroît après les opérations de lavages et de vieillissements à la lumière artificielle ^[1.113].

d- Photo-toxicité

La photo-toxicité de la curcumine a été examinée dans différents systèmes, Tonnesen *et al.* ^[1.132] ont étudié l'activité photo-biologiques de la curcumine sur des bactéries après exposition à une source lumineuse (420nm) et ont constaté que la curcumine en association avec la lumière était toxique pour *Escherichia coli*. Dahl *et al.* ^[1.135-1.136] ont montré que le curcumin est actif à faible concentration contre *Staphylococcus aureus*, et que de la lumière est nécessaire à sa photo-activité contre *E. coli*.

Il a été rapporté aussi que les produits de photo-dégradation du curcumin, ainsi que des radicaux libres d'oxygène réactif tels que l'oxygène singulet (1O_2) et des radicaux de superoxyde ($O_2^{\cdot-}$), produits pendant la réaction de photo-excitation du curcumin avec l'oxygène sont responsables de cette photo-toxicité (Fig. I-22) [1.121].

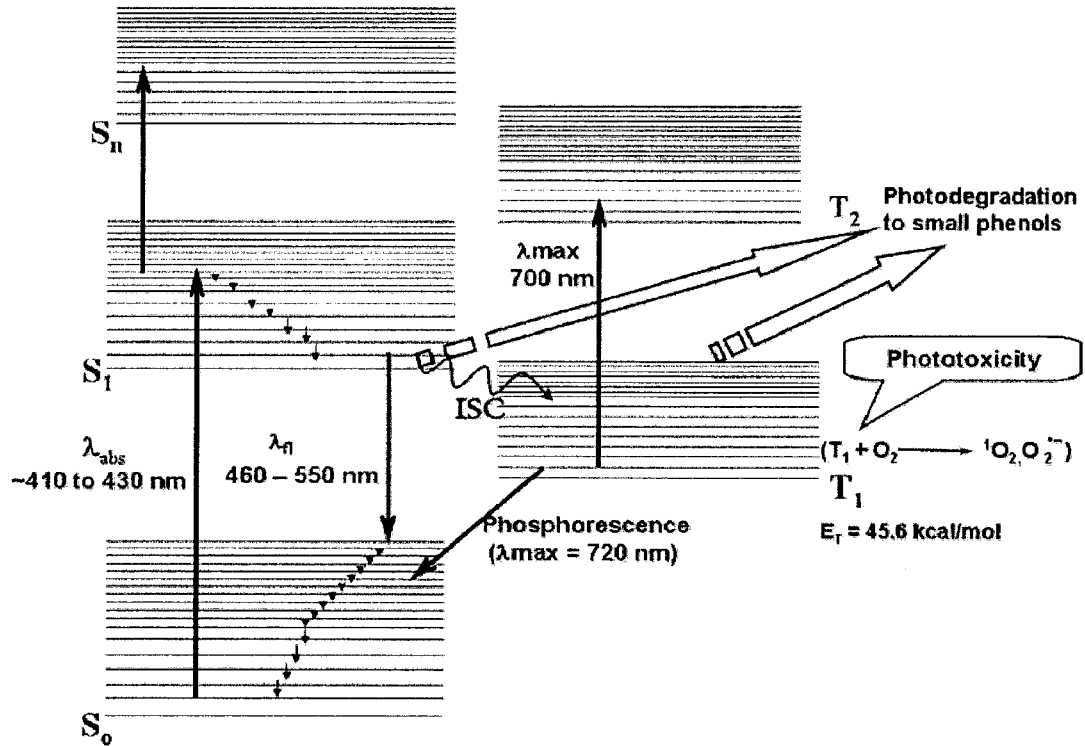


Figure I-22: Diagramme du processus photophysiques et photochimiques du curcumin

IV.2. LA NISINE

La nisine, un peptide produit par *Lactococcus lactis subsp. Lactis*. Le mot nisine dérive de la phrase "Groupe N Inhibitory Substance". Largement utilisée pour la préservation des aliments depuis une cinquantaine d'années, elle a été approuvée comme additif alimentaire (E234) depuis 1969 par l'organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) ainsi que l'organisation mondiale de la santé (OMS) pour le fait qu'elle est saine et sûre pour la santé humaine [1.137]. Elle est commercialement disponible sous le non de Nisapline[®], constituée de 2,5% de nisine pure et biologiquement active mélangée avec des sels et des protéines de lait dénaturées.

IV.2.1. Propriétés physico-chimique de la nisine :

La nisine est un peptide de 3510 Da, avec une structure tridimensionnelle composée de 34 acides aminés. Elle appartient à la classe Ia des lantibiotiques. Ce sont des peptides de nature cationique et qui renferment des acides aminés inhabituels notamment la déhydroalanine (Dha), la déhydrobutyrine (Dhb), la lanthionine (Lan) et la β -méthyllanthionine (MeLan) (Fig. I-23). Elle existe sous deux variantes naturelles, la nisine A et Z qui diffèrent par un seul acide aminé en position 27 : l'asparagine de la nisine Z et l'histidine de la nisine A [1.138].

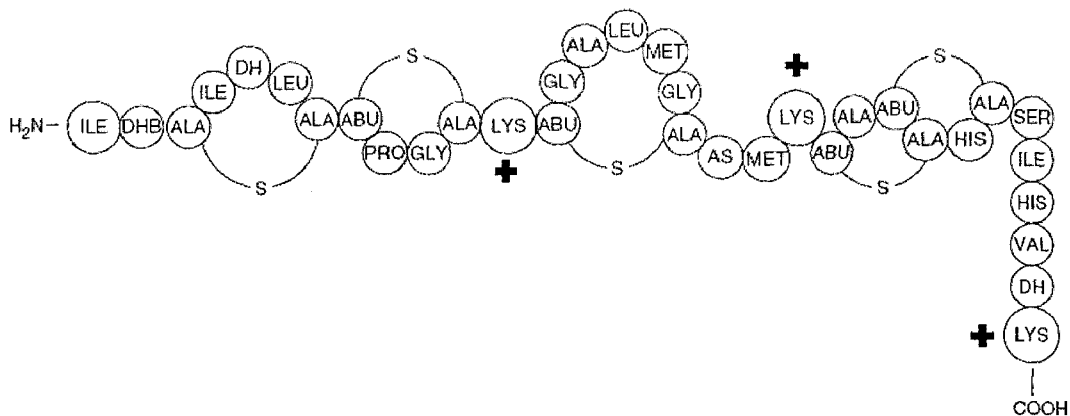


Figure I-23 : Structure de la nisine A, avec identification des charges positives

La combinaison de trois résidus de lysine et une histidine ou plus donne à cette molécule un caractère cationique qui dépend du pH [1.138], elle a un pH isoélectrique $pI = 8-9$, au delà de cette valeur, la nisine forme des multimères par des interactions intermoléculaires responsables de la perte de l'activité biologique [1.139].

La nisine possède un caractère amphiphile avec une partie C-terminale hydrophile et une partie N-terminale plutôt hydrophobe [L.138]. Elle est soluble dans l'eau dans des conditions acides plus que neutres ou basiques, sa solubilité passe de 57 à 0,25 mg.ml⁻¹ lorsque le pH varie de 2 à 8. Aussi, la nisine se conserve mieux à 4 °C qu'à 20 °C [L.140]. Elle est thermostable en fonction du pH, son activité résiduelle reste stable à pH 2 après un traitement de 30 min à 120 °C. Par contre, elle est inactivée à hauteur de 40 % à pH 5 et à température ambiante, de 90 % à pH 6,8 et à 100 % à pH 7 [L.141]. Les cinq ponts thioether semblent être à l'origine de sa thermostabilité, dans une gamme de pH 2-8 et de températures 20, 37 et 75 °C, un optimum de thermostabilité est obtenu à pH 3, avec une stabilité à la température qui augmente avec la diminution du pH [L.142].

IV.2.2. Activité antibactérienne de la nisine :

La nisine est hautement active contre des bactéries pathogènes à Gram positif comme : *Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes*, *Clostridium botulinum*, *Staphylococcus aureus*. Cette activité est dépendante du pH, elle diminue lorsque le pH augmente et atteint son maximum à pH 5,8 [L.143-L.144].

Suite aux interactions électrostatiques entre la nisine et la surface bactérienne grâce à la charge nette positive du peptide et à la présence de phospholipides membranaires chargés négativement de la cellule cible [L.145], la nisine s'attachant au lipide II dans la membrane cytoplasmique et elle y forme un complexe composé de 8 molécules de nisine et 4 molécules lipidiques II. Ce complexe provoque la formation de pores (Fig. I-24), la partie N-terminale hydrophobe se lie et devient partie intégrante de la membrane de la cellule alors que la région C-terminale reste à l'extérieur, causant la perte d'électrolytes du cytoplasme et la mort cellulaire [L.146]. De plus, le lipide II est le principal transporteur des sous-unités peptidoglycane du cytoplasme vers la paroi cellulaire, la nisine bloque ces unités et empêche donc la synthèse correcte de la paroi cellulaire, conduisant à la mort de la cellule [L.147]. La nisine agit donc par deux mécanismes un qui entraîne la formation de pores dans la membrane cytoplasmique et l'autre qui perturbe la biosynthèse de la paroi cellulaire. L'activité antibactérienne de la nisine a été exprimée au début en "Reading Unit (RU)", définie comme la quantité minimum de nisine nécessaire pour inhiber la croissance d'une cellule de *Streptococcus agalactiae*.

Ensuite une référence internationale "International Unit (IU) " a été introduite par l'OMS en 1970, représentant la même valeur que RU, où 40 IU correspondent à 1 µg de nisine pure ou 40 mg de Nisapline [L.139].

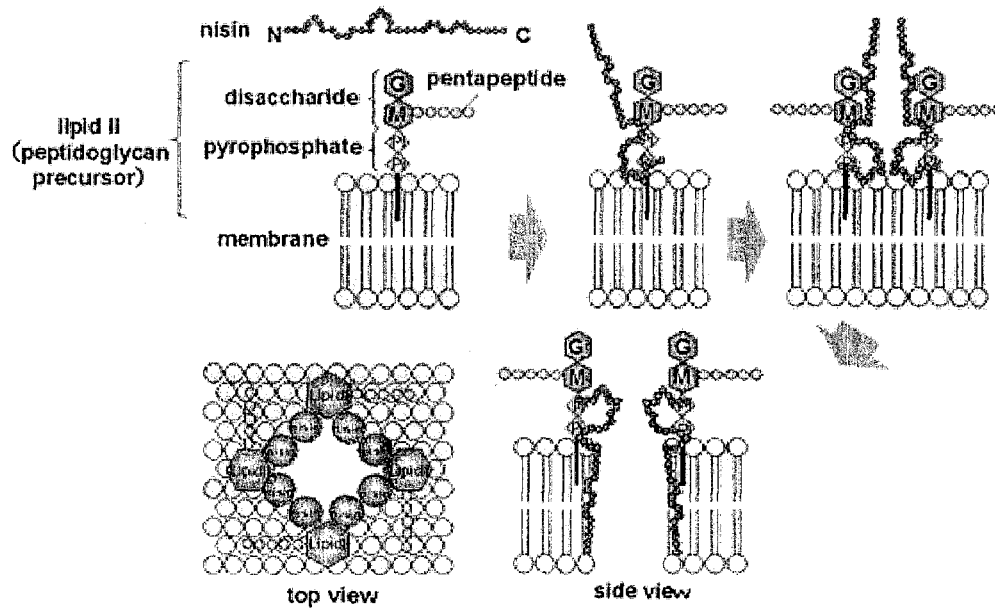


Figure I-24: Représentation schématique du mode d'action antibactérien de la nisine [I.148]

IV.2.3. Adsorption de la nisine aux surfaces polymères

L'utilisation de la nisine pour la fonctionnalisation antimicrobienne de films polymériques a été élucidée dans beaucoup de travaux de recherche, celle-ci est soit incorporée directement dans le polymère pendant le procédé de formation de film, soit appliquée par simple adsorption, ou enduction fine sur la surface avec d'autres biopolymères. Par exemple, la nisine a été incorporée dans des films protéiniques biodégradables [I.149], des films en polyéthylène (PE) [I.150] ou des films d'acide polylactide (PLA) [I.151]. Tous ces travaux concernent le développement d'emballages bioactifs pour la préservation des aliments. Cependant, certains auteurs évoquent la possibilité d'utiliser la nisine pour limiter les infections bactériennes sur les implants prothétiques [I.152].

Par ailleurs, la nisine peut être adsorbée à la surface de différents polymères quelles que soient leurs natures de surface sans perdre son activité originale [I.152]. Les propriétés de la molécule adsorbée, le type de la surface ainsi que le milieu environnant peuvent influencer sa conformation et son arrangement physique à la surface, ainsi que la quantité adsorbée et son aptitude à être désorbée [I.153]. Lakamraju *et al.* [I.154] ont démontré que selon l'hydrophobicité d'une surface, l'arrangement de cette molécule est différent (Fig. I-25). Une surface hydrophile chargée négativement et la nisine positivement provoque des interactions électrostatiques [I.154-I.155].

La partie hydrophobe de la nisine présente moins de contact avec la surface hydrophile ce qui induit à une adsorption intermoléculaire avec une association hydrophobe et un arrangement en multicouches [I.154].

Par contre pour une surface hydrophobe, la partie hydrophobe de la nisine est orientée vers la surface et chaque molécule est suspectée d'occuper une surface plus grande sur une surface hydrophobe que celle hydrophile, mais la couche extérieure formée sur une surface hydrophile est plus importante et les liaisons inter-couche sont plus fortes [I.155]. Une surface hydrophile adsorbe plus de nisine en termes de quantité qu'une surface hydrophobe [I.154].

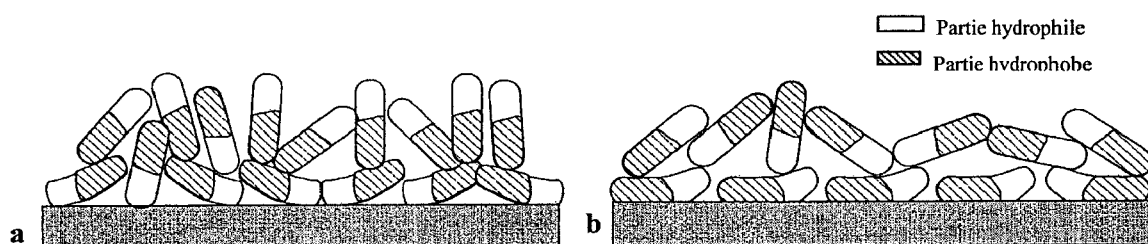


Figure I-25: Proposition schématique de l'organisation de la nisine adsorbée à une surface hydrophile (a) et une autre hydrophobe (b) [I.154]

Leung et al. [I.156] ont expérimenté aussi l'adsorption de cette molécule sur différents films ayant différentes énergies de surfaces et avec variation des conditions de traitement comme la concentration en nisine, le pH, la température et le temps du traitement. Pour des traitements avec des conditions identiques, le film le plus hydrophobe ayant l'énergie de surface la plus faible présente l'activité antibactérienne la plus importante.

Le temps de traitement affecte aussi l'activité antibactérienne des films et ceci que pour des concentrations élevées en nisine. Plus le temps de contact est important plus le film est actif et la quantité adsorbée est importante jusqu'à une certaine saturation de la surface. Le pH peut changer l'activité, les meilleurs résultats ont été observés à des pH bas (pH 2-3), et ceci est dû à la meilleure solubilité et stabilité de la nisine dans des conditions acides.

La température du traitement affecte aussi l'activité antibactérienne et ceci malgré sa stabilité thermique à pH2. Pour des températures inférieures à 30°C, les films traités présentent une activité antibactérienne qui disparaît à une température de 80°C [I.156]. Une augmentation de la température diminue l'affinité de la nisine avec la surface du polymère [I.157].

IV.3. L'ALGINATE

L'alginate est un biopolymère de la famille des polysaccharides, il est soit extrait des algues brunes de mer (*Phaeophyceae*), soit produit par deux souches de bactéries à Gram négatif (*Azotobacter et Pseudomonas*)^[1.158]. L'alginate représente une part importante de la structure membranaire des cellules des algues, où il constitue jusqu'à 40% de la matière sèche^[1.159].

Les principales applications industrielles de l'alginate comme biopolymère sont liées à ses propriétés de stabilisant, d'épaississant et de gélifiants ainsi que sa capacité à retenir l'eau. Largement utilisé comme épaississant dans l'impression textile, il a été rapporté qu'il augmente le rendement de couleur et luminosité. En plus, différentes applications de l'alginate dans l'industrie alimentaire sont actuellement en exploitation. La capacité de ce polysaccharide à stabiliser une solution aqueuse, une dispersion ou une émulsion, ainsi que ses capacités de gélification et d'épaississement, représentent des caractéristiques essentielles pour son utilisation dans les applications alimentaires^[1.160-1.161].

L'alginate répond aussi aux normes d'utilisation dans les secteurs pharmaceutiques et médicaux. Il a été largement utilisé dans les pansements, les soins dentaires, et certaines formulations pour prévenir le reflux gastrique. Toutefois, les applications les plus avancées dans les domaines biotechnologiques et biomédicaux de l'alginate résident dans son utilisation sous forme d'hydrogel pour l'immobilisation de cellules ou de protéines pour des applications qui peuvent aller de la production d'éthanol jusqu'à la transplantation, la thérapie cellulaire ou les système de relargage contrôlé d'antibiotique^[1.162].

Bien que les alginates soient généralement moins sensibles aux attaques microbiennes que de nombreux autres hydrates de carbone, des conservateurs sont recommandés lors de son usage dans des milieux avec un taux d'humidité élevé. Des conservateurs appropriés tels que l'acide sorbique, le sorbate de potassium, l'acide benzoïque, le benzoate de sodium ou des esters d'acide hydroxybenzoïque sont recommandés pour les applications alimentaires. Dans les applications industrielles le formaldéhyde, le pentachlorophénate de sodium et d'autres dérivés phénoliques peuvent être utilisés.

IV.3.1. Propriétés chimiques de l'alginate :

a- Composition chimique de l'alginate

L'alginate est un copolymère composé de deux monomères (entre 100 et 3000), qui sont à la fois uronates, l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique (noté G), sont liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4) (Fig. I-26).

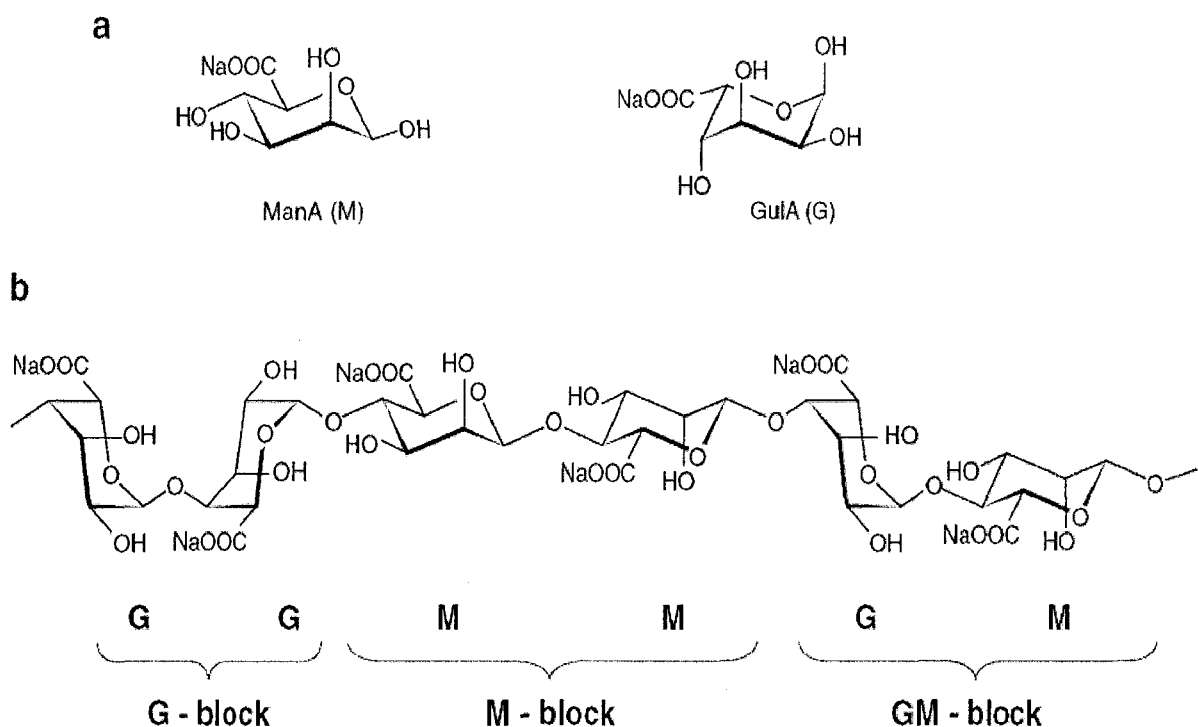


Figure I-26 : Structure chimique de l'alginate de sodium, (a) l'acide β -D-mannuronique (M) et l'acide α -L-guluronique (G), (b) composition de l'alginate avec des blocs G, M et GM.

La composition chimique de l'alginate varie selon les espèces et au sein même des différentes parties de la même plante. La composition en monomères G et M de l'alginate influe directement sur ses propriétés physiques.

Les motifs M et G sont organisés en blocs, formant ainsi des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Comme présenté sur la figure 26, ces blocs forment des régions homopolymériques de motifs M (blocs M), de motifs G (blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG) ^[1.163].

b- Fonctionnalité et Rhéologie de l'alginate

L'alginate de sodium, comme pratiquement tous les sels monovalents d'alginate, est très soluble dans l'eau. La viscosité d'une solution aqueuse d'alginate dépend de nombreux paramètres comme le degré de polymérisation (DP), la concentration, la température, le pH et la présence d'ions divalents :

- Plus la masse molaire de l'alginate est élevée, plus la viscosité de la solution augmente. Le degré de polymérisation peut être contrôlé par variation des conditions d'extraction. La viscosité de l'alginate varie de 10 à 1000 mPa.s (solution à 1%) avec une gamme DP de 100-1000 unités, offrant ainsi des alginates à viscosité basse, moyenne et grande ^[1.164].

- La concentration en alginate influe fortement la viscosité d'une solution d'alginate. Cependant, il n'y a pas de relation simple entre la concentration et la viscosité, mais McDowell a trouvé une équation empirique (Eq. I-2) utile qui s'applique à une vaste gamme d'alginates ^[1.165].

$$\log_{10} \text{viscosité} = a\sqrt{(\text{concentration})} - b \quad \text{Équation I-2}$$

Avec :

a : une constante liée au DP de l'alginate

b : une constante pour un type particulier d'alginate.

De façon générale, la viscosité de l'alginate augmente avec la concentration utilisée, la figure I-27 représente un exemple de la variation de la viscosité en fonction de la concentration et du type d'alginate ^[1.164].

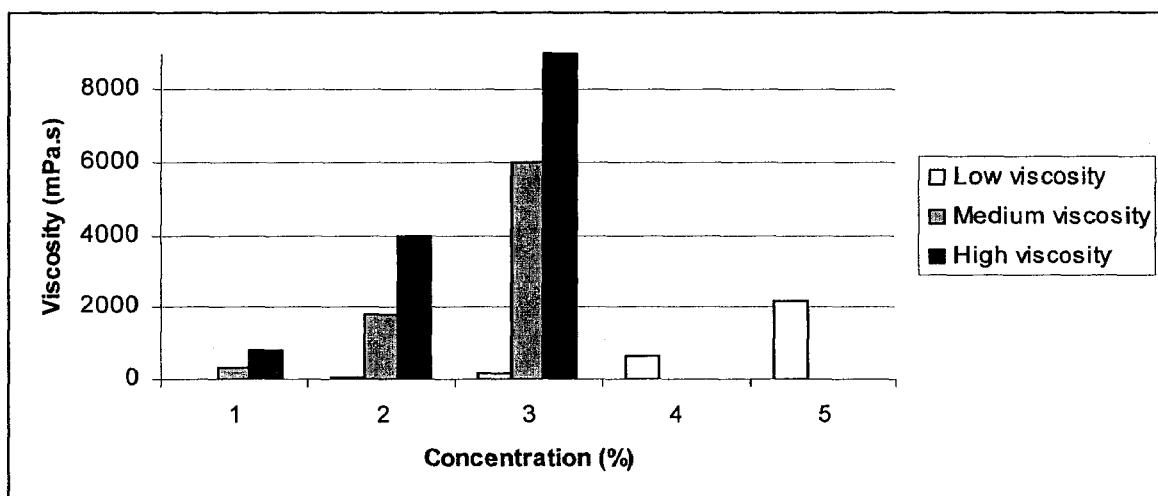


Figure I-27: Variation de la viscosité des solutions d'alginate de sodium en fonction de la concentration (20 °C)

Aussi, la température influe fortement la viscosité de la solution d'alginate. En règle générale, les hausses de température de 1°C conduiraient à une baisse de viscosité d'environ 2,5% (Fig. I-28) ^[1.166], et elle revient à un peu moins de sa valeur d'origine après refroidissement. Toutefois, si une solution d'alginate est maintenue au-dessus de 50°C pendant plusieurs heures, une dépolymérisation peut survenir pour donner une perte permanente de la viscosité. En plus une solution d'alginate peut être congelée et décongelée sans changement de viscosité ^[1.164].

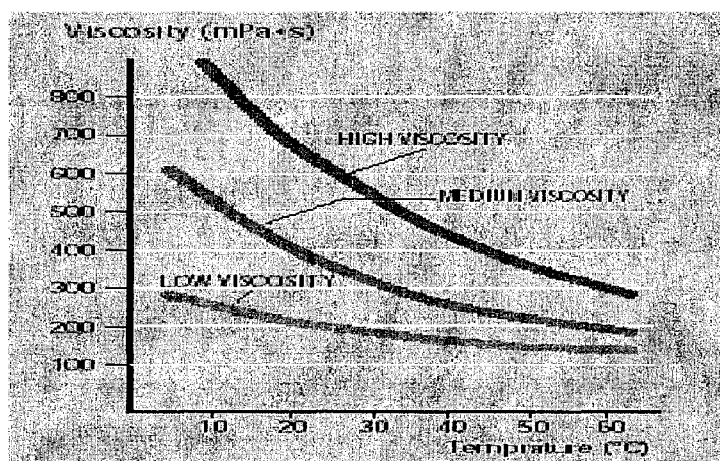


Figure I-28: Viscosité d'une solution à 1% d'alginate de sodium à différentes températures. ^[1.166]

La viscosité des solutions d'alginate n'est pas affectée par la variation du pH pour des valeurs entre pH 5 et pH 11. Mais à un pH inférieur à 5, les ions libres $-\text{COO}^-$ dans la chaîne commencent à devenir protonés ($-\text{COOH}$), de sorte que la répulsion électrostatique entre les chaînes se réduit, provoquant un rapprochement et formation de liaisons hydrogène, produisant des viscosités supérieures. Lorsque le pH est réduit (inférieur aux valeurs des pKa de l'acide mannuronique (3,38) et guluronique (3,65), l'alginate peut précipiter ou former un gel acide. Alors que si le pH est supérieur à 11, une dépolymérisation lente se produit avec une baisse de la viscosité ^[1.167].

La présence de faibles concentrations d'ions de calcium dans une solution d'alginate augmente considérablement sa viscosité, alors qu'une plus grande quantité entraînera la formation d'un gel. L'ajout d'un séquestrant comme le Calgon ou l'EDTA permet de réduire la dureté de l'eau en bloquant les ions Ca^{2+} et par suite, ralentir ou stopper la réaction de gélification ^[1.164].

IV.3.2. Gélification ionique de d'alginate

La propriété principale de l'alginate est sa capacité à former un gel en présence de cations divalents ou multivalents. Ce polysaccharide a montré une capacité à former des liaisons sélectives, et une affinité envers différents ions divalents qui augmente dans l'ordre suivant : $Mg^{2+} \ll Mn^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$ [I.168]. L'affinité et la capacité de gélification de l'alginate dépendent fortement de la composition de l'alginate, et en particulier elle augmente avec l'augmentation de la quantité G-blocks présent dans le polymère [I.169]. Plusieurs auteurs proposent ce qu'on appelle le modèle "egg-box" (Fig. I-29) représentant les liaisons ioniques inter-chaines lors de la formation de gel par des cations divalents, dans lequel deux séquences G face à face lient les ions divalents avec des liaisons par chélation [I.169-I.170-I.171].

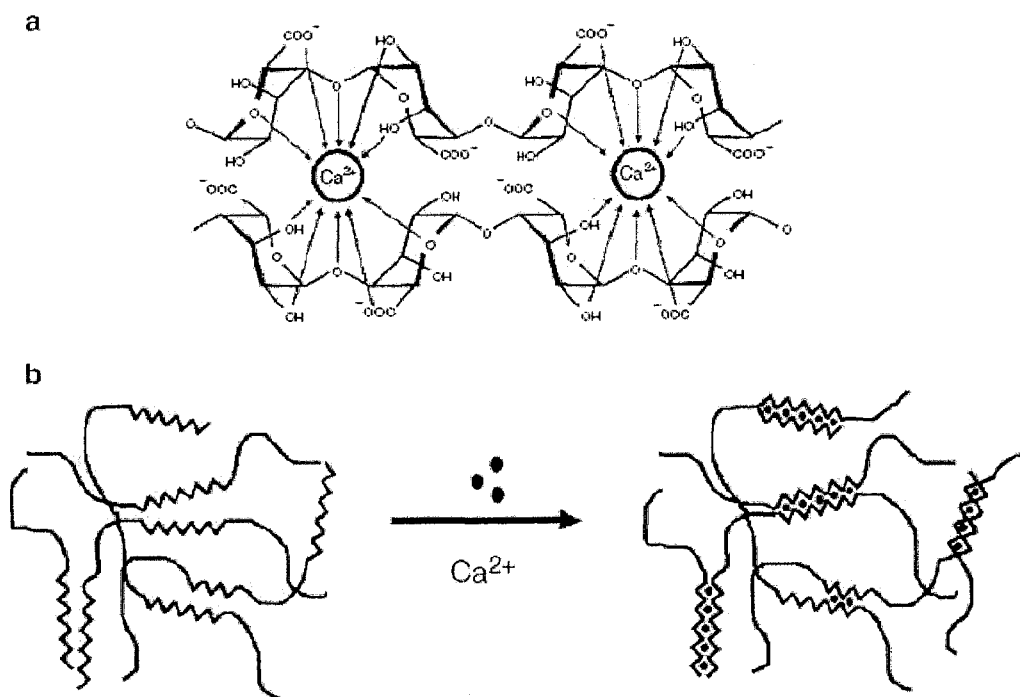


Figure I-29: Liaison de cations divalents Ca^{2+} par alginate - modèle «egg-box». (a) chélation de cations divalents, (b) formation des jonctions Inter-chaine.

La formation de la jonction et de l'hydrogel par addition d'ions divalents peut être décrite comme un processus coopératif avec une liaison défavorable du premier ion et une plus favorable du suivant (mécanisme de fermeture éclair). Il a été rapporté que dans le cas de Ca^{2+} , un minimum de huit à 20 unités G-bloc adjacentes est nécessaire pour la formation d'une jonction stable [I.172]. La cinétique du processus de gélification a été largement étudiée et il a été rapporté qu'elle est influencée par la concentration et la composition de l'alginate, ainsi que la taille des particules du sel de calcium [I.173].

L'influence de l'alternance de séquences sur la cinétique de gélification des réseaux homogènes d'alginate a également été explorée, il a été rapporté en particulier que plus le MG-blocs sont longs dans les chaînes d'alginate, plus rapide est la formation de gel ^[1.174]. Donc, plusieurs facteurs peuvent influencer la formation de gel d'alginate, les proportions en sel, en séquestrant et en alginate tout en respectant les conditions de pH, de solubilité et de température sont les plus importants.

IV.3.3. Les hydrogels d'alginate :

a- Les films et enductions d'alginate :

L'alginate peut être transformé en deux types de films avec des propriétés différentes: des films hydrosolubles (à partir d'alginate de sodium) et d'autres solubles dans l'huile (l'alginate de calcium) ^[1.164]. Les films solubles dans l'eau peuvent être réalisés par évaporation d'une solution d'alginate ou par extrusion de celle-ci dans un solvant non miscible avec l'eau, telles que l'acétone ou l'éthanol. Ces films sont imperméables aux graisses et aux cires, mais permettent le passage de la vapeur d'eau. Ils sont fragiles quand ils sont secs, mais ils peuvent être plastifiés avec le glycérol, le sorbitol ou l'urée ^[1.175]. Alors que les films insolubles dans l'eau peuvent être réalisés par traitement d'un film hydrosoluble avec un cation di-ou trivalents, le Ca²⁺ est le plus souvent utilisé, ou avec un acide. Ils peuvent également être réalisés par extrusion d'une solution d'alginate dans un bain de sel de calcium. Ces films d'alginate ne repoussent par l'eau mais ils vont gonfler suite à une exposition prolongée à l'eau ^[1.176].

La formation de films d'alginate pour supporter des molécules bioactives a été décrite par plusieurs auteurs. Par exemple *Pranoto et al.* ^[1.177] ont étudié l'incorporation de l'huile d'ail en tant qu'agent antibactérien naturel dans des films d'alginate pour l'application comme emballage bioactif. Dans le même contexte, *Millette et al.* ^[1.178] ont immobilisé la nisine dans un film d'alginate par mélange dans la solution d'alginate avant l'opération de réticulation du film.

Dans un autre contexte, *Kim et al.* ^[1.179] ont appliqué des nanoparticules d'un complexe d'alginate de sodium-ammonium quaternaire sur un tissu de coton par foulardage dans une solution colloïdale contenant l'ammonium quaternaire encapsulé dans les particules d'alginate par gélification ionique dans le sel de calcium, ceci pour le développement de textile antibactérien.

Aussi, *Mihailović et al.* [1.180] ont lié l'alginate sur un tissu de PET par thermo-réticulation, ensuite des nanoparticules de TiO₂ ont été diffusées dans le film d'alginate ainsi formé pour conférer au textile des propriétés antibactériennes et anti-UV.

b- Les fibres d'alginate :

L'alginate peut être transformé sous forme de fibres en forçant une solution d'alginate de sodium au travers les orifices d'une filière dans une solution de chlorure de calcium [1.181]. Ces fibres peuvent être utilisées dans le domaine des traitements des plaies. En effet, lorsque ces fibres entrent en contact avec l'exsudat d'une plaie, des ions calcium sont échangés contre des ions sodium de sorte qu'un mince gel se forme, limitant ainsi le collage du pansement à la plaie. Une telle gélification permet d'hydrater la plaie en surface ce qui est bénéfique car un milieu humide favorise la guérison et conduit à une meilleure cicatrisation. Aussi, la complexation de ces fibres avec un agent antibactérien comme le chitosan lors de l'opération de filage est possible [1.182].

IV.3.4. Propriétés de diffusion des hydrogels d'alginate :

La propriété de diffusion des hydrogels d'alginate est fonction de la taille des pores et leur distribution au sein du réseau formé. Il a été rapporté que les alginates traités avec le calcium forment des réseaux caractérisés par une taille de pores comprise entre 50 et 1500 Å [1.183]. L'autodiffusion de petites molécules est très peu affectée par le réseau d'alginate. En effet, le taux de diffusion du glucose et d'éthanol ont été reportés à environ 90% de leurs valeurs correspondantes dans l'eau [1.184]. Alors que la diffusion de molécules plus grandes, comme les protéines, est un peu plus difficile, bien que les protéines possèdent une masse molaire plus élevée, elles sont en mesure de diffuser hors de l'hydrogel avec un taux qui dépend de leur taille [1.184-1.185].

La diffusion des molécules à partir des hydrogels d'alginate dépend à la fois la concentration en ions de gélifiant (Ca²⁺) ainsi que la concentration et la composition du polymère. L'utilisation d'une plus forte concentration d'ions divalents, tels que le calcium, va entraîner la formation d'un gel plus compact et conduit à une augmentation de la taille des pores et donc une plus grande diffusion des protéines [1.186]. De plus, une augmentation de la concentration en polysaccharide induit une diminution de la taille des pores, alors que l'augmentation de la teneur des résidus G dans la chaîne polymère a l'effet inverse. Ce dernier effet a été corrélé avec la condensation de jonctions suite à l'ajout de l'ion divalent qui est favorisée par la présence de long blocs-G [1.185-1.186].

Références bibliographiques

- [I.1] T. Hart et P. Shears (1997), Atlas de poche de microbiologie-1^{er} édition, Flammarion Médecine-Sciences, 314p
- [I.2] Site des Biotechnologies de l'académie de Bourgogne, Ressources pédagogique, Microbiologie, http://stl_bjb.ac-dijon.fr/microbio/mparoibacterienne.htm (01/02/2010)
- [I.3] Université Paris-VI, Faculté de médecine Pierre et Marie-Curie, Deuxième Cycle des Etudes Médicales - 1^{ère} année. Bactériologie, 2003, 122p
- [I.4] M. Van Loosdrecht, J. Lyklema, W. Norde, G. Schraa et A. Zehnder (1987). The Role of Bacterial Cell Wall Hydrophobicity in Adhesion. *Applied and environmental microbiology*, 53(8): p1893-1897.
- [I.5] C. Krekeler, H. Ziehr, J. Klein (1989). Physical methods for characterization of microbial surfaces. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 45 (11-12): p1047-1055.
- [I.6] J. Dankert, A. Hogt et J. Feijen (1986). Biomedical polymers: Bacterial adhesion, colonization, and infection. *CRC Crit. Rev. Biocomp.* 2: p219-301.
- [I.7] M. Van Loosdrecht, J. Lyklema, W. Norde, G. Schraa, A. J. Zehnder (1987). Electrophoretic Mobility and Hydrophobicity as a Measure to Predict the Initial Steps of Bacterial Adhesion. *Applied and environmental microbiology*, 53(8): p1898-1901.
- [I.8] A. Jacobs, F. Lafolie, J.M. Herry et M. Debroux (2007). Kinetic adhesion of bacterial cells to sand: Cell surface properties and adhesion rate. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 59 (1): p35-45.
- [I.9] H. Busscher, M.N. Bellon-Fontaine, N. Mozes, H.C. Van Der Mei, J. Sjollema, O. Cerf et P.G. Rouxhet (1990). Deposition of *Leuconostoc mesenteroides* and *Streptococcus thermophilus* to solid substrata in a parallel flow cell. *Biofouling* 2: p55-63.
- [I.10] Kenneth Todar (2004). Web Review of Todar's, Online Textbook of Bacteriology. *Science Magazine*, 304: p. 1421. <http://www.textbookofbacteriology.net/>
- [I.11] J.P. Euzéby (1998). Dictionnaire de Bactériologie Vétérinaire. *Société de Bactériologie Systématique et Vétérinaire*. www.bacdico.net
- [I.12] H.J. Busscher, R. Bos et H.C. Van der Mei (1995). Initial microbial adhesion is a determinant for the strength of biofilm adhesion. *FEMS Microbiology Letters*, 128: p229-234.
- [I.13] M. Van Loosdrecht, J. Lyklema, W. Norde et A.J. Zehnder (1990). Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiological reviews*, 54(1): p75-87.

- [I.14] D.R. Korber, J.R. Lawrence, H.M. Lappin-Scott, J.W. Costerton (1995). Growth of microorganisms on surfaces. *Microbial biofilms/* Ed. par H.M. Lappin-Scott et J.W. Costerton. *Cambridge University Press*: p15–45.
- [I.15] H.J. Busscher et A.H. Weerkamp (1987). Specific and non-specific interactions in bacterial adhesion to solid substrate. *FEMS Microbiology Reviews*, 46: p165–174.
- [I.16] M. Habash et G. Reid (1999). Microbial biofilms: their development and significance for medical device-related infections. *Journal of Clinical Pharmacology*, 39: p887-898.
- [I.17] D. Haras (2005). Biofilms et altérations des matériaux : de l'analyse du phénomène aux stratégies de prévention. *Matériaux et Techniques* 93 : p 27-41.
- [I.18] A. Riquet, J. Herry, F. Poncin-Epaillard, G. Legeay et M. Bellon-Fontaine (2008). Développement de matériaux plastiques à surfaces modifiées et maîtrise de la biocontamination. *Technique de l'Ingénieur - Recherche et Innovation*, RE103-1.
- [I.19] N. Satou, J. Satou, H. Shintani et K. Okuda (1988). Adherence of streptococci to surface-modified glass. *Journal of general microbiology*, 134 (5): p1299-1305.
- [I.20] A.H. Hogt, J. Dankert, J.A. De Vries et J. Feijen (1983). Adhesion of coagulase-negative staphylococci to biomaterials. *Journal of general microbiology* 129 (9): p2959-2968.
- [I.21] G. Harkes, J. Feijen et J. Dankert (1991). Adhesion of *Escherichia coli* on to a series of poly (methacrylates) differing in charge and hydrophobicity. *Biomaterials* 12 (9): p853-860.
- [I.22] D.F. Rodrigues et M. Elimelech (2009). Role of type 1 fimbriae and mannose in the development of *Escherichia coli* K12 biofilm: from initial cell adhesion to biofilm formation. *Biofouling*, 25 (5): p401-411.
- [I.23] J.D. Patel, M. Ebert, K. Stokes, R. Ward et J.M. Anderson (2003). Inhibition of bacterial and leukocyte adhesion under shear stress conditions by material surface chemistry. *Journal of biomaterials science, Polymer edition*, 14 (3): p279-295
- [I.24] C. Sousa, P. Teixeira et R. Oliveira (2009). Influence of Surface Properties on the Adhesion of *Staphylococcus epidermidis* to Acrylic and Silicone, *International Journal of Biomaterials*, Vol. 2009: p1-6.
- [I.25] R.M. Donlan (2002). Biofilms: microbial life on surfaces. *Emerging infectious diseases*, 8(9): p881-890.
- [I.26] M. Fletcher (1988). Attachment of *Pseudomonas fluorescens* to glass and influence of electrolytes on bacterium-substratum separation distance. *Journal of bacteriology*, 170 (5): p2027-2030.
- [I.27] M.M. Cowan, T.M. Warren, M. Fletcher (1991). Mixed species colonization of solid surfaces in laboratory biofilms. *Biofouling*, 3 (1): p23-34.

- [I.28] D. Orstavik (1977). Sorption of *Streptococcus faecium* to glass. *Acta pathologica et microbiologica Scandinavica*, 85B (1): p38-46.
- [I.29] M. Takashima, F. Shirai, M. Sageshima, N. Ikeda, Y. Okamoto et Y. Dohi (2004). Distinctive bacteria-binding property of cloth materials. *American journal of infection control*, 32 (1): p27-29.
- [I.30] J. Koziarz et H. Yamazaki (1998). Immobilization of bacteria onto polyester cloth. *Biotechnology Techniques*, 12 (5): p407-410.
- [I.31] J. Koziarz et H. Yamazaki (1999). Stabilization of polyvinyl alcohol coating of polyester cloth for reduction of bacterial adhesion. *Biotechnology Techniques*, 13 (04): p221-225.
- [I.32] P. Dineen (1969). Penetration of Surgical Draping Material by bacteria. *Hospitals* 43 (19): p82-85.
- [I.33] Exposition. Fourmies (Nord), Musée du textile et de la vie sociale de Fourmies (2004). Catalogue par F. Hamaide, Textiles techniques: usages et future. 96 p.
- [I.34] B.S. Gupta (1988). Effect of structural Factors on the absorbent characteristics of nonwovens. *TAPPI Proceedings, 1988 Nonwovens Conference* 71(8): p147-152.
- [I.35] X. Chen, Ph. Vroman, M. Lewandowski et A. Perwuelz (2009). Study of the influence of fiber diameter and fiber blending on liquid absorption inside nonwoven structures. *Textile Research Journal*, 79 (15): p1364-1370.
- [I.36] T. Ramachandran, K. Rajendrakumar et R. Rajendran (2004). Antimicrobial Textiles-an Overview. *IE. Journal*, 84: p42-47.
- [I.37] Y. Gao et R. Cranston (2008). Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles. *Textile Research Journal*, 78: p60-72.
- [I.38] E. Heine, H.G. Knops, K. Schaefer, P. Vangeyte, et M. Moeller (2007). Antimicrobial Functionalisation of Textile Materials. *Multifunctional Barriers for Flexible Structure/ ed. par S. Duquesne, C. Magnie et G. Camino, Hardbound-Springer*: p23-36.
- [I.39] A.N. Neely et M.P. Maley (2000). Survival of Enterococci and Staphylococci on Hospital Fabrics and Plastic. *Journal of Clinical Microbiology*, 38 (2): p724-726.
- [I.40] E. Scott et S.F. Bloomfield (1989). The survival and transfer of microbial contamination via cloths, hands and utensils. *Journal of Applied Microbiology*, 68 (3): p271-278.
- [I.41] G. Pavon-Djavid, G. Héлары et V. Migonney (2005). Les biomatériaux inhibiteurs de l'adhérence et de la prolifération bactérienne : un enjeu pour la prévention des infections sur matériel prothétique. *ITBM-RBM* 26 (3): p183-191.
- [I.42] Y. Qin (2007). Smart wound-care materials. *Smart textiles for medicine and healthcare/ed. par L. Van Langenhove, Woodhead Textiles Series No. 63*: p27-48

- [I.43] D. Höfer (2006). Antimicrobial Textiles: Skin-Borne Flora and Odour. *Biofunctional Textiles and the Skin/ed. par U.C. Hipler, P. Elsner. Karger vol.33*: p67-77.
- [I.44] D. Höfer (2006). Antimicrobial Textiles: Evaluation of Their Effectiveness and Safety. *Biofunctional Textiles and the Skin/ed. par U.C. Hipler, P. Elsner Karger vol.33*: p42-50.
- [I.45] G. Sun and S.D. Worley (2005). Chemistry of durable and regenerable biocidal textiles. *Journal of Chemical Education*, 82 (1): p60-64.
- [I.46] P.M. Davidson, V. Juneja et J.K. Branen (2002). *Antimicrobial agents, in Food Additives/2nd ed. par A.L Branen, P.M Davidson, S. Salminen et J.H. Thorngate, Marcel Dekker*: p563–620.
- [I.47] Block SS (2001). Definition of terms. *Disinfection, sterilization, and preservation. Lea & Febiger*: p19-28.
- [I.48] J. Duval (1989). Classification et mécanismes d'action des agents antibactériens, *Bactériologie médicale, 2e ed. Flammarion Médecine Science*: p273-96.
- [I.49] M. Archambaud (2002). Méthodes d'évaluation de l'activité des antibiotiques, *Revue Française de Brûlologie*, 1: p141-144.
- [I.50] G. McDonnell et A.D. Russell (1999). Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. *Clinical Microbiology Reviews*, 12: p147-179.
- [I.51] J. Scholz, G. Nocke, F. Hollstein et A. Weissbach (2005). Investigations on fabrics coated with precious metals using the magnetron sputter technique with regard to their anti-microbial properties. *Surface & Coatings Technology*, 192: p252-256
- [I.52] A. Yadav, V. Prasad, A.A. Kathe, S. Raj, D. Yadav, C. Sundaramoorthy et N. Vigneshwaran (2006), Functional Finishing in Cotton Fabrics using Zinc Oxide Nanoparticles, *Bulletin of Materials Science*, 29: p641–645.
- [I.53] M.S. Antelman (2001). High Performance Cobalt (II, III) Oxide, Antimicrobial Textile Articles, *United States Patent no 6,228,491*.
- [I.54] Hoon Joo Lee and Sung Hoon Jeong (2005). Bacteriostasis and Skin Innoxiousness of Nanosize Silver Colloids on Textile Fabrics. *Textile Research Journal*, 75: p551-556
- [I.55] World Resources institute (1998). The United Nations Environment Programme. *Environmental change and human health: Heavy metals and health*.1p. <http://www.wri.org/publication/content/8375>
- [I.56] K.L. Rule, V.R. Ebbett, P.J. Vikesland (2005). Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan. *Environmental Science & Technology*, 39(9): p3176-3185.

- [I.57] D.E. Latch, J.L. Packer, W.A. Arnold, K. McNeill (2003). Photochemical Conversion of Triclosan to 2,8-Dichlorodibenzo-p-dioxin in Aqueous Solution, *Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry* 158 (1): p63-66.
- [I.58] J. Fleurette, J. Freney, M. Reverdy (1996). Les ammoniums quaternaires. *Antisepsie et désinfection*, Editions Eska : p174-198.
- [I.59] D. Tennstedt (2008). Pathologies induites par les ammoniums quaternaires : de la maison au travail: Pathologies dermatologiques, *Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique*, 48 (3) : p246-248.
- [I.60] Lei Qian et Gang Sun, (2004). Durable and Regenerable Antimicrobial Textiles: Improving Efficacy and Durability of Biocidal Functions. *Journal of Applied Polymer Science*, 91: p2588-2593.
- [I.61] W. D. Schindler and P. J. Hauser. Chemical finishing processes. *Chemical finishing of textiles*, Woodhead Textiles Series No. 32: p7-27.
- [I.62] Y.H. Kim, H.M. Choi, J.H. Yoon (1998). Synthesis of a quaternary ammonium derivative of chitosan and its application to a cotton antimicrobial finish. *Textile Research Journal*, 68: p428-434.
- [I.63] Y.S. Chung, K.K. Lee et J. W. Kim (1998). Durable press and anti-microbial finishing of cotton fabric with a citric acid and chitosan treatment. *Textile Research Journal*, 68 (10): p772-775.
- [I.64] H.J. Lee, S.Y. Yeo et S.H. Jeong (2003). Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics. *Journal of Materials Science*, 38: p2199-2204.
- [I.65] J.W. Mao et L. Murphy (2001), Durable Freshness for Textiles, *AATCC Review*, 1: p28-31.
- [I.66] Y.H. Kim et G. Sun (2002). Functional Finishing of Acrylic and Cationic Dyeable Fabrics: Intermolecular Interactions. *Textile Research Journal*, 72: p1052-1056.
- [I.67] Z.S. Cai et G. Sun (2004). Antimicrobial Finishing of Acrilan Fabrics with Cetylpyridinium Chloride. *Journal of Applied Polymer Science*, 94: p243-247.
- [I.68] M.L. Wallace (2001). Testing the Efficacy of Polyhexamethylene Biguanide as an Antimicrobial Treatment for Cotton Fabric. *AATCC Review*, 1: p18-20.
- [I.69] D.T. Ward (1999). Fibres en polypropylène antibactériennes et antifongiques permanentes. *ITB Internatonal Textile Bulletin* 1 (99): p44-45.
- [I.70] T. Kawata et K. Gohsen (1998). First Permanently Antibacterial and Deodorant Fibers. *Chemical Fibers International*, 48: p38-43.
- [I.71] B.D. Kalyon et U. Olgun (2001). Antibacterial Efficacy of Triclosan-incorporated Polymers, *American Journal of Infection Control*, 29: p124-125.

- [I.72] S.M. Iconomopoulou, A.K. Andreopoulou, A. Soto, J.K. Kallitsis et G.A. Voyiatzis (2005). Incorporation of Low Molecular Weight Biocides into Polystyrene-divinyl Benzene Beads with Controlled Release Characteristics. *Journal of Controlled Release*, 102: p223-233.
- [I.73] B. Goetzendorf-Grabowska, H. Krolikowska, et M. Gadzinowski, (2004). Polymer Microspheres as Carriers of Antibacterial Properties of Textiles: A Preliminary Study. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 12: p62-64.
- [I.74] J. Lu, M.A. Hill, M. Hood, D.F. Greeson, J.R. Horton, P.E. Orndorff, A.S. Herndon et A.E. Tonelli (2001). Formation of Antibiotic, Biodegradable Polymers by Processing with Irgasan DP300R (Triclosan) and its Inclusion Compound with Beta-cyclodextrin, *Journal of Applied Polymer Science*, 82: p300-309.
- [I.75] A. Kanazawa, I. Ikeda et I. Endo (1994). Polymeric phosphonium salts as a novel class of cationic biocides. VI. Antibacterial activity of fibres surface-treated with phosphonium salts containing Trimethoxysilane Groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 52: p641-647.
- [I.76] T. Öktem (2003). Surface treatment of cotton fabrics with chitosan. *Coloration Technology*, 119: p241-246.
- [I.77] J. Lin, S. Qiu, K. Lewis et A.M. Klibanov (2003). Mechanism of bactericidal and fungicidal activities of textiles covalently modified with alkylated polyethylenimine. *Biotechnology and Bioengineering*, 83(2): p168-172.
- [I.78] J. Lin, S.K. Murthy, B.O. Olsen, K.K. Gleason et A.M. Klibanov (2003). Making thin polymeric materials, including fabrics, microbicidal and also water-repellent. *Biotechnology Letters*, 25(19): 1661-1665.
- [I.79] S.H. Zeronian, M.J. Collins (1989). Surface Modification of Polyester by Alkaline Treatments. *Textile Progress*, 20(2): p1-34.
- [I.80] M.S. Ellison, L.D. Fisher, K.W. Alger, S.H. Zeronian (1982). Physical Properties of Polyester fibers degraded by aminolysis and by alkaline hydrolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 27:p247-257.
- [I.81] H. Sun et S. Öneby (2006). Facile polyester surface functionalization via hydrolysis and cell-recognizing peptide attachment. *Polymer International*, 55 (11): p 1336-1340.
- [I.82] J.M. Goddard, J.N. Talbert, J.H. Hotchkiss (2007). Covalent attachment of lactase to low density polyethylene films. *Journal of Food Science*, 72: p36-41.
- [I.83] J. Larrieu, F. Clément, B. Held, N. Soulem, F. Luthon, C. Guimon et H. Martinez. (2005). Analysis of microscopic modifications and macroscopic surface properties of polystyrene thin films treated under d.c. pulsed discharge conditions. *Surface and Interface Analysis* 37: p544-554.

- [I.84] E.M. Liston, L. Martinu et M.R. Wertheimer (1993). Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. *Journal of adhesion science and technology*, 7 (10): p1091-1127.
- [I.85] J.M. Lane et D.J. Hourston (1993). Surface treatments of polyolefins. *Progress in organic coatings*, 21: p269-84.
- [I.86] A. Sparavigna (2002). Plasma treatments for textiles: an innovative technology for traditional and technical fabrics. *Applied physics, recent res. Develop*, 5: p203-222.
- [I.87] T. Okuno, T. Yasuda et H. Yasuda (1992). Effect of crystallinity of PET and Nylon 66 fibers on plasma etching and dyeability characteristics. *Textile Research Journal*, 62(8): 474-480.
- [I.88] I. Junkar, A. Vesel, U. Cvelbar, M. Mozetič et S. Strnad (2009). Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers, *Vacuum* (84)1: p83-85.
- [I.89] M.W. Hun, I.K. Kang et D.H. Lee (2001). Surface characterization and antibacterial activity of chitosan-grafted poly(ethylene terephthalate) prepared by plasma glow discharge. *Journal of Applied Polymer Science*, 81: p2769-2778.
- [I.90] T. Yuranova, A.G. Rincon, A. Bozzi, S. Parra, C. Pulgarin, P. Albers et J. Kiwi (2003). Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver. *Journal of Photochemistry and photobiology, A: Chemistry*, 161 (1): p27-34.
- [I.91] M. Radetić, V. Ilić, V. Vodnik, S. Dimitrijević, P. Jovančić, Z. Saponjić et J. Nedeljković (2008). The antibacterial effect of silver nanoparticles deposited on corona treated polyester and polyamide fabrics. *Polymers for Advanced Technologies*, 19: p1816-1821.
- [I.92] S.M. Gawish, S.R. Matthews, D.M. Wafa, F. Breidt et M.A. Bourham (2006). Atmospheric Plasma-Aided Biocidal Finishes for Nonwoven Polypropylene Fabrics Part I: Synthesis and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(3) :p1900-1910,
- [I.93] C.M. Chan, T.M. Ko et H. Hiraoka (1996). Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, 24(1-2): p1-54.
- [I.94] O'K. R. Terence et T.E. Lizotte (1994). Excimer laser as a manufacturing tool. *Proc. SPIE Vol. 2062. Lasers as Tools for Manufacturing/ed. Leonard R. Migliore, Richard W. Walker*: p. 2-13.
- [I.95] J.M. Goddard et J.H. Hotchkiss (2007). Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in Polymer Science*, 32: p698-725.
- [I.96] J.B. Birks (1975). Excimers, *Reports on Progress in Physics*; 38: p903-974.
- [I.97] B. Eliasson et U. Kogelschatz (1991). Modeling and applications of silent discharge plasmas. *IEEE Trans. Plasma Science*, 19 (02): p309-323.

- [I.98] D. Praschak, T. Bahnners and E. Schollmeyer (2000). Excimer UV lamp irradiation induced grafting on synthetic polymers, *Applied Physics A* 71: p.577–581.
- [I.99] M. Ozdemir et H. Sadikoglu (1998). A New and Emerging Technology: Laser-induced Surface Modification of Polymers, *Trends in Food Science and Technology*, 9: p159-167
- [I.100] K. Gotoh, Y. Nakata, M. Tagawa et M Tagawa (2003). Wettability of ultraviolet excimer-exposed PE, PI and PTFE films determined by the contact angle measurements, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 224: p165-173.
- [I.101] S.L. Gao, R. Häbller, E. Mäder, T. Bahnners, K. Opwis et E. Schollmeyer (2005). Photochemical surface modification of PET by excimer UV lamp irradiation. *Applied Physics B*, 81: p681-690.
- [I.102] K. Opwis, T. Bahnners, E. Schollmeyer (2004). Improvement of the alkali resistance of PET fibers by photochemical modification using excimer-UV lamps. *Chemical Fibers International*, 54 (2): p.116-119.
- [I.103] D. Praschak, T. Bahnners, A. Bossmann et E. Schollmeyer (1997). Photochemical modification of polyester surfaces by irradiation with excimer UV lamps. *Melliand Textilber*, 78(7-8): p531-532.
- [I.104] Zhu Zhengmao, Kelley Michael J (2005). Grafting onto poly (ethylene terephthalate) driven by 172 nm UV light. *Applied surface science* 252 (02): p303-310.
- [I.105] D. Gupta, P. Siddhan et A. Banerjee (2007). Basic dyeable polyester: a new approach using a VUV excimer lamp, *Coloration. Technology*, 123: p248-251.
- [I.106] K. Opwis, D. Knotted et E. Schollmeyer (2007). Functionalization of catalase for a photochemical immobilization on poly(ethylene-terephthalate). *Biotechnology journal*, 2(3): p347-52.
- [I.107] M. Murphy Cowan (1999). Plant Products as Antimicrobial Agents. *Clinical microbiology reviews*: p564-582.
- [I.108] D. Gupta, S.K. Khare et A. Laha (2004). Antimicrobial properties of natural dyes against Gram-negative bacteria. *Coloration Technology* 120: p167-171.
- [I.109] R. Singh, A. Jain, S. Panwar, D. Gupta et S.K. Khare (2005). Antimicrobial activity of some natural dyes. *Dyes and Pigments*, 66: p99-102.
- [I.110] M. Joshi, S. Wazed Ali et S. Rajendran (2007). Antibacterial Finishing of Polyester/Cotton Blend Fabrics Using Neem (*Azadirachta indica*): A Natural Bioactive Agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 106: p793-800.
- [I.111] K. Vaideki, S. Jayakumar et G. Thilagavathi. Investigation on the antimicrobial activity of rfair plasma and azadirachtin treated cotton fabric. *Journal of the Instrument Society of India*, 37(4): p258-266.

- [I.112] D. Jothi (2009). Experimental study on antimicrobial activity of cotton fabric treated with aloe gel extract from Aloe vera plant for controlling the Staphylococcus aureus (bacterium). *African Journal of Microbiology Research*, 3(5): p228-232.
- [I.113] Shinyoung Han, Yiqi Yang (2005). Antimicrobial activity of wool fabric treated with curcumin. *Dyes and pigments*, 64(2): p157-161.
- [I.114] S. Inouye, T. Takizawa et H. Yamaguchi (2001). Antibacterial activity of essential oils and their major constituents against respiratory tract pathogens by gaseous contact. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 47: p565-573.
- [I.115] M. Rakin, Lj. Mojovic, S. Dimitrijevic, K. Mihajlovski et S.S. Marinkovic (2007). Investigation of antimicrobial activity of encapsulated essential oils, *Materials science forum*, 555: p429-434.
- [I.116] S.H. Lim et S.M. Hudson (2003). Review of chitosan and its derivatives as antimicrobial agents and their uses as textile chemicals. *Journal of Macromolecular Science – Polymer Reviews C43* (2):p223–269.
- [I.117] R.E.W. Hancock (1997). Peptide antibiotic. *The Lancet*; 349 (9049): p418-422.
- [I.118] Q. Wang, G. Jin, X. Fan, X. Zhao, Li Cui et P. Wang (2009). Antibacterial Functionalization of Wool via mTGase-Catalyzed Grafting of ϵ -Poly-l-lysine. *Applied Biochemistry and Biotechnology*.
- [I.119] Qiang Wang, Xuerong Fan, Yingjun Hu, Jiugang Yuan, Li Cui et Ping Wang (2009). Antibacterial functionalization of wool fabric via immobilizing lysozymes. *Bioprocess and biosystems engineering*, 32 (5): p633-639.
- [I.120] B. Aggarwal, A. Kumar, M. S. Aggarwal, and S. Shishodia (2005). Curcumin Derived from Turmeric (*Curcuma longa*): a Spice for All Seasons. *Phytopharmaceuticals in Cancer Chemoprevention*: p349-354.
- [I.121] K. Indira Priyadarsini (2009). Photophysics, photochemistry and photobiology of curcumin: Studies from organic solutions, bio-mimetics and living cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 10: p81–95.
- [I.122] J.S. Wright (2002). Predicting the Antioxidant Activity of Curcumin and Curcuminoids, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 591: p207-217.
- [I.123] Pill-Hoon Bong (2000). Spectral and Photophysical Behaviors of Curcumin and Curcuminoids. *Bull. Korean Chem. Soc.* 21 (1): p81.
- [I.124] Ivan Stankovic (2004). Curcumin, Chemical and Technical Assessment (CTA). *61st Joint FAO/WHO expert committee on food additives*: p1-8.
- [I.125] K. Balasubramanian (1991). Theoretical Calculations on the Transition Energies of the UV-Visible Spectra of Curcumin Pigment in Turmeric. *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, 30 (1): p61-65.

- [I.126] S.M. Khopde, K.I. Priyadarsini, D.K. Palit et T. Mukherjee (2000). Effect of Solvent on the Excited-state Photophysical Properties of Curcumin. *Photochemistry and Photobiology*, 72(5): p625-631.
- [I.127] Sundaryono Agus (2001). Synthèse et études d'analogues de curcumine, complexation de métaux de transition, essais de photo protection du bois. Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1, N° d'ordre : 2426.
- [I.128] H.H. Tonnesen et J. Karlsen (1985). Studies of curcumin and curcuminoids: VI. Kinetics of curcumin degradation in aqueous solutions. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 180: p402-404.
- [I.129] M. Bernabé-Pineda, M. T. Ramirez-Silva, M. Romero-Romo, E. Gonzalez-Vergara et A. Rojas-Hernandez (2004). Determination of acidity constants of curcumin in aqueous solution and apparent rate constant of its decomposition. *Spectrochimica acta. Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 60 (5), 1091-1097.
- [I.130] H.H. Tonnesen et J. Karlsen (1985a). Studies of curcumin and curcuminoids: V. Alkaline degradation of curcumin. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 180: p132-134.
- [I.131] D. Suresh, K. N. Gurudutt et K. Srinivasan (2008). Degradation of bioactive spice compound: curcumin during domestic cooking. *European Food Research and Technology*, 228(5):p807-812.
- [I.132] H.H. Tonesen, H. De Vries, J. Karlsen et G.B. Van Henegouwen (1987). Studies on curcumin and curcuminoids. IX: Investigation of the photobiological activity of curcumin using bacterial indicator systems. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 76(5): 371-379.
- [I.133] I. Chattopadhyay, K. Biswas, U. Bandyopadhyay et R.K. Banerjee (2004). Turmeric and curcumin: Biological actions and medicinal applications. *Current Science*, 87(1): p44-53.
- [I.134] S.Y. Han et S.C. Choi (2002). Antibacterial activity and identification of the active compound from turmeric extract. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 14: p7-11.
- [I.135] T.A. Dahl, W.M. McGowan, M.A. Shand et V.S. Srinivasan (1989). Photokilling of bacteria by natural curcumine dye. *Archives of Microbiology*, 151: p183-185.
- [I.136] T.A. Dahl, P. Bilski, K.J. Reszka et C.F Chignell (1994). Photocytotoxicity of curcumin. *Photochemistry and photobiology*, 59 (3): p290-294.
- [I.137] L.V. Thomas et J. Delves-Broughton (2005). Nisin. *Antimicrobials in food/ed. par P. Michael Davidson, John N. Sofos, A.L. Branen.-3rd ed*, p237-262.
- [I.138] Eefjan Breukink, Ben de Kruij (1999). The lantibiotic nisin, a special case or not? *Biochimica et Biophysica Acta*, 1462: p223-234.

- [I.139] W. Liu et J.N. Hansen (1990). Some chemical and physical properties of nisin, a small protein antibiotic produced by *Lactococcus lactis*. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(8): p2551-2558.
- [I.140] A. Hurst (1981). Nisin. *Advances in Applied Microbiology*, 27: p85-123.
- [I.141] A.J. Driessen, H.W. Van Der Hooven, W. Kuipers, K.M. Van de, H.G. Sahl et W.N. Konings (1995). Mechanistic studies of lantibiotic-induced permeabilization of phospholipid vesicles. *Biochemistry*, 34: p1606-1614.
- [I.142] H.S. Rollema, O.P. Kuipers, P. Both, W.M. De Vos et R.J. Siezen (1995). Improvement of solubility and stability of their antimicrobial peptide nisin by protein engineering. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(8): p2873-2878.
- [I.143] B. Ray et M.A. Daeschel (1994). Bacteriocin of starter culture bacteria. *Natural antimicrobial systems and food preservation/ed. V.M. Dillon et R.G. Board, Wallingford, U.K.: CAB Int.:* p 133-166.
- [I.144] U. Schillinger, B. Becker, F. Vignolo et W.H. Holzapfel (2001). Efficacy of nisin in combination with protective cultures against *Listeria monocytogenes* Scott A in tofu. *International Journal of Food Microbiology*, 71: p159-68.
- [I.145] I. Martin, J.M. Ruysschaert, D. Sanders et J. Giffard (1996). Interaction of the lantibiotic nisin with membranes revealed by fluorescence quenching of an introduced tryptophan, *European Journal of Biochemistry*, 239: p156-164.
- [I.146] J.I. Nagao, S.M. Asaduzzaman, Y. Aso, K. Okuda, J. Nakayama et K. Sonomoto (2006). Lantibiotics: Insight and foresight for new paradigm. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 102: p139-149.
- [I.147] I. Wiedemann, E. Breukink, C. van Kraaij, O.P. Kuipers, G. Bierbaum, B. de Kruijff et H.G. Sahl (2001). Specific binding of nisin to the peptidoglycan precursor lipid II combines pore formation and inhibition of cell wall biosynthesis for potent antibiotic activity. *The Journal of biological chemistry*, 276: p1772-1779.
- [I.148] www.ipc.shimane-u.ac.jp/human_life/aso/nisin2.gif
- [I.149] T. Padgett, I.Y. Han et P.L. Dawson (1998). Incorporation of food-grade antimicrobial compounds into biodegradable packaging films. *Journal of Food Protection*, 61: p1330-1335.
- [I.150] C.N. Cutter, J.L. Willett et G.R. Siragusa (2001). Improved antimicrobial activity of nisin incorporated polymer film by formulation change and addition of food grade chelator. *Letters in Applied Microbiology*, 33: p325-328.
- [I.151] T. Jin and H. Zhang (2008). Biodegradable polylactic acid polymer with nisin for use in antimicrobial food packaging. *Journal of Food Science*, 73: p127-134.
- [I.152] C.K. Bower, J.E. Parker, A.Z. Higgins, M.E. Oest, J.T. Wilson, B.A. Valentine, M.K. Bothwell et J. McGuire (2002). Protein antimicrobial barriers to bacterial adhesion: in

vitro and in vivo evaluation of nisin-treated implantable materials. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 25: p81–90.

[I.153] C.K. Bower, J. McGuire et M.A. Daeschel (1995). Suppression of *Listeria monocytogenes* colonization following adsorption of nisin onto silica surfaces. *Applied and Environmental Microbiology*, 61: p992–997.

[I.154] M. Lakamraju, J. McGuire and M.A. Daeschel (1996). Nisin adsorption and exchange with selected milk proteins at silanized silica surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 178: p495-504.

[I.155] Y-C. Tai, J. McGuire et J.A. Neff (2008). Nisin antimicrobial activity and structural characteristics at hydrophobic surfaces coated with the PEO–PPO–PEO triblock surfactant Pluronic® F108. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322(1): p104-111.

[I.156] P.L. Patsy, E.A. Yousef et T.H. Shellhammer (2002). Antimicrobial properties of nisin-coated polymeric films as influenced by film type and coating conditions. *Journal of Food Safety*, 23 (1): p1-12.

[I.157] N.P. Guerra, A.B. Araujo, A.T. Agrasar, C.L. Macías, A.M. Barrera, J. Carballo et L. Pastrana (2005). Antimicrobial activity of nisin adsorbed to surfaces commonly used in the food industry. *Journal of Food Protection*, 68: p1012-1019.

[I.158] Peter Gacesa (1988). Alginates. *Carbohydrate Polymers* 8 : p161-182.

[I.159] A. Haug et O. Smidsrod (1967). Strontium-calcium selectivity of alginates. *Nature*: p215 -757.

[I.160] G.W. Littlecott (1982). Food gels – the role of alginates. *Food Technology Australia*, 34 : p412-418.

[I.161] I.W. Cottrell et P. Kovacs (1980). Alginates. *Handbook of water-soluble gums and resins/ed. par H.B. Crawford, J. Williams. McGraw-Hill, Auckland*: p21-43.

[I.162] H. Ertesvag et S. Valla (1998). Biosynthesis and Applications of Alginates. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1): p85-91.

[I.163] A. Haug, B. Larsen et O. Smidsrod (1966). A study on the constitution of alginic acid by partial hydrolysis. *Acta Chemica Scandinavica*, 20: p183-190.

[I.164] Dennis J. McHugh (1987). Production and utilization of products from commercial seaweeds. *FAO Fisheries Technical Paper - T288*: p194

[I.165] R.H. McDowell (1977). Properties of alginates. *London, Alginate Industries Ltd. 4th ed.*:67p.

[I.166] Protan (1986). Alginates. *Chilton's food engineering international*, 11(2):p60.

[I.167] A.H. King (1983). Brown seaweed extracts (alginates). *Food hydrocolloids/ed. par M. Glicksman. Boca Raton, Florida, CRC Press*: p.115-188.

- [I.168] A. Haug et O. Smidsrod (1970). Selectivity of some anionic polymers for divalent metal ions. *Acta Chemica Scandinavica*, 24: p843-854.
- [I.169] O. Smidsrod (1974). Molecular basis of some physical properties of alginates in the gel state. *Faraday Special Discussions of the Chemical Society*, 57: p263-274.
- [I.170] G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees, P.J-C. Smith et D. Thom (1973). Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS Letters*, 32: p195-198.
- [I.171] E.R. Morris, D.A. Rees, D. Thom et J. Boyd (1978). Chiroptical and stoichiometric evidence of a specific, primary dimerisation process in alginate gelation. *Carbohydrate Research*, 66 : p145-154.
- [I.172] I. Donati, J.C. Benegas et S. Paoletti (2006). Polyelectrolyte study of the calcium-induced chain association of pectate . *Biomacromolecules* 7: p3439-3447.
- [I.173] K.I. Draget, K. Ostagaard et O. Smidsrød (1991). Homogeneous alginate gels: a technical approach. *Carbohydrate Polymers*, 14 : p159-178.
- [I.174] K.I. Draget, B. Strand, M. Hartmann, S. Valla, O. Smidsrod, et G. Skjak-Bræk (2000). Ionic and acid gel formation of epimerised alginates; the effect of Alge4 . *International Journal of Biological Macromolecules*, 27: p117-122.
- [I.175] A.E. Pavlath, A. Voisin et G.H. Robertson (1999). Pectin-based biodegradable water insoluble films. *Macromolecular Symposium*, 140: p107-113.
- [I.176] Jong-Whan Rhim (2004). Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 37: p323-330.
- [I.177] Y. Pranoto, V.M. Salokhe, S. K. Rakshit (2005). Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil. *Food Research international*, 38: p267-272.
- [I.178] M. Millette, C. Le Tien, W. Smoragiewicz et M. Lacroix (2007). Inhibition of staphylococcus aureus on beef by nisin-containing modified alginate films and beads. *Food Control*, 18: p878-884.
- [I.179] H.W. Kim, B.R. Kim, Y. H. Rhee (2009). Imparting durable antimicrobial properties to cotton fabrics using alginate-quaternary ammonium complex nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 79 (4): p1057-1062.
- [I.180] D. Mihailović, Z. Šaponjić, M. Radoičić, T. Radetić, P. Jovančić, J. Nedeljković et M. Radetić (2009). Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO₂ nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 79(3): 526-532.
- [I.181] M. MirafTAB, Q. Qiao, J.F. Kennedy, M.R. Grocock et S.C. Anand (2002), Advanced wound care materials: developing an alginate fibre containing branan ferulate. *Journal of Wound Care*, 11 (9): p353-356.

- [I.182] C.J. Knill, J.F. Kennedy, J. Mistry, M. Mirafteb, G. Smart, M.R. Grocock et H.J. Williams (2004). Alginate fibres modified with unhydrolysed and hydrolysed chitosans for wound dressings. *Carbohydrate Polymers*, 55: p65-76.
- [I.183] I.L. Andresen, O. Skipnes, O. Smidsrod, K. Ostgaard et P.C. Hemmer (1977). Some biological functions of matrix components in benthic algae in relation to their chemistry and the composition of seawater. *ACS Symposium Series*, 48 : p361-381.
- [I.184] H. Tanaka, M. Matsumura, I.A. Veliky (1984b). Diffusion characteristics of substrates in Ca-alginate gel beads. *Biotechnology and Bioengineering*, 26: p53-58.
- [I.185] A. Martinsen, G. Skjåk Bræk , O. Smidsrød (1989). Alginate as immobilization material: I. Correlation between chemical and physical properties of alginate gel beads. *Biotechnology and Bioengineering*, 33: p79-89.
- [I.186] O. Gåserod, O. Smidsrod, G. Skjåk-Bræk (1998). Microcapsules of alginate-chitosan—I: a quantitative study of the interaction between alginate and chitosan. *Biomaterials* 19: p1815-1825.

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

I. Les matériaux et produits chimiques utilisés

- La curcumine pure provenant de Sigma Aldrich a été utilisée ; elle est composée de déméthoxycurcumine et de bis- déméthoxycurcumine ($\geq 95.0\%$).

- La Nisine est sous forme de Nisapline ® contenant 2,5% de nisine de *Lactococcus lactis*, mélangée avec du chlorure de sodium et des protéines de lait dénaturée, achetée chez Sigma Aldrich.

- L'alginate, LAMITEX L10 est utilisé aussi pour l'impression textile, il a été acheté chez BFC.

- Nous avons utilisé un Colorant cationique bleu SANDOCRYL B-RL (Fig. II-1) de la classe chimique Thiazine.

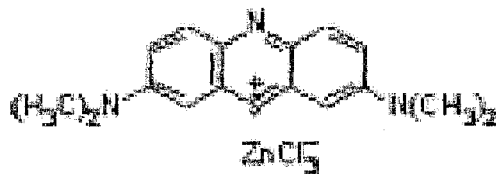


Figure II-1: Formule chimique du SANDOCRYL B-RL

- Le tissu étudié est une toile en 100% polyéthylène téréphtalate (Fig. II-2) avec une masse surfacique de 120 g/m², un compte chaîne de 24 et un compte trame de 20.

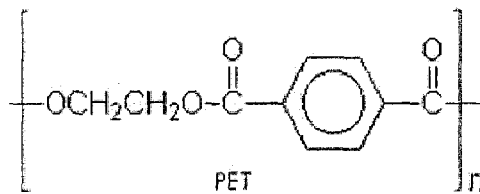


Figure II-2 : formule chimique du PET

II. Les méthodes de fonctionnalisation

II.I. Méthodes d'activation de surface

II.I.1. Traitement Plasma atmosphérique

La machine de traitement par plasma utilisée est de type hybride Corona/Décharges à Barrière Diélectrique. Cette machine permet d'obtenir un plasma homogène à pression atmosphérique. C'est-à-dire que le plasma est généré dans une enceinte ouverte, ce qui permet d'insérer facilement cette unité de traitement dans une chaîne de production. Cet équipement provient de la société AHLBRANDT SYSTEM qui le commercialise sous le nom de « Coating Star » (Fig. II-3 et Fig. II-4). Cette machine a pour particularité de pouvoir pulvériser un liquide sous forme de fines gouttelettes directement dans la décharge par le biais de trois atomiseurs.

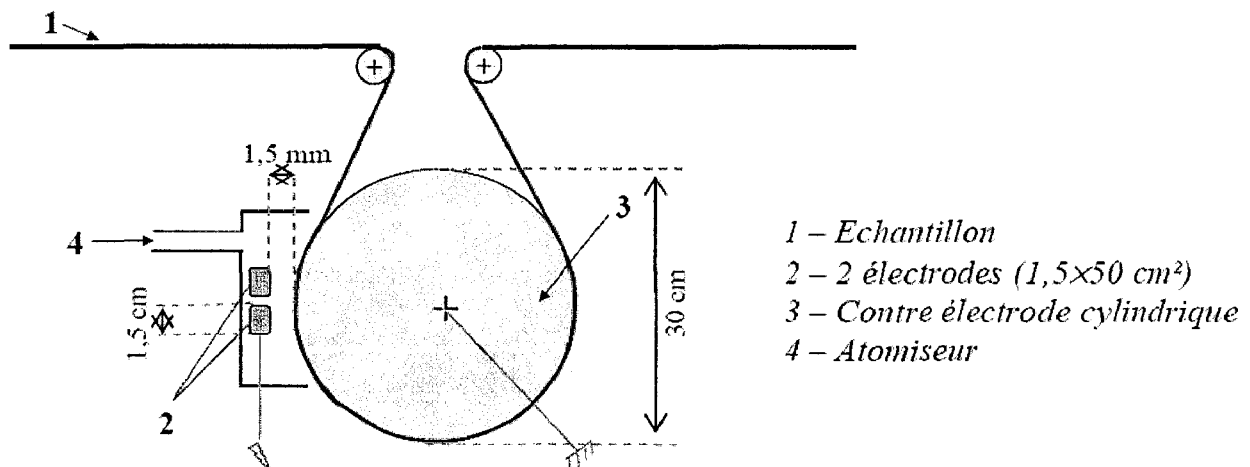


Figure II-3: Schématisation de la machine de traitement plasma

La décharge est réalisée entre deux électrodes métalliques, alimentées en courant alternatif et une contre électrode cylindrique reliée à la masse. Ces deux éléments sont recouverts d'une céramique en guise de barrière diélectrique. C'est la différence de potentiel entre les électrodes et la contre électrode cylindrique qui va exciter le gaz et ainsi générer le plasma. Les électrodes ont une largeur de 1,5 cm et une longueur de 50 cm et la contre électrode un diamètre de 30 cm et une longueur de 50 cm. La distance entre les électrodes et la contre électrode est de 1,5 mm.

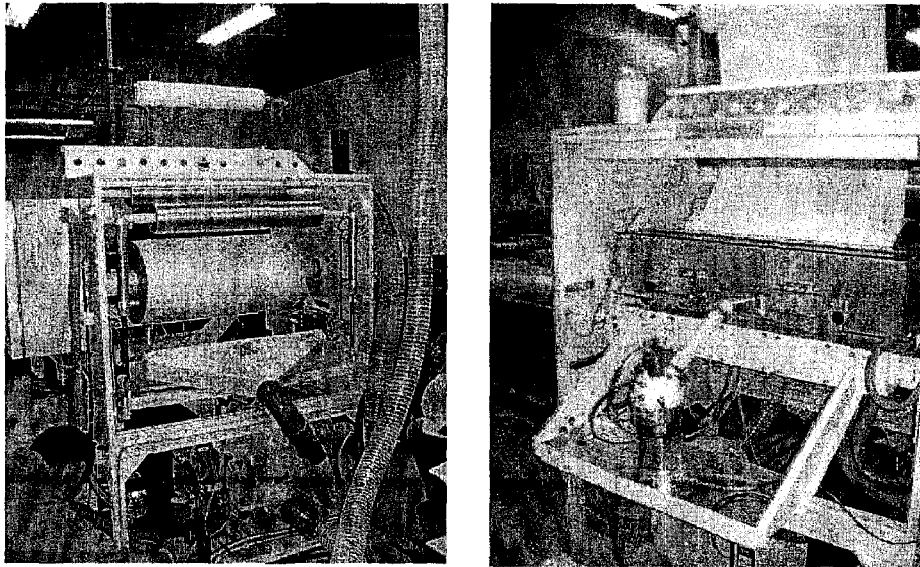


Figure II-4: La machine Plasma « Coating Star » (AHLBRANDT SYSTEM)

Le système fonctionne avec une fréquence électrique de 30 kHz et une tension de 15 kV. Les paramètres pouvant varier sont la puissance électrique (de 300 à 1000 W) et la vitesse de défilement de l'échantillon sous les électrodes (de 2 à 10 m/min). De ces paramètres, peut être calculé un paramètre de traitement que nous appellerons la puissance de traitement (TP) qui correspond à une puissance de traitement en kJ/m² :

$$TP = \left(\frac{P}{l * V} \right) * 0,06 \quad \text{Équation II-1}$$

Avec :

P : la puissance de traitement (en W)

l : la longueur des électrodes (en m)

V : la vitesse de traitement (en m/min)

II.1.2. Traitement par lampe UV-Excimère :

Une lampe UV-eximère Xenon (XERADEX 20W/L40/120/SB-SX46/KF50), avec une alimentation haute tension (DBD 110V/230V 50Hz/60Hz), a été achetée chez Messrs Radium Lampenwerk Wipperfurth (Allemagne) et montée dans une chambre en acier (Fig.34). La lampe émet une lumière monochromatique dans la région VUV (K-172 nm) avec une puissance d'irradiation de 50 mW/cm². Les échantillons de tissus sont exposés au rayonnement UV à travers un porte-échantillon comme indiqué dans la Figure II-5. Les échantillons de PET ont été traités avec différents temps d'exposition (1, 5, 10 et 15 minutes), et sur les deux faces du tissu.

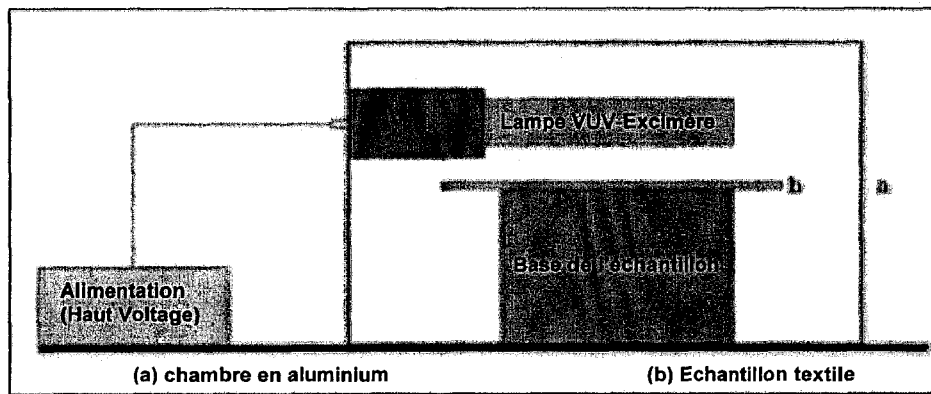


Figure II-5: Chambre d'irradiation d'UV-Excimère

II.2. Méthodes d'application des actifs

II.2.1. Teinture du PET avec la curcumine

Les essais de teinture ont été réalisés dans un appareil de laboratoire AHIBA 1000 « Turbomat » de DATACOLOR. Six échantillons peuvent être teints simultanément dans des pots de 800 mL. La teinture est réalisée en plein bain, la matière étant au repos et le bain en mouvement, sous des températures de 90°C et 130°C pendant 30 min et avec une montée de 1,5°C/min. La curcumine étant insoluble dans l'eau, 20 ml d'éthanol ont servi pour sa solubilisation, puis dilué dans 800 ml d'eau épurée. 20 g de matière ont été utilisés pour chaque essai, donnant un rapport de bain de 1 :41, l'acide acétique (CH₃COOH) et la soude (NaOH) ont été employés pour l'ajustement du pH. Après rinçage à froid, l'opération de séchage a été réalisée à température ambiante.

Remarque : cette même machine a été utilisée pour l'adsorption de la nisine sur le PET à température constante 26°C ±1 et pendant 24h.

II.2.2. Application de l'alginate/nisine par foulardage

L'application de l'alginate a été réalisée sur un foulard de laboratoire Werner Mathis. Le foulardage est une technique qui permet de fixer le colorant ou la nisine à l'aide de l'alginate qui enrobe et adhère à la fibre. Le mélange liquide (alginate - colorant ou nisine) est placé entre les 2 rouleaux du foulard qui tournent en sens inverse l'un de l'autre et permet d'imprégner le tissu. Une pression et vitesse constante sont imposées aux rouleaux. Après foulardage on procède à un séchage à température ambiante.

III. Les méthodes de caractérisations

III.1. Méthodes de caractérisations des solutions

III.1.1. Spectrophotomètre UV-visible

L'analyse des solutions est réalisée sur le spectrophotomètre "Jascow D-530". La mesure de l'absorbance est basée sur la propriété de certaines molécules d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. L'analyse est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par la solution colorée, en fonction de la variation de la concentration du colorant. L'étude est réalisée grâce à la loi de Beer-Lambert (Eq. II-2) qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, et ceci pour un certain domaine de concentration :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Équation II-2}$$

Avec :

A : Absorbance de la solution analysée ; **l** : Largeur de la cuve d'analyse (Cm) ;

C : Concentration de l'espèce présente en solution (mol/L) ;

ε : Coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Remarque :

Pour la caractérisation des solutions de curcumine à l'aide spectrophotomètre UV-Visible, une courbe d'étalonnage a été réalisée sur des solution aqueuse contenant 2,5% d'éthanol (pH5) et différentes concentrations en curcumine (Fig. II.6), et qui nous montre que la loi de Beer-Lambert est applicable pour des concentrations inférieures 8x10⁻⁵ mol/l, ce qui correspond à des valeurs d'absorbance inférieures à 2,5%.

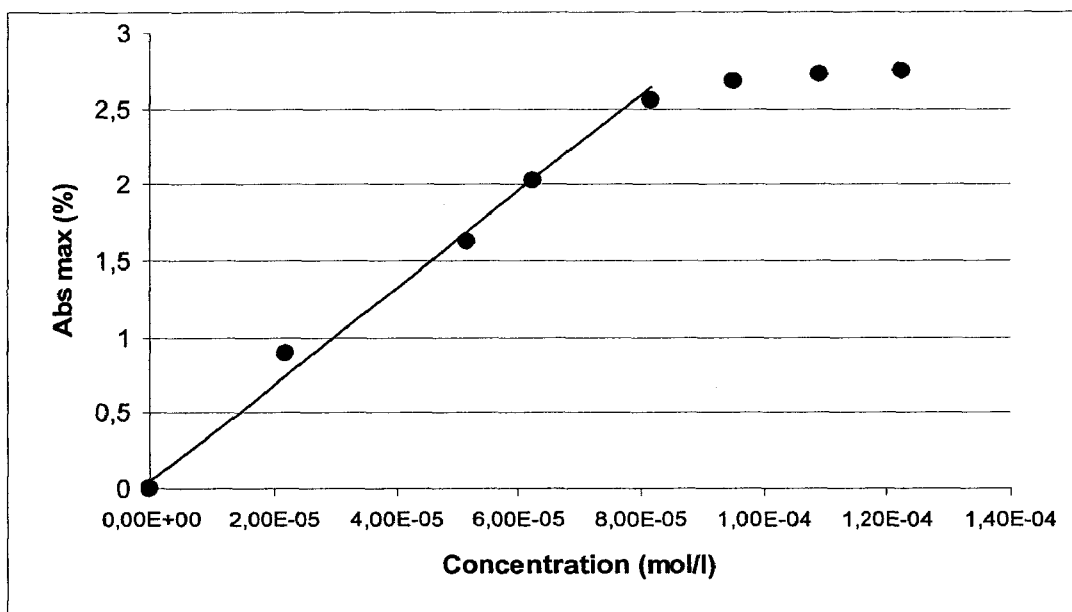


Figure II-6 : Variation de l'absorbance maximale en fonction de la concentration en curcumine

III.1.2. Mesure de la tension superficielle d'un liquide

La mesure de l'énergie de surface d'un liquide est réalisée en utilisant un tensiomètre. Le tensiomètre utilise la méthode de Wilhelmy qui repose sur la mesure de la force de mouillage du liquide étudié s'exerçant sur un objet connu. Cette force (F) suit l'équation suivante ^{III.11} :

$$F = p \gamma_L \cos \theta \quad \text{Équation II-3}$$

Avec :

p : le périmètre du solide en contact avec le liquide.

θ : l'angle de contact.

γ_L : Energie de surface du liquide.

Pour les mesures de la tension de surface des liquides (γ_L), il faut s'affranchir de l'angle de contact. Pour cela, un solide pouvant être mouillé par tous les liquides est utilisé. Nous avons utilisé une lame de platine de périmètre connu. Le mouillage étant total avec ce métal, l'angle de contact est de $\theta = 0^\circ$ soit :

$$F = p \gamma_L \quad \text{Équation II-4}$$

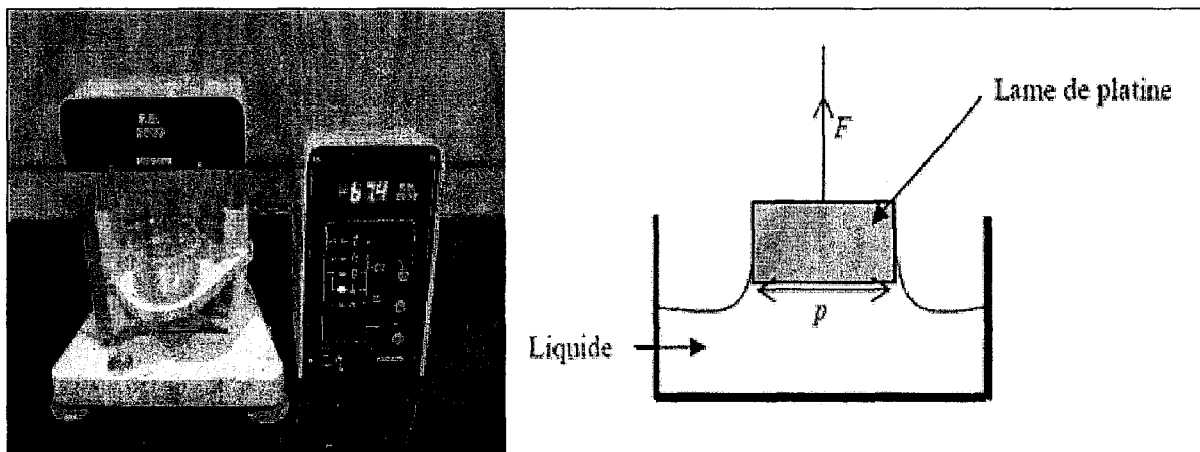


Figure II-7: Tensiomètre T.D.200 et représentation d'une mesure de la tension de surface d'un liquide par la méthode de Wilhelmy

La mesure tensiométrique par la méthode de Wilhelmy est très simple à réaliser. Il suffit de mettre en contact une lame de platine de surface propre et de périmètre connu avec le liquide à étudier. Afin d'assurer la propreté de la lame de platine, avant chaque mesure elle est nettoyée par un passage sous la flamme. L'appareil est une balance qui va mesurer la force de mouillage à l'interface lame de platine/liquide (Fig. II-7). Le périmètre en contact étant connu, cette force est directement retranscrite en énergie de surface (en mN/m) par le tensiomètre.

III.1.3. Analyse par Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est une des méthodes analytiques les plus utilisées pour la séparation des constituants d'un mélange même très complexe. Les séparations sont fondées sur la différence de distribution des espèces entre deux phases non miscibles, l'une stationnaire (Colonne : silice vierge ou greffée, polymère moléculaire ou échangeur d'ions), l'autre mobile (phase liquide constituée par un solvant pur ou plus souvent par un mélange de solvants).

A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Si la phase stationnaire a été bien choisie selon son affinité avec les constituants du mélange, qui seront inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. De ce phénomène il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés. Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir le chromatogramme ^[II.2].

Dans des conditions chromatographiques données, le "temps de rétention" caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté, et ceci après établissement d'une courbe d'étalonnage ^[II.3].

Dans notre cas, la phase stationnaire est une colonne comportant un gel de silice (colonne C-18). La phase mobile est constituée à 20% de méthanol et à 80% d'une solution aqueuse d'acide acétique à 1%, la pompe possède un débit de 1 mL/min avec une pression de 156 bars. L'HPLC utilisé est équipée d'un détecteur UV à 280 nm. Il est couplé à sa sortie avec un spectrophotomètre UV permettant d'établir le spectre UV complet de chaque molécule éluée.

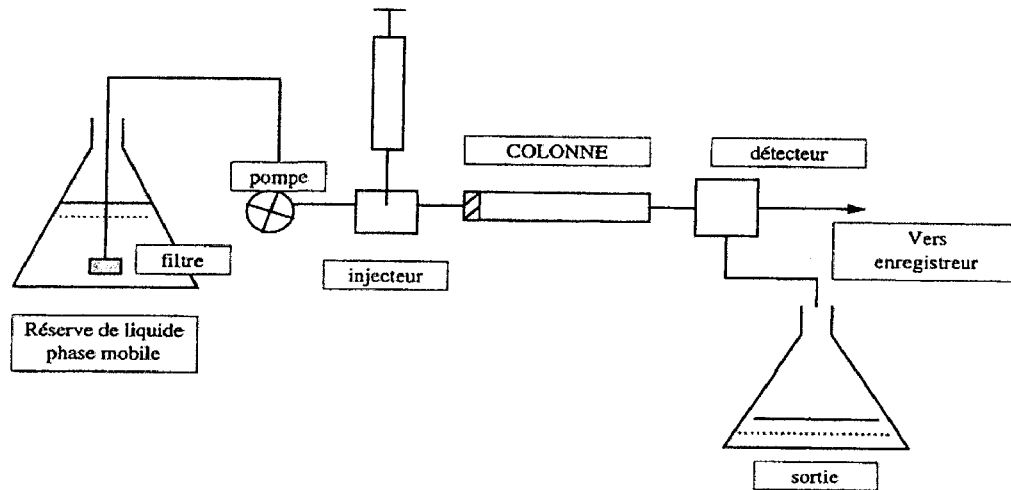


Figure II-8: Schéma de principe d'un HPLC [II.2]

III.2. Méthodes de caractérisation physico-chimiques

III.2.1 Mesures des propriétés colorimétrique

L'évaluation de la couleur des échantillons textiles teints a été réalisée à l'aide du spectrophotomètre "Spectraflash ® SF 600" plus de Datacolor (Fig. II-9). La capacité de coloration est évaluée en introduisant le concept de force colorante.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la réflectance, R , qui est la quantité de lumière réfléchiée par un tissu pour plusieurs longueurs d'ondes. Cette réflectance dépend de la concentration en colorants dans le tissu. Kubelka et Munk ont montré que le rapport (K/S) donné par la relation (Eq. II-5) est proportionnel à la concentration en colorants :

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{[1 - R(\lambda)]^2}{2R(\lambda)} \quad \text{Équation II-5}$$

Avec :

R : réflectance à une longueur d'onde donnée (quantité de lumière réfléchiée en %).

K : coefficient d'absorption de la lumière par le colorant à une longueur d'onde donnée.

S : coefficient de diffusion lumineuse du matériau qui dépend du colorant, du diamètre de la fibre et sa matité.

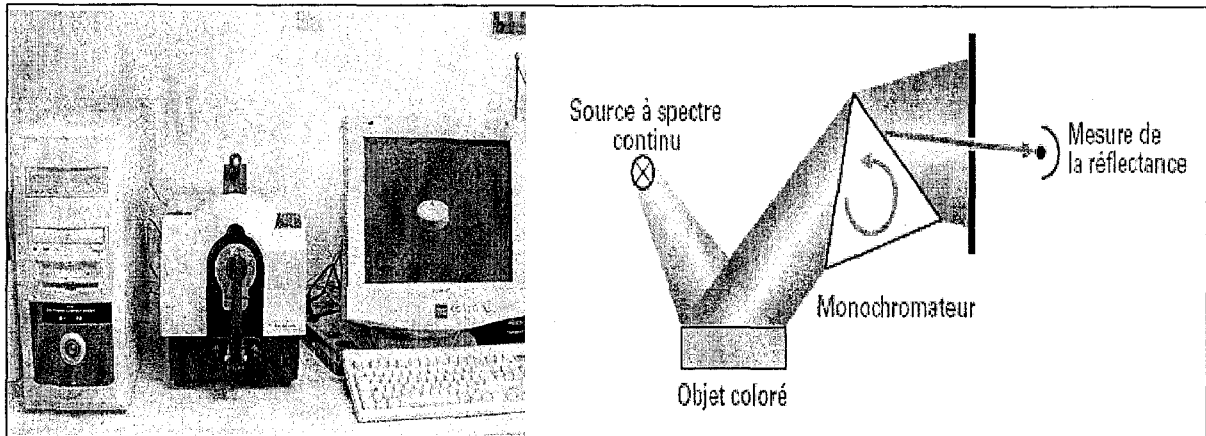


Figure II-9: Spectraflash ® SF 600 plus

III.2.2. Mesures par spectroscopie de fluorescence

Lorsqu'une molécule excitée par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique revient à l'état fondamental en libérant son énergie sous forme de photon, on parle de fluorescence. La durée de vie de l'état excité (S_1) de l'espèce fluorescente est inférieure à 10^{-7} s. Par contre, dans le cas de la phosphorescence, l'émission de photons peut durer plusieurs heures.

Il existe plusieurs types de fluorescence :

- Fluorescence de résonance : la longueur d'onde de l'émission fluorescente est la même que la longueur d'onde de l'absorption ;
- Fluorescence de Stokes : la longueur d'onde de l'émission fluorescente est plus grande que la longueur d'onde de l'absorption.

Dans un spectrofluorimètre conventionnel (*Fig. II.10*), la source lumineuse est une lampe xénon qui offre un spectre continu de 250nm à l'infrarouge. L'appareil possède deux monochromateurs : un situé entre la source et l'échantillon (monochromateur d'excitation) et un autre placé entre l'échantillon et le détecteur (monochromateur d'émission).

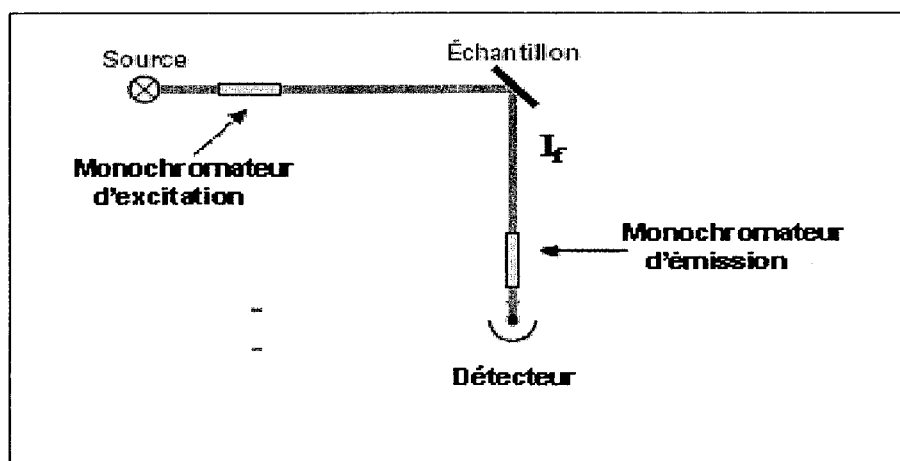


Figure II-10 : Schéma de principe d'un spectrofluorimètre classique à mesures stationnaires.

La collection se fait à 90° par rapport aux rayons incidents permettant de recueillir uniquement la fluorescence émise au centre de l'échantillon et limite la collection du rayonnement d'excitation.

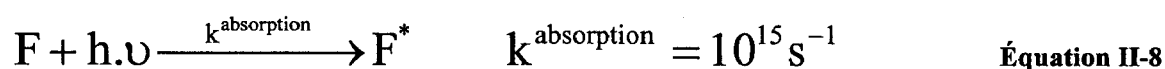
L'intensité de fluorescence (I_f) est le nombre de photons émis par unité de temps et de volume (Eq. II-6) :

$$I_f = k_{\text{radiatif}}^{\text{désexcitation}} \cdot [F^*] \quad \text{Équation II-6}$$

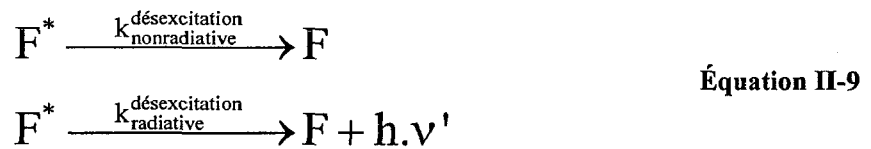
$[F^*]$ est la concentration de fluorophores excités (Eq. II-7) :

$$[F^*] = \alpha \cdot I_f \cdot \Phi_f \quad \text{Équation II-7}$$

Dans un premier temps, les fluorophores F vont absorber un nombre $\alpha \cdot N_0$ de photons selon l'équation II-8 (N_0 est le nombre de photons par unité de temps et volume émis par une source en illumination continue).



Le processus d'absorption est suivi de la désexcitation des fluorophores F selon 2 voies : radiative et non radiative (Eq. II-9) :



$$k_{\text{désexcitation nonradiative}} \approx k_{\text{désexcitation radiative}} \approx 10^7 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

Le rendement quantique (Φ_f) représente la fraction de molécules excitées qui retournent à l'état S_0 avec émission de fluorescence et qui s'écrit selon l'équation II-10 :

$$\Phi_f = \frac{k_{\text{désexcitation radiatif}}}{k_{\text{désexcitation nonradiatif}} + k_{\text{désexcitation radiatif}}}
 \quad \text{Équation II-10}$$

Il existe quatre principaux types d'expériences en fluorimétrie. Grâce à la présence des deux monochromateurs, on peut réaliser des spectres d'émission, d'excitation, synchrone ou des matrices émission-excitation.

Dans notre cas nous réalisons des spectres d'émission, on excite à une longueur d'onde d'excitation précise et on balaie en longueur d'onde d'émission. Les spectres d'émission de fluorescence sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Fluoromax 3 (Jobin Yvon) à une vitesse de 150 nm/min pour tous les composés étudiés avec une résolution spectrale de 1 nm. La taille des échantillons est de 2*2 cm.

III.2.3. Mesures de l'angle de contact et du pouvoir capillaire des échantillons textile

Pour la détermination du pouvoir capillaire et de l'angle de contact avec l'eau des échantillons textiles, une méthode tensiométrique basée sur le principe de Wilhelmy utilisant une balance de type 3S de chez GBX a été utilisée (Fig. II-11). La mesure de l'angle de contact se fait grâce à la relation de Wilhelmy.

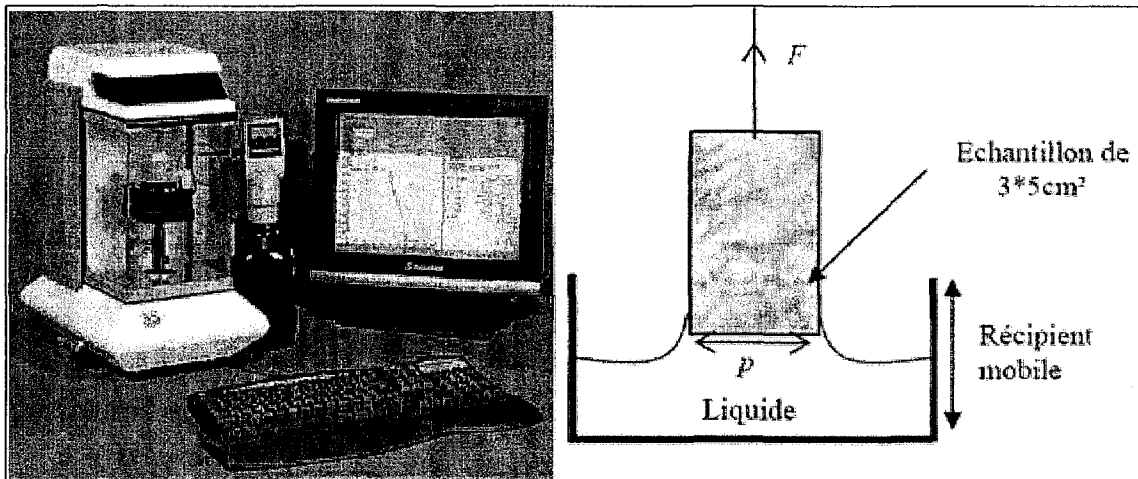


Figure II-11: Balance 3S et schématisation de son fonctionnement

Le logiciel trace un suivi de la variation de la masse de liquide au contact avec l'échantillon en fonction du temps (Fig. II.12). La courbe obtenue peut être divisée en trois parties ^{III.41}:

1^{er} partie:

Dès le contact, il y a une brusque augmentation de la masse correspondant à la formation du ménisque par mouillage. On atteint donc rapidement une valeur correspondant à la masse du ménisque (M_m). Cette valeur est supposée constante pendant toute la durée de la mesure.

2^{ème} partie:

Il y a ensuite une augmentation plus ou moins lente de la masse mesurée. Ceci correspond à la masse de liquide montant dans l'échantillon par capillarité $M_c(t)$.

3^{ème} partie:

Si le temps de mesure est assez long, l'échantillon devient saturé en liquide et la courbe tend vers un plateau pour une valeur de masse correspondant à la masse totale $M_t(t)$.

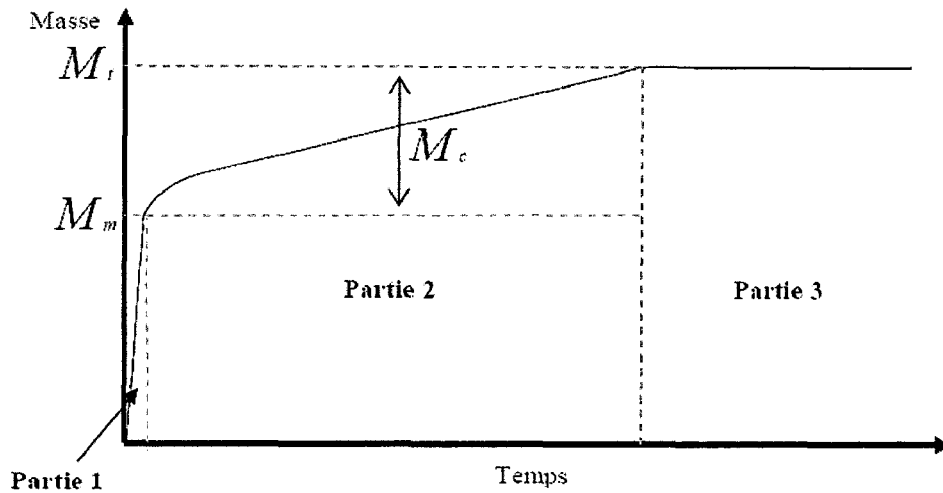


Figure II-12: Schématisation d'une courbe masse = f (temps) obtenue par la balance 3S (GBX)

La détermination graphique de la masse du ménisque M_m n'est pas précise. Elle sera donc calculée en fonction de la masse totale M_t et de la masse capillaire à la fin de la mesure $M_c(t = t_{\text{final}})$. Ces différentes masses peuvent être reliées suivant l'équation II-11:

$$M_t(t) = M_m + M_c(t) \quad \text{Équation II-11}$$

L'angle de contact (θ) est déterminé en utilisant l'Équation II-3.

Cette méthode tensiométrique permet donc de déterminer l'angle de contact (θ) entre un solide et un liquide ainsi que son pouvoir capillaire pour un temps donné (en %) grâce à la valeur de la masse capillaire $M_c(t)$ selon l'équation II-12 :

$$\text{Capillarité} = \frac{M_c(t)}{M_E} \times 100 \quad \text{Équation II-12}$$

Avec M_E correspondant à la masse de l'échantillon. Dans la pratique, le temps de mesure a été fixé à 2 minutes et la taille de l'échantillon à $3 \times 5 \text{ cm}^2$. Le périmètre réel est déterminé en utilisant le décane comme liquide mouillant. La capillarité et l'angle de contact sont déterminés grâce à de l'eau déminéralisée.

III.2.4. Mesures du potentiel Zêta des échantillons textile

Le potentiel zêta (ζ) est une mesure physico-chimique qui permet de caractériser un matériau en analysant les charges électrostatiques à sa surface dans une solution d'électrolyte.

Au contact de l'eau, la grande majorité des textiles présentent des charges négatives à leur surface. Les ions positifs qui sont attirés par la fibre négative vont former une couche liée à la surface de la fibre : on appelle cette couche la couche de Stern. Les autres cations qui restent en solution sont eux aussi attirés par la fibre négative mais ils sont repoussés par la couche de Stern ainsi que par les autres cations qui tentent également d'approcher la fibre. Cet équilibre dynamique aboutit à la formation d'une couche diffuse de cations : la concentration de ces ions est plus grande au voisinage de la surface et diminue avec la distance jusqu'à atteindre l'équilibre avec la concentration des ions dans la solution.

La couche de Stern et la couche diffuse constituent la double couche électrique et son épaisseur dépend du type et de la concentration des ions présents en solution. Le potentiel de surface varie linéairement dans la couche de Stern puis décroît exponentiellement à travers la couche diffuse pour devenir quasiment nul à la frontière entre la double couche et le reste de la solution; à la frontière de la couche de Stern, le potentiel électrique est appelé le potentiel zêta ζ (Fig. II.13) ^[II.5].

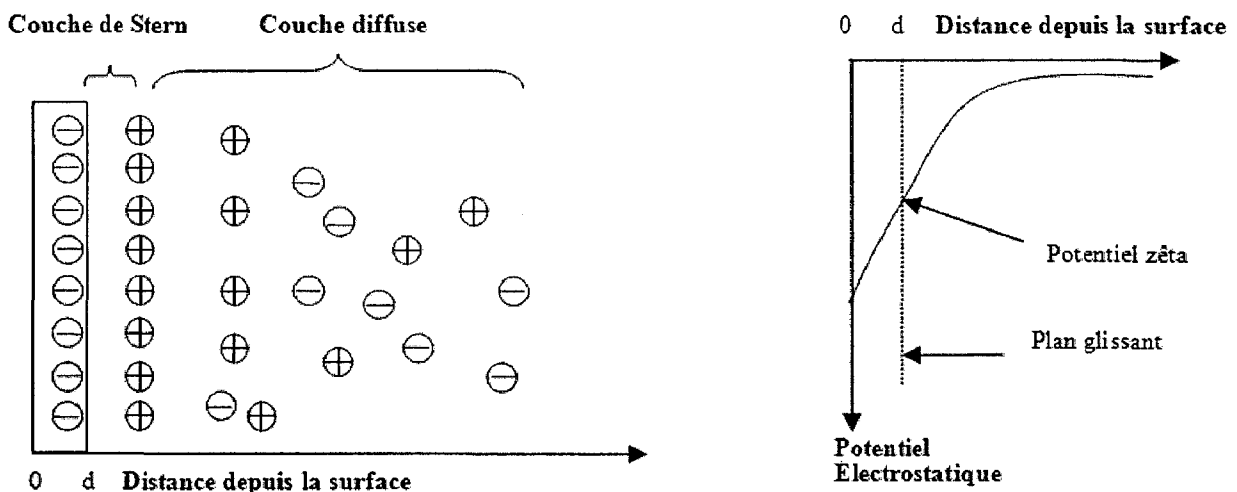


Figure II-13: Modèle de Stern

Il existe deux principales techniques utilisées pour la détermination du potentiel zêta (ζ):

L'électrophorèse :

L'électrophorèse est un mouvement provoqué des particules en appliquant un champ électrique ou une force mécanique. Cette technique est utilisée pour les solutions aqueuses et colloïdales.

L'écoulement :

Le potentiel d'écoulement est une méthode pour mesurer le potentiel zêta qui s'établit au sein de la double couche électrochimique lors du mouvement relatif de la phase liquide par rapport à un solide dont la surface est chargée. Cette méthode est souvent utilisée pour caractériser la surface d'un échantillon solide (grains de sable, poudre, morceau de fibre).

Le potentiel d'écoulement, les équations fondamentales associant les forces mécaniques et les forces électriques ont été décrites pour la première fois par *Helmholtz et moluchowski*, et permettent d'accéder à la valeur du potentiel zêta à partir de l'équation suivante ^[11.6]:

$$\zeta = \frac{E}{\Delta P} \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \frac{L}{Q} \frac{1}{R} \quad \text{Équation II-13}$$

Avec :

ζ : potentiel zêta.

ε : permittivité du liquide.

ΔP : différence de pression.

η : viscosité du liquide,

Q : surface de la section de la cellule de mesure.

E : potentiel d'écoulement.

ε_0 : permittivité du vide.

L : longueur de la cellule de mesure

R : résistance électrique du bouchon.

Dans notre étude, un appareil ZETACAD (CAD instruments) a été utilisé (*Fig. II-14*). L'électrolyte est une solution aqueuse de KCl à $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Il se déplace entre les récipients (4) sous pression d'azote variable (0 à 500 mbar) et traverse la cellule de mesure (1). A chaque pression (ΔP), la différence de potentiel aux bornes de la cellule de mesure, E , est mesurée. On peut suivre en continu la courbe $E = f(\Delta P)$. L'appareil mesure la conductivité de la solution λ et la température T . Le potentiel zêta est calculé par la formule II-14.

$$\zeta = \frac{E}{\Delta P} \times 10000 \times 13,55 \times C \times \lambda \quad \text{Équation II-14}$$

C est un facteur regroupant la constante diélectrique du milieu et la viscosité de la solution, toutes deux dépendantes de la température en (°C). La loi phénoménologique qui détermine C est :

$$C = 16,32 - 0,35197 * T + 0,00351 * T^2 \quad \text{Équation II-15}$$

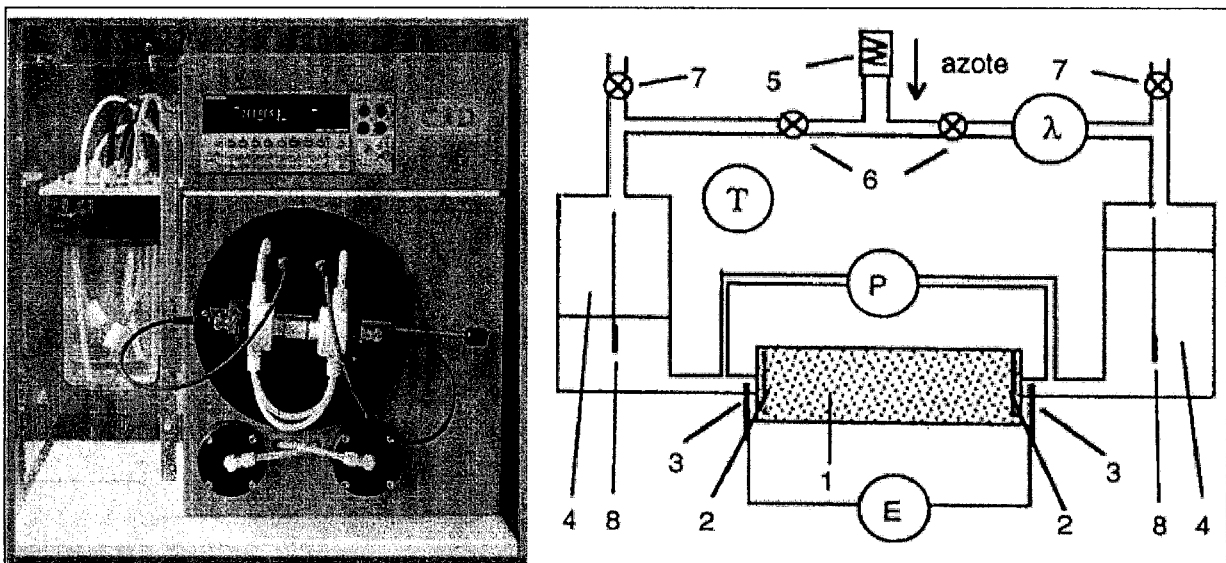


Figure II-14: Appareil ZETACAD et Schéma de principe de montage

III.2.5. Analyses par microscopie à Force Atomique (AFM)

Un microscope à force atomique (A.F.M.) permet de réaliser des images topographiques de surface à haute résolution avec un champ de vision allant de quelques nanomètres à une dizaine de microns. C'est une méthode non destructive. L'imagerie repose sur la mesure des forces d'interactions entre une micro pointe et la surface de l'échantillon à analyser (Fig. II-15) [117]. La micro pointe étant fixée à l'extrémité d'un micro levier, les forces d'interactions (F) courberont le levier ayant une raideur « k » d'une déflexion « ΔZ » :

$$F = k * \Delta Z \quad \text{Équation II-16}$$

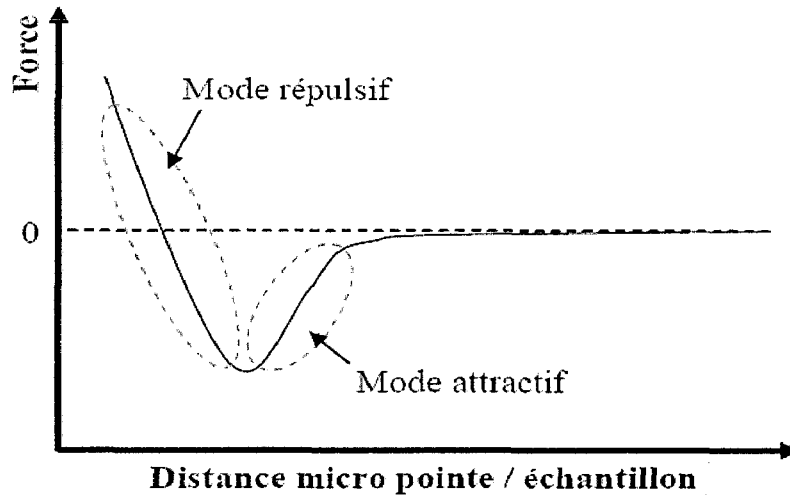


Figure II-15: Force en fonction de la distance pointe/échantillon

Les forces attractives agissent à partir d'une distance pointe/échantillon de quelques centaines d'angströms tandis que les forces répulsives apparaissent lorsque les nuages électroniques des deux éléments entrent en contact (soit une distance pointe/échantillon de l'ordre du nanomètre). Ces deux types de forces peuvent être utilisés pour l'imagerie topographique par A.F.M. ^[11.8]

Mode attractif : Les forces mesurées sont très faibles (10^{-10} à 10^{-11} N) ce qui rend la méthode appropriée pour les surfaces fragiles mais, en contre partie, la résolution d'acquisition est relativement faible.

Mode répulsif : Dans ce mode les nuages électroniques de la pointe et de l'échantillon sont en contact. La force mesurée est donc plus importante (10^{-8} N). Nous utiliserons ce mode dans notre cas, car la précision est très importante.

L'obtention d'une image topographique en 3 dimensions d'un échantillon passe par une analyse précise des déplacements de la pointe dans l'axe horizontal x et y mais aussi des déplacements de l'échantillon sur l'axe vertical z . En effet lors de nos travaux ce fut le mode à déflexion constante qui fut utilisé, c'est à dire que la pointe est placée à une certaine valeur de force répulsive de l'échantillon et que, par asservissement de position, cette force sera gardée constante quelle que soit la position de l'échantillon dans l'axe x et y . Ceci revient à dire que la distance pointe/échantillon sera gardée constante. Si l'échantillon possède une protubérance, la pointe se retrouvera plus proche de l'échantillon et donc la force répulsive augmentera. L'asservissement fait que, pour rétablir la force de répulsion à son niveau d'origine, la position en z de l'échantillon sera diminuée (et inversement en cas d'un cratère dans l'échantillon).

Les variations de la force de répulsion se traduisent par une déflexion de la pointe, ce qui induit un impact différent du faisceau laser sur un couple de photodiodes. La pointe est donc fixe et c'est l'échantillon qui bouge sur les axes x et y pour le balayage et en z pour le maintien de la force de répulsion. Pour ces mouvements, l'échantillon est posé sur un piézo-électrique, ce qui offre une précision remarquable. (Fig. II-16) [III.8].

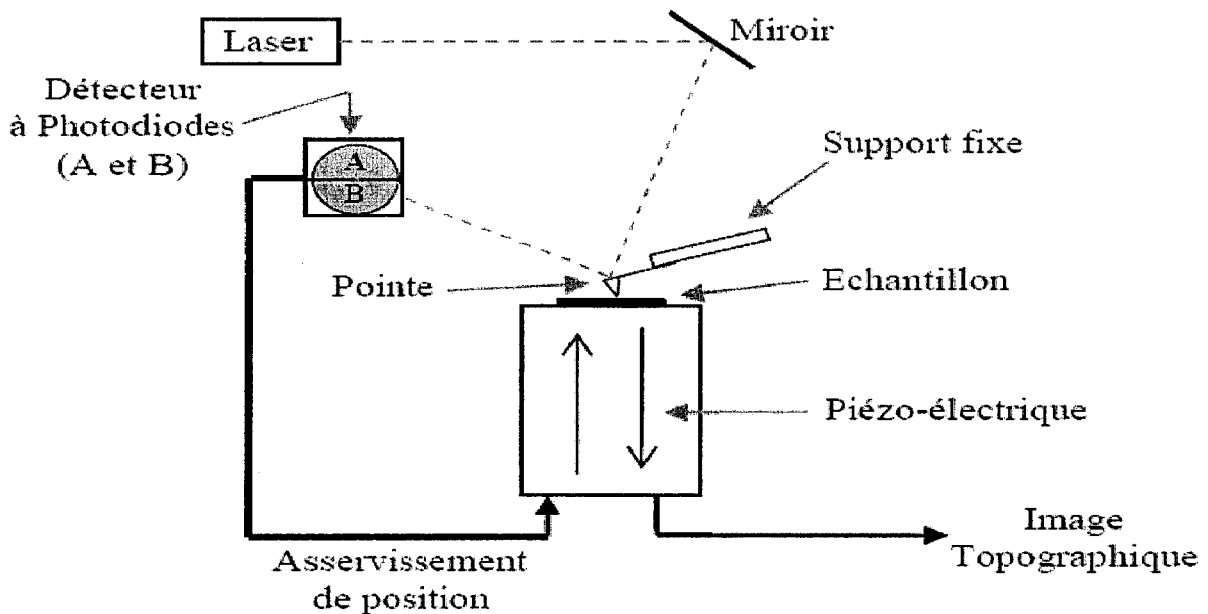


Figure II-16 : Schématisation d'un A.F.M.

L'image topographique en 3 dimensions résulte donc d'une matrice des coordonnées en x , y et z . De cette matrice peut être déterminée la rugosité de surface des échantillons (R_a) [III.5].

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_{L_x} \int_{L_y} f(x, y) dx dy \quad \text{Équation II-17}$$

Avec $f(x, y)$ correspondant à la surface moyenne, L_x et L_y la dimension de la surface choisie pour le calcul de la rugosité.

III.2.6. Analyses par Spectroscopie de Photoélectrons X (X.P.S.)

L'interaction entre un photon X et la matière rend instable les atomes qui composent sa surface. En effet les photons X vont apporter de l'énergie aux électrons des atomes de surface et si cette énergie est suffisante des électrons seront arrachés. Ces électrons seront ensuite collectés et leur énergie sera mesurée grâce à un spectromètre (Fig. II-17). Selon leur énergie, il est possible de déterminer de quel atome il provient mais aussi de connaître l'environnement électronique de l'atome d'origine ^[119].

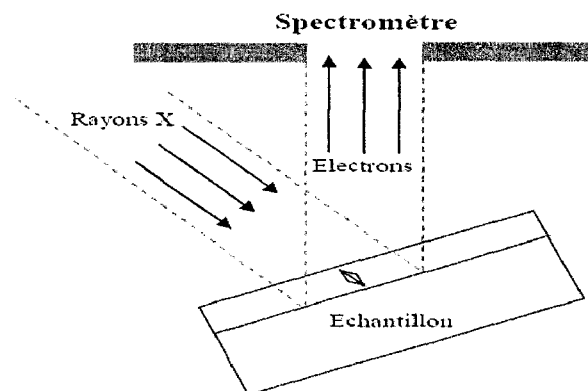


Figure II-17 : Schéma du principe de fonctionnement d'un X.P.S.

L'échantillon est inséré à partir de la chambre de préparation. Ensuite cette chambre est mise sous pression réduite puis l'échantillon est amené dans la chambre d'analyse qui se trouve elle sous un vide poussé ($<10^{-8}$ Pa). C'est dans cette chambre que l'échantillon sera irradié par un faisceau de rayon X et les électrons résultant de cet impact seront récupérés et analysés en terme d'énergie par un spectroscope (Fig. II.18).

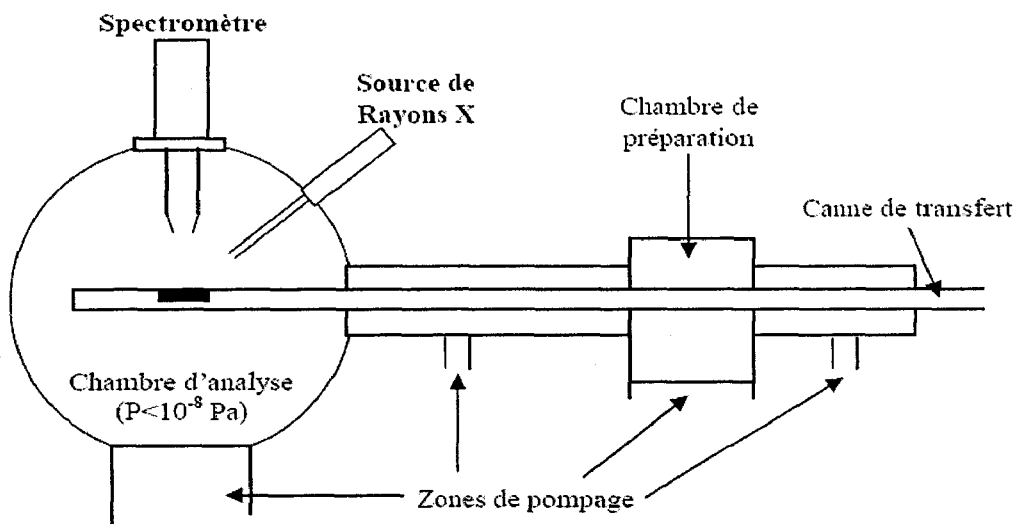


Figure II-18: Schéma d'un appareillage X.P.S.

Les électrons, une fois collectés, sont analysés par le spectromètre qui mesure leur énergie de liaison. Chaque énergie de liaison peut être corrélée à un type d'atome. Chaque élément est donc représenté sur ce diagramme par un pic qui aura une aire proportionnelle à sa proportion atomique à la surface de l'échantillon. Dans notre étude nous calculerons le rapport des oxygènes par rapport aux carbones ($n(O)/n(C)$).

De plus, l'entourage de cet atome va jouer sur son énergie de liaison (Fig. II-19). Il est donc possible de quantifier la composition atomique mais aussi les groupements chimiques de la surface des échantillons.

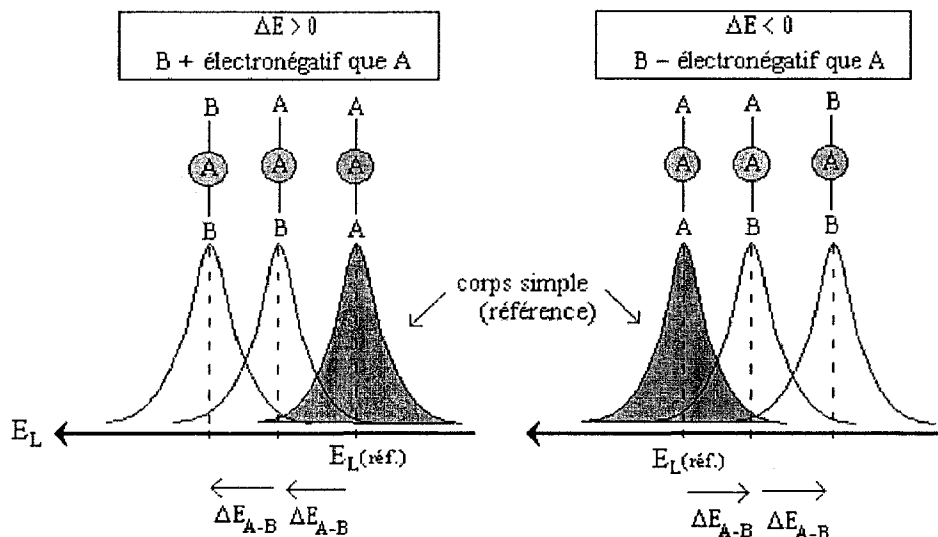


Figure II-19: Effet des atomes voisins sur l'énergie de liaison de l'atome analysé ^{III.91}

La plupart du temps, les pics sont confondus et il est nécessaire de réaliser une décomposition spectrale. Les analyses ont été réalisées avec le spectromètre VG SCALAB 220XL (groupe THERMO). La source X (Mg $K\alpha$, 1253,6 eV non monochromatique) est soumise à une puissance de 300 W. Les spectres haute résolution du carbone (C1s), de l'oxygène (O1s) et de l'azote (N1s) sont enregistrés dans le mode électrostatique avec une bande passante de 30 eV. L'énergie de liaison du niveau C1s des entités $-CH_2-$ (285 eV) est utilisée en tant que référence de calibration. L'échantillon de textile ($\sim 15 \times 15$ mm) est maintenu sur le bloc support à l'aide d'un adhésif conducteur double face. Le vide est de l'ordre de 10^{-8} Pa pendant la mesure. Les quantifications et simulations spectrales ont été effectuées à l'aide du logiciel Eclipse de VG Scientific.

III.2.7. Essais de durabilité, de relargage et d'absorption d'eau et d'humidité relative

Test de résistance aux frottements

Un test de résistance au frottement est utilisé afin de d'évaluer la quantité de couleur qui peut être transférée d'une étoffe teinte à une autre étoffe témoin par frottement à sec et au mouillé. Ce test est réalisé selon la norme ISO 105-X12 à l'aide d'un Crockmeter. L'éprouvette est placée sur le socle de l'appareil puis frottée contre un tissu en coton (désencollé, blanchi et sans apprêt), lui-même placé sur l'extrémité de la cheville de l'appareil. Après un cycle de 10 va-et-vient, le dégorgeant de la curcumine ou du colorant sur le témoin coton est évalué à l'aide de l'échelle des gris en attribuant à l'éprouvette une cotation allant de 1 à 5.

Contrôle du relargage de l'alginate par conductimétrie

Afin de contrôler le relargage de l'alginate dans l'eau, une méthode de conductimétrie a été mise on place. Les essais ont été effectués sur des échantillons 3x5 cm dans 50ml d'eau bidistillée, immergés pendant quatre périodes successives de 30 minutes sous agitation. Les mesures ont été prises grâce à un conductimètre et les résultats sont exprimés en $\mu\text{s}/\text{cm}$.

Le relargage du dichlorure de calcium a été contrôlé par le suivie de la dureté de l'eau.

Absorption d'eau par les films d'alginate

Le test consiste à déterminer le pourcentage d'eau absorbée après une durée d'imprégnation de 3 minutes. Il a été réalisé sur des échantillons de 5x9 cm, quatre essais ont été réalisés pour chaque film d'alginate de calcium. Suite aux différentes pesées avant et après trempage, la moyenne a été calculée et exprimée en %.

Absorption d'humidité par les films d'alginate

Le test consiste déterminer le pourcentage d'humidité relative absorbée après conditionnement dans enceinte climatisée de laboratoire (CLIMATS), pendant une durée de 24 heures et pour deux différentes valeurs d'humidité relative 60% et 90%. Les échantillons ont été placés 24h au dessiccateur, ensuite 24h dans l'enceinte à 60% d'humidité relative, suivie de 24h à 90% d'HR. Quatre essais pour chaque film d'alginate de calcium ont été réalisés sur des échantillons de 15x15 cm de dimension. Suite aux différentes pesées avant et après conditionnement, la moyenne a été calculée et exprimée en % d'absorption d'humidité relative.

III. 3. Les méthodes de caractérisations biologiques

III.3.1. Détermination de la CMI de la Nisapline

Afin de déterminer la quantité minimum de Nisapline® nécessaire pour inhiber la croissance des bactéries, la méthode de CMI a été réalisée en utilisant la Nisapline® solubilisée dans du HCl 10^{-2} M ainsi que la solution de HCl toute seule, qui peut interagir avec la nisine et inhiber elle aussi la croissance. La souche *Staphylococcus aureus* a été testée, 10 tubes à essais contenant chacun 1ml du milieu liquide Müeller Hinton, 1 ml de la préparation de Nisapline a été ajouté au premier tube et mélangé dans un vortex, ensuite une dilution en cascade a été réalisée par transfert de 1 ml du premier tube jusqu'au dernier. Une culture de *S. aureus* contenant 5×10^8 CFU est diluée 1/50 dans du MH liquide et 1 ml de cette dilution est ensuite ajoutée à chaque tube à essai. Tous les tubes sont ensuite incubés à 30°C pendant 18h. Par lecture visuelle, la turbidité dans un tube indique la croissance bactérienne et ainsi le dernier tube clair contient la CMI. Tous les essais ont été réalisés trois fois.

III.3.2. Méthodes de caractérisation antibactérienne qualitatives

Méthode AATCC 147: Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method.

L'évaluation quantitative du pouvoir antibactérien a été réalisée par la méthode dite de « filets parallèles » développée par la commission AATCC (American Association of Textile Chemists and Colourists). Elle consiste à placer en contact intime un nombre de filets parallèles de bactéries test au deux bord de deux échantillons du textile à évaluer (traité et non traité) (fig. II-20). L'évaluation de l'activité antibactérienne se fait par appréciation visuelle de la zone interrompue le long des filets de bactéries. Une observation complémentaire de la croissance des bactéries au dessus et au dessous du textile a été aussi réalisée.

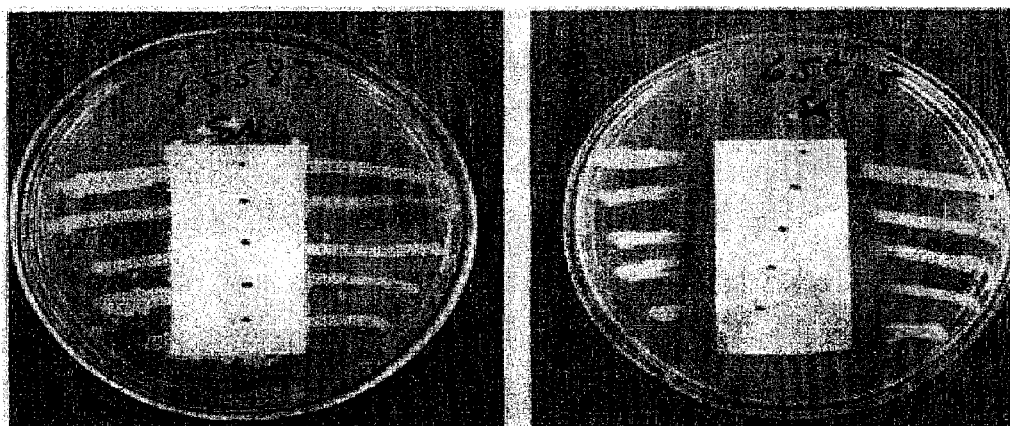


Figure II-20 : méthode de caractérisation qualitative de l'activité antibactérienne (ATTC 147)

Méthode de Chapman

Pour la caractérisation des échantillons de PET traités à l'alginate et la nisine, nous avons utilisé une nouvelle méthode de caractérisation antibactérienne appelée test de Chapman. Une solution de *Staphylococcus aureus* est répartie sur la plaque stérile gélifiée de Chapman. Le milieu Chapman est une gélose sélective des *staphylococcus* contenant de D-Mannitol (un glucide) et un indicateur bromo-crésol violet qui vire au jaune avec l'acidification du milieu lors de la fermentation du D-mannitol par les bactéries de *S. aureus*. Des disques de 3 cm de diamètre de tissu de polyester sont placés sur la plaque d'agar-agar de Chapman et incubée à 37 ° C pendant 24 h. L'évaluation de l'activité antibactérienne se fait par la mesure en millimètres de la "zone d'inhibition" qui se forme autour de chaque disque de tissu, et par la couleur du disque au dessous du tissu. (Présence de couleur violet = pas de croissance de bactéries).

III.3.3. Méthodes de caractérisation antibactérienne quantitatives

Méthode américaine AATCC 100 (2004): Antimicrobial Fabric Test : Assessment of Antibacterial Finishes on Textiles.

Les tests antibactériens ont été réalisés selon la norme AATCC 100, en utilisant des bactéries Gram+ (*Staphylocoque aureus*). Les échantillons de PET traités et non traités sont coupés et placés séparément dans des boîtes de Pétri stérile, et 1 ml d'inoculum bactérien est placé sur le tissu en utilisant une micropipette. Chaque échantillon est ensuite transféré de façon aseptique dans un pot et incubé pendant 24 h à 37 °C. Après incubation, 100 ml d'un agent neutralisant est ajouté dans le pot qui est vigoureusement agité pour libérer les bactéries des échantillons de PET (Extraction des bactéries). Nous procédons ensuite à des dilutions décimales de cette solution, puis un étalement sur les géloses de dénombrement. Après incubation à 37°C pendant 18 à 24 heures nous procédons au dénombrement par comptage des unités formants des colonies (CFU). Un calcul de la réduction en bactéries est réalisé entre le tissu traité et non traité. Le résultat est exprimé en pourcentage de réduction en bactérie avec la formule :

$$R (\%) = 100 \times \frac{(A - B)}{A} \quad \text{Équation II-18}$$

Avec:

A: nombre de bactéries présentes sur le tissu non traité.

B: nombre de bactéries présentes sur le tissu traité.

Méthode Française (norme XPG39-010) : Propriétés des étoffes - Étoffes et surfaces polymériques à propriétés antibactériennes - Caractérisation et mesure de l'activité antibactérienne (Fig. II.21).

A partir d'une suspension bactérienne entre 1.10^6 et 3.10^6 UFC/ml (*Staphylocoque aureus*) nous procédons à un ensemencement par inondation de boîtes de Milieu gélosé Mueller Hinton (MH) à raison d'une boîte par éprouvette de textile. À l'aide d'une pipette Pasteur, nous déposons uniformément 2 volumes de pipette de la suspension bactérienne diluée sur les MH gélosés puis le surplus est retiré avec une pipette pasteur. Après avoir laissé reposer 5 minutes, les éprouvettes textiles de forme circulaire sont déposées stérilement et délicatement au centre de la gélose ensemencée. Ensuite un poids de 200g est posé sur l'éprouvette préalablement flambée et laissé pendant 1 min.

Pour dénombrer les bactéries qui se sont fixées à $t=0$ (adhésion bactérienne), trois échantillons sont déposés séparément dans des sachets stériles en plastique qui contiennent chacun 20 ml de neutralisant. Ensuite, les sachets sont soumis au stomacher pendant 1 minute pour chaque face (extraction par action mécanique). 1 ml du neutralisant des sachets est récupéré et mis dans un tube qui contient 9 ml de solution de Tryptone sel stérile (TS). Nous procédons ensuite à des dilutions décimales jusqu'à 10^{-3} puis un étalement en surface avec un inoculum de 100 μ l des dilutions 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} sur des géloses de dénombrements. Après incubation à 37°C pendant 18 à 24 heures nous procédons au dénombrement par comptage des unités formants des colonies (CFU).

Pour dénombrer les bactéries qui ont colonisé le textile après 24h, 3 échantillons inoculés sont placés à incuber pendant 18-24h dans une boîte de Pétri vide et stérile. Les boîtes de Pétri sont placées dans une jarre dans lequel nous mettons un pot contenant de l'eau chaude afin de saturer l'atmosphère en humidité. Enfin, la jarre est incubée à 28°C pour une durée de 18-24 heures, sous une lampe à sodium afin de reproduire la lumière du soleil. Ensuite nous procédons à l'extraction et au dénombrement des bactéries de la même façon qu'à $t=0$.

Après calcul d'une moyenne de CFU à $t=0$ et $t=24\text{h}$, l'évaluation des échantillons de PET traité antibactérien se fait par comparaison avec les PET non traités, CFU à $t=0$ représente les bactéries adhérentes au PET, et CFU à $t=24\text{h}$ représente celles qui ont colonisé le textile.

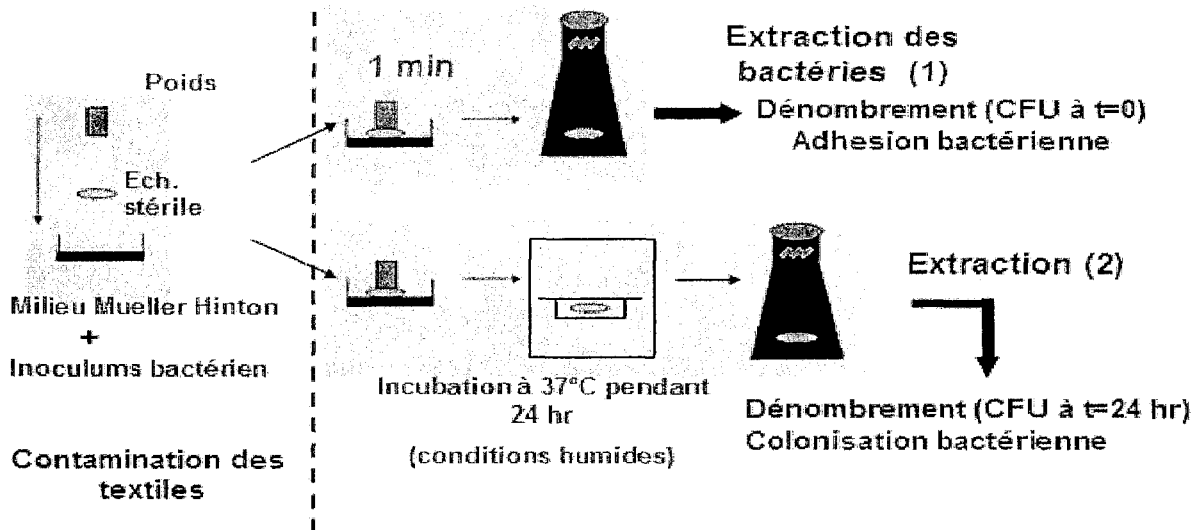


Figure II-21: Caractérisation antibactérienne quantitative selon la norme Française (XPG39-010)

III.3.3. Stérilisation des échantillons textiles fonctionnalisés

Afin de conduire les essais antibactériens sur les textiles une opération de stérilisation est nécessaire. Cependant la procédure usuelle est de passer les échantillons à une température de 120 pendant au moins 20 minutes. Vu que nos produits utilisés pour la fonctionnalisation antibactérienne du PET sont sensibles à la chaleur et afin d'éviter tout changement ou dégradation de ces molécules, différentes méthodes parallèles ont été adoptées :

- Pour les tissus de PET traités à la curcumine à haute température (130°C), un prélèvement stérile des échantillons a été mis en place juste après la teinture.
- Lorsque la norme américaine quantitative a été utilisée, une pulvérisation de l'éthanol à surface du textile a été adoptée suivie d'une opération d'évaporation.
- Lorsque la méthode Chapman est utilisée, l'essai ne nécessite pas une opération de stérilisation puisque le milieu Chapman est un milieu sélectif qui ne fait pousser que les bactéries utilisées pour le test.

Références bibliographiques

- [II.1] V. Broje et A. A. Keller (2007). Interfacial interactions between hydrocarbon liquids and solid surfaces used in mechanical oil spill recovery. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305: p286-292.
- [II.2] M. Caude et A. Jarly (1994). Chromatographie en phase liquide: Théorie et méthodes de séparation. *Techniques de l'ingénieur : traité Analyse et Caractérisation PE 1 455* : p1-47.
- [II.3] Site de sciences physique et chimique de l'académie de Nancy-Metz (02/2010). Chromatographie en phase liquide (HPLC). http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/Physique/CHIM/Jumber/HPLC/Chromatographie_en_phase_liquide.htm
- [II.4] A. Perwuelz, P. Vroman, M. Lewandowski et Y. Zhang (2006). Etude expérimentale de la diffusion de liquides dans des structures textiles. *Congrès Matériaux 2006 – Dijon – 13 au 17/11/2006*.
- [II.5] C. Campagne (2001). Etude de l'adhésion de latex sur des fibres dans les non-tissés liés par voie chimique. *Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille 1*.
- [II.6] L.Guo, C. Campagne, F. Leroux, A. Perwuelz (2009). Zeta potential and Surface Physico-chemical Properties of Atmospheric Air-plasma Treated PET Fabrics. *Textile Research Journal*, 79(15): P1371–1377
- [II.7] G. Coulon (2000). Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique. *Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composite : AM 3 280-1* : p1-9.
- [II.8] N. Behary Massika (1999). Tribologie des fibres de verre et de polypropylène étudiées par la microscopie à force atomique / force latérale et ou par la microbalance électronique de Cahn. *Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille 1*, N° : 99 LIL1 0003 : 275p
- [II.9] T. M. Duc (1998). Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation. *Techniques de l'ingénieur, traité Chimie – Procédés, P2-625* : p1-31.

**CHAPITRE III: ACTIVATION DE LA SURFACE DU
PET PAR TRAITEMENT PLASMA ET UV-EXCIMERE**

I. Introduction

Afin de donner plus de réactivité aux fibres de PET, deux différentes techniques de traitement de surface ont été utilisées avant l'application des molécules bioactives (Curcumine, nisine et alginate). La description des changements de l'état de surface du PET suite à son traitement par plasma atmosphérique dans l'air et par lampe UV-Excimère est présentée dans ce chapitre. Des résultats antérieurs obtenus au laboratoire GEMTEX sur le traitement du PET par plasma ont été comparés avec ceux obtenus après exposition du PET à l'irradiation de la lampe UV-excimère. Cette étude décrit l'effet du temps de traitement sur l'état de surface du PET. En effet, cela conditionnera le comportement de la surface vis-à-vis des biomolécules.

II. Nettoyage de la surface du PET

Le tissu de PET a été préalablement nettoyé dans de l'heptane sous ultrasons pendant 30 minutes et ensuite rincé successivement à l'éthanol et l'eau.

III. Activation de la surface du PET par plasma atmosphérique

Les traitements du PET par plasma atmosphérique ont été réalisés avec une puissance électrique de 700W et une vitesse de 1, 2 et 4 m/min, et qui représentent respectivement des puissances du traitement (TP) de 84, 42 et 21 kJ/m².

En se basant sur une étude antérieure réalisée au laboratoire avec le même dispositif ^[III.1], un optimum de traitement a été obtenu avec une puissance de traitement de 84 kJ/m², et qui engendre une modification de surface physique et chimique. En effet, Les traitements ont permis de diminuer fortement l'angle de contact du PET avec l'eau en passant de 82° à 42° pour un TP de 84 kJ/m², ainsi que l'augmentation du pouvoir capillaire du tissu de 50 % à des valeurs voisinant les 300%.

D'autre part, *Takke et al.* ^[III.2] ont montré que, avec les mêmes échantillons et les mêmes conditions de traitement, un changement physique de l'état de surface a été observé avec une augmentation considérable de la rugosité de du PET (*Fig. III-1*). De plus, suite à des essais d'XPS du PET traité plasma, F. Leroux ^[III.1] a démontré l'oxydation de la surface et la création de groupements carboxyls, carbonyles et alcools lors des coupures de chaînes.

A 60 kJ/m², il y a une augmentation des groupements -C-O- de 19% à 24%, et les groupements -(C=O)-O- de 10 à 18%.

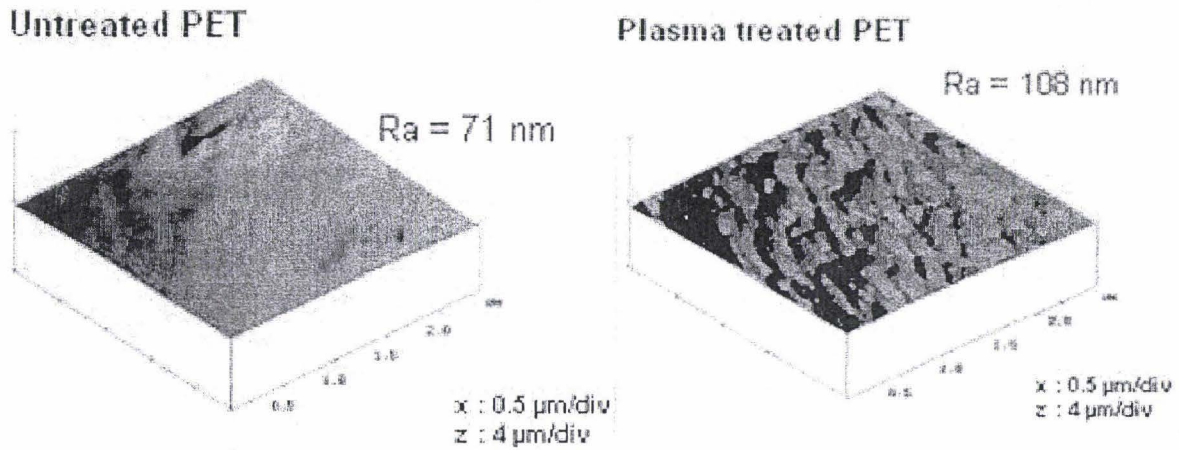


Figure III-1: Images topographiques de la surface du PET avant et après traitement plasma

IV. Activation de la surface du PET par UV-Excimère

IV.1. Angles de contact avec l'eau et capillarité :

Les résultats des mesures de l'angle de contact avec l'eau et du pourcentage d'absorption capillaire réalisées sur le tissu PET traité sous différents temps d'exposition à l'UV-excimère (1, 5, 10 et 15 minutes) sont présentés dans la figure III-2. Pour chaque temps d'exposition, 4 différents échantillons ont été testés. Nous remarquons clairement que la valeur de l'angle de contact avec l'eau a diminué significativement après seulement 1 min d'exposition à la lampe excimère, Elle passe de 66 ° à 33 °, et continue à diminuer légèrement avec l'augmentation du temps d'exposition excimère.

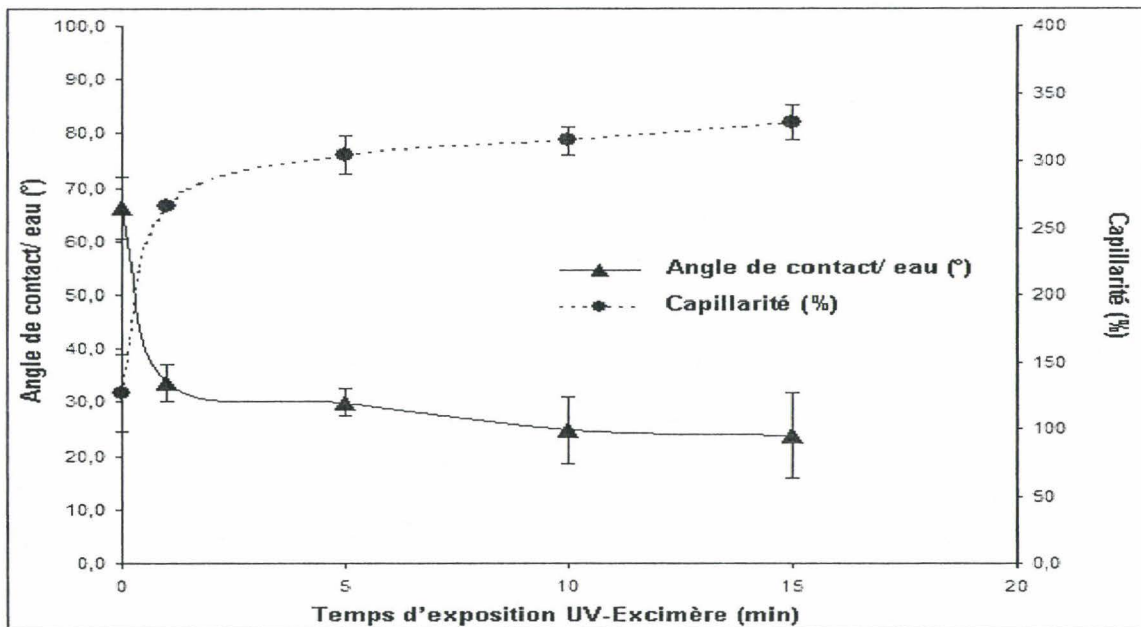


Figure III-2: Variation de l'angle de contact et de la capillarité des tissus en fonction des temps d'exposition à l'UV-excimère.

En général, l'absorption capillaire augmente avec l'augmentation du temps d'irradiation à l'UV-excimère. Après un traitement d'une minute seulement, la capillarité a presque doublé, passant de 127% à 267% jusqu'à atteindre la plus grande valeur de capillarité (328%) après 15 minutes d'irradiation UV. De ce fait, seulement une minute d'irradiation UV excimère n'est pas suffisant pour traiter complètement les fibres à l'intérieur de la structure textile. En effet, lorsque le tissu PET reste plus longtemps exposé, un traitement plus approfondi des fibres à l'intérieur de la structure textile a eu lieu. Même si une augmentation importante de l'hydrophilie à la surface extérieure du tissu PET est atteinte après seulement 1 min d'irradiation, le traitement de surface des fibres PET à l'intérieur de la structure du tissu est obtenu après 15 min d'irradiation UV-excimère.

IV.2. Analyse AFM

La figure III-3 représente les images topographiques d'une fibre de PET non traitée (a), d'une fibre de PET après un traitement UV excimère de 1 min (b) et après 10 min (c). La rugosité de surface de la fibre de PET avant et après un traitement excimère de 1 min est presque le même ($R_a = 19\text{nm}$), la fibre de PET semble être assez lisse avec quelques bosses. Les extrêmes couches de surface supérieures de la fibre de PET semblent se déformer (b) après le traitement excimère. Après une irradiation excimère de 10 min, la formation de bosses uniformes peut être observée sur la surface de la fibre de PET traitée (c), ainsi qu'une augmentation significative de la rugosité superficielle ($R_a = 90\text{ nm}$).

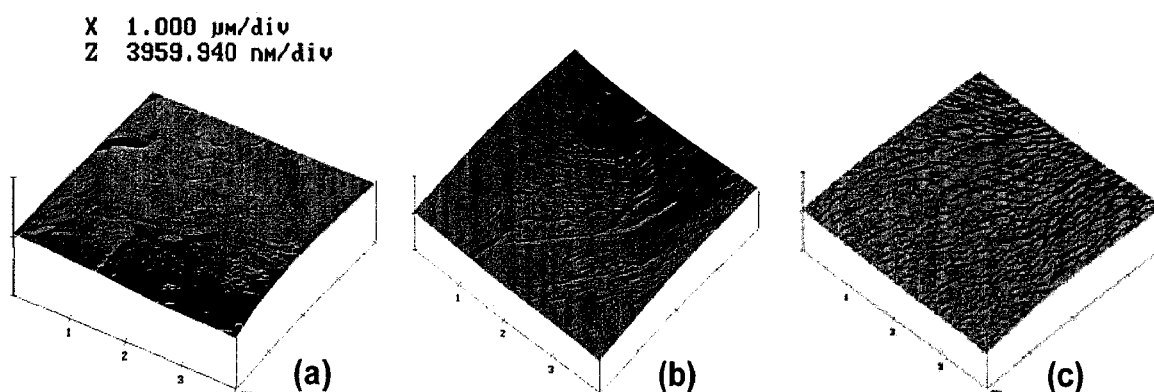


Figure III-3: Images topographiques de la surface du PET non traité et traité à l'UV excimère pendant 1m et 10 min

IV.3. Analyse XPS

Le pic X.P.S. du carbone pour le tissu de PET possède déjà un épaulement relatif à des carbones oxydés. Cet épaulement est dû à la présence d'atomes d'oxygènes dans la molécule vierge du PET. Ces groupements oxydés sont des groupements $-(C=O)-O$ détectés à une énergie de liaison autour de 289 eV (10,8%) (Fig. III-4). Après un traitement par lampe excimère il y a augmentation de la proportion en carbone ayant des électrons d'une énergie de liaison de 289,5 eV (Fig. III-4), Ceci est la résultante de l'oxydation du PET par le traitement excimère. Le traitement entraîne donc la création de groupements acide carboxylique. Les analyses par X.P.S. ont mis en évidence une augmentation du taux d'oxygène à la surface du tissu PET ($n(O) / n(C)$), qui passe de 0,28 à 0,42 après une exposition de 10 minutes à l'UV-excimère.

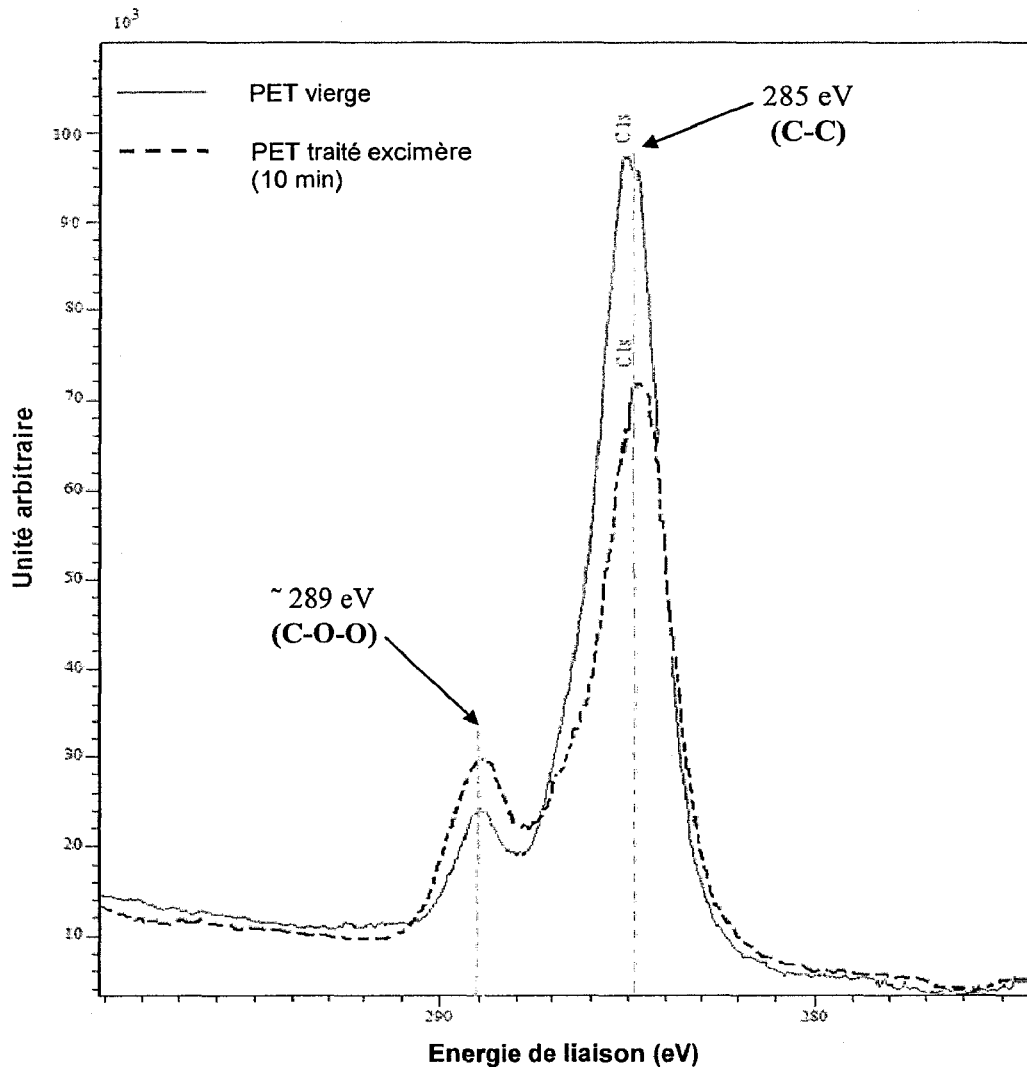


Figure III-4 : Spectres X.P.S. du carbone C1s des tissus de PET vierge (gris) et traité excimère pendant 10 min (en pointillé noir)

Tableau III-1 : Pourcentage de chaque type de carbone obtenu par décomposition spectrale des pics du carbone obtenus par X.P.S.

	C-C [eV] (%)	C-O [eV](%)	-(C=O)-O [eV] (%)
PET vierge	285.0 (73.5)	286.6 (15.7)	288.9 (10.8)
PET traité UV-excimère (10min)	285.0 (62.5)	286.9 (16.0)	289.2 (19.3)

V. Conclusion

D'après les résultats obtenus après la caractérisation de l'état de surface du PET traité plasma et UV-excimère, nous pouvons conclure que les deux traitements provoquent une modification physique et chimique de l'état de surface du PET. Cependant nous avons observé une différence remarquable entre les deux types de traitements. En effet, un traitement à l'UV excimère rend la surface du PET beaucoup plus hydrophile qu'un traitement plasma (angle de contact minimum : excimère= 25° alors que plasma=42°). D'autre part, les espèces chimiques créées et détectées par l'analyse XPS nous confirment la présence de groupements carboxyliques pour les deux types de traitement, et qu'un traitement plasma génère des groupements -C-O- en plus.

Références Bibliographiques

[III.1] F. Leroux (2007). Etude des traitements par plasma à pression atmosphérique- Applications à l'industrie textile. *Thèse de doctorat de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis*.

[III.2] V. Takke, N. Behary, A. Perwuelz et C. Campagne (2009). Studies on the Atmospheric Air-Plasma treatment of PET (PolyethyleneTerephthalate) Woven Fabrics: Effect of Process Parameters and of Ageing. *Journal of applied polymer science*, 114 (1) : p348-357.

**CHAPITRE IV: BIOFONCTIONNALISATION DU PET
AVEC LA CURCUMINE**

I. Introduction

Afin de déterminer les conditions optimales de traitement du PET avec la curcumine, une étude préliminaire a été réalisée sur la molécule de curcumine en solution. Ensuite, la curcumine a été appliquée au PET avant et après activation de sa surface par plasma ou UV-excimère.

II. Stabilité de la curcumine en solution

L'étude bibliographique nous a montré que la molécule de curcumine est instable, en particulier en solution aqueuse. De ce fait, dans cette partie nous présenterons l'effet du pH, du temps et de la température sur la stabilité et la dégradation de la curcumine, et ceci dans le but de trouver les conditions optimales pour la teinture du PET. Cette étude est réalisée sur une solution aqueuse contenant 2,5% d'éthanol pour la solubilisation de la curcumine et avec une concentration de 0,025g/L ($6,63 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Le suivi de la dégradation de la solution est réalisé par spectroscopie UV-visible.

II.1. Effet du pH sur la solution de curcumine

Les spectres UV- Visible de la solution de curcumine à différentes valeurs de pH, à température ambiante et à la lumière du jour sont présentés dans la figure IV-1. Nous remarquons que la valeur de l'absorbance maximale augmente en fonction du pH, tandis que la longueur d'onde du maximum d'absorption varie de 423 nm (pH2) à 456 nm (pH10). Ce fait est attribué à la déprotonation des groupes hydroxyles de la curcumine. En accord avec *Bernabé-Pineda et al.* ^[1.129], nous pouvons déduire que la curcumine subit une ionisation successive, provoquant le décalage du maximum d'absorption à des longueurs d'onde supérieures. Ainsi, pour un pH10 par exemple, la curcumine pourrait correspondre à la forme di-anion (HA^{2-}). Outre cette modification, un deuxième pic plus petit apparaît à 340 nm, à toutes les valeurs du pH, qui peut être attribué à certains produits de dégradation.

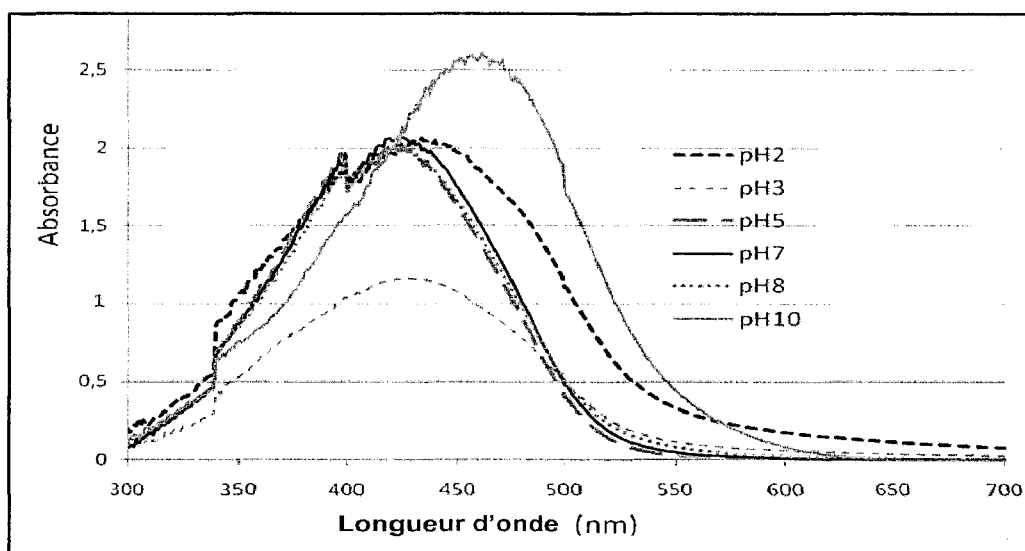


Figure IV-1: Absorbance d'une solution de curcumine à différents pH et à Température ambiante

II.2. Effet de la durée de mise en solution de la curcumine

Nous avons suivi la concentration de la solution de curcumine en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes valeurs de pH. Cette concentration a été calculée à partir des valeurs d'absorbance maximale (moyenne de trois essais) en utilisant la loi de Beer-Lambert, et corrigé par les valeurs du coefficient d'extinction molaire ϵ calculé par l'équation IV-2 pour chaque valeur de pH (Tab. IV-1).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Équation IV-1}$$

$$\epsilon \left(L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \right) = A_0 / C_0 \cdot L \quad \text{Équation IV-2}$$

Avec :

A : Absorbance de la solution analysée (sans unité)

l : Largeur de la cuve d'analyse (1 cm).

C : Concentration de l'espèce présente en solution (mol/L).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Tableau IV-1: Calcul du coefficient d'extinction molaire ϵ pour différents valeurs de pH

pH	λ_{max} (nm)	A_0 (λ_{max}) à t=0 Température ambiante	C_0 (mol/L) à t=0 Température ambiante	ϵ ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
2	423	2.03	6,63E-05	30600
3	429	1.17	6,63E-05	17600
5	425	2.01	6,63E-05	30300
7	425	2.06	6,63E-05	31100
8	429	2.00	6,63E-05	30200
10	456	2.59	6,63E-05	39100

La figure IV-2 présente la variation de la concentration de curcumine au cours du temps pendant 90 min, à température ambiante et pour différentes valeurs de pH. Nous observons que la quantité de curcumine en solution diminue avec le temps avec une cinétique qui dépend du pH. Après 90 min à température ambiante, la concentration de la curcumine non dégradée varie en fonction du pH comme suit: $\text{pH}8 < \text{pH}7 < \text{pH}10 < \text{pH}5$. Cette observation est similaire aux résultats obtenus par *Wang et al.* [IV.1] qui ont utilisé la technique HPLC pour étudier la dégradation de la curcumine à la température corporelle (37°C). Avec des valeurs de pH plus bas (pH2 et 3), il a été impossible de mesurer l'absorbance de la solution en raison de la formation d'un précipité jaune. Cette faible solubilité de la curcumine à pH acide a déjà été observée par *Tonneson et al.* [I.128].

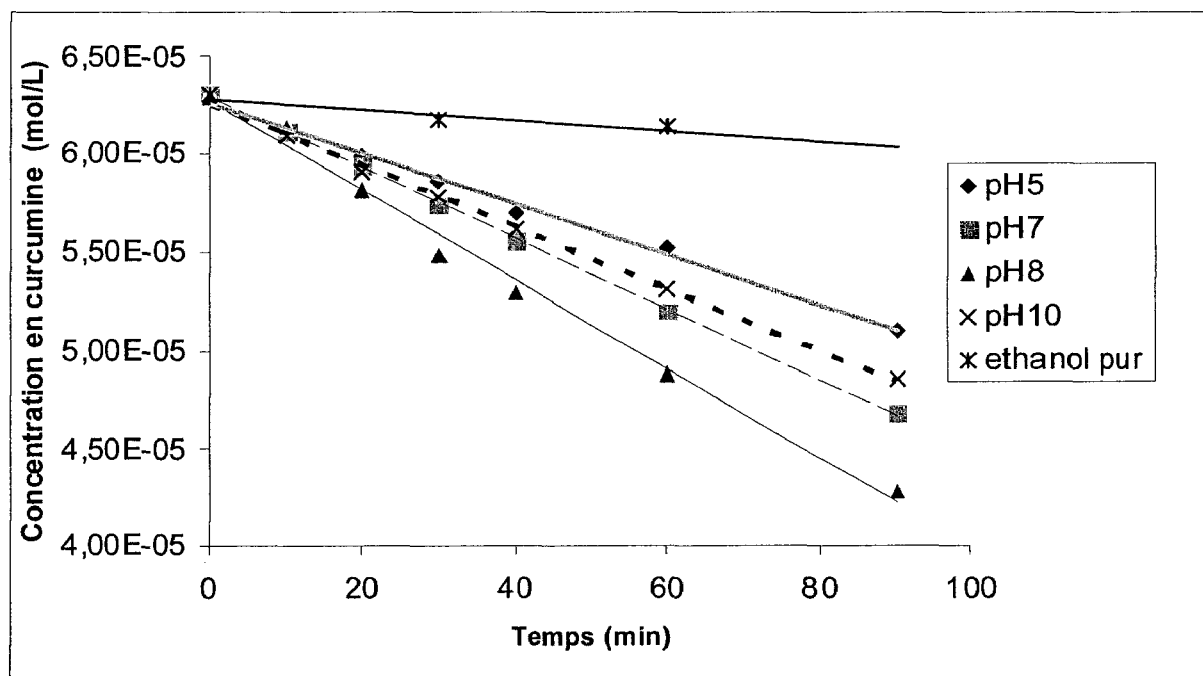


Figure IV-2: Variation de la concentration de curcumine en solution en fonction du temps

II.3. Effet de la température et du pH sur la solution de curcumine

Cette étude a pour objectif de simuler les conditions de teinture du PET à 90°C et 130°C pendant 90 min. La figure IV-3 présente les spectres d'absorbance de la solution de curcumine soumise à une température de 90°C pendant 90 min. Deux pics d'absorption apparaissent : un premier pic autour de 427 nm et qui correspond au pic d'absorbance de la curcumine, et le deuxième pour une gamme de longueurs d'onde inférieures (340-370 nm). L'intensité des ces pics dépendent fortement du pH.

A 90°C le maximum d'absorbance à 427nm (0,67) est atteint à pH 5. Les essais à 130°C montrent que le maximum d'absorbance (0,49) est atteint à pH3. L'intensité du second pic à 360 nm augmente avec le pH. Elle atteint 0,7 à pH 10 pour une température de 90°C. A 130°C sa valeur est 0.8.

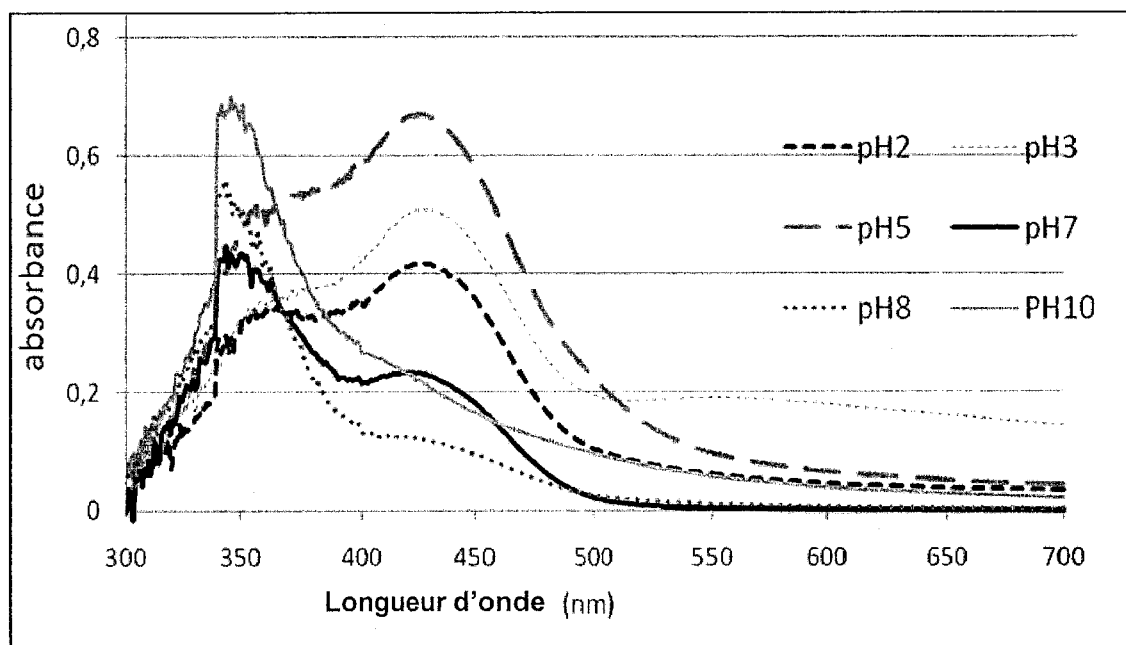


Figure IV-3 : Absorbance d'une solution de curcumine à différents pH et après un traitement de 90min à 90°C

Le tableau IV-2 donne la concentration de la curcumine non dégradée calculée à partir de valeur d'absorbance maximale et avec la même méthode que précédemment (Eq. IV-1). Notons que, bien que le pic d'absorbance de la curcumine à pH5 soit supérieur que celui à pH 3, la quantité de curcumine non dégradée calculée est plus grande à pH 3, ce qui peut être expliqué par un coefficient d'extinction molaire plus élevé à pH5 qu'à pH3. Ainsi à 90°C et 130°C le maximum de stabilité de la curcumine est toujours à pH 3. Quand le pH et la température de teinture augmente, la concentration de curcumine diminue suite à sa dégradation. Cette dégradation donne lieu à des produits dont les pics d'absorption pourraient être à des longueurs d'onde de 340 et 370nm.

Tableau IV-2 : Variation de la concentration de curcumine en fonction du pH et de la température

pH	λ max (nm)	Concentration en curcumine (mol/L)		
		ambiante (25°C)	90°C	130°C,
2	423	/	1,40E-05	1,31E-05
3	429	/	2,84E-05	2,79E-05
5	425	5,3E-05	2,21E-05	9,17E-06
7	425	4,9E-05	7,4 E-06	1,93E-06
8	429	4,5E-05	4,5E-06	1,65E-06
10	456	5,1E-05	5,1E-06	2,05E-06

Complément de caractérisation par HPLC couplé UV-visible:

Tonneson et al. [1.128] ont montré que certains produits de dégradation de la curcumine qui se forment dans des conditions alcalines, pourraient être une source d'erreur dans la détermination quantitative de la curcumine par simple spectrophotométrie UV-Visible. De ce fait, la technique HPLC a été utilisée pour séparer la curcumine et ses produits de dégradation après un traitement 90 minutes à 130°C et à pH3 et pH7. Les spectres UV ont été réalisés à la sortie de l'HPLC.

La curcumine

La quantité de curcumine présente avant et après un traitement a été mesurée par spectroscopie UV-Visible sur la solution de curcumine et sur la fraction de curcumine séparée par HPLC (Tab.IV-3). A pH3 la quantité relative de curcumine déterminée dans les deux cas est similaire. A pH7 plus de curcumine a été détectée dans la solution complète, ce qui montrerait que des produits de dégradation absorbent également à 427nm. Cependant, le pourcentage de curcumine étant faible, cet écart peut être négligé. Cet essai par HPLC couplé UV nous montre que les produits de dégradation de la curcumine ont peu d'influence sur le pic d'absorbance à 430nm et que l'erreur faite par mesure UV-visible sur la solution de curcumine est inférieure à 5%.

Tableau IV-3: Absorbance de la solution de curcumine et % de curcumine restante après 90 minutes à 130°C dans l'eau mesurée par spectroscopie UV-Visible – sur la solution de curcumine et sur la fraction de curcumine séparée par HPLC.

TECHNIQUE DE MESURE	T° ambiante pH3 t=0	130°C pH=3 t= 90 min	130°C pH 7 t= 90 min
Absorbance à 430 nm (solution curcumine)	1,17	0,49 (=42%)	0,06 (=5%)
Absorbance à 427 nm – fraction correspondant au temps de rétention t= 31 min	0,09	0,04 (= 45%)	0,005 (~5%)

Les produits de dégradation

La chromatographie HPLC des solutions de curcumine soumises à des conditions de teinture montrent également plusieurs autres grands pics apparaissant à des temps de rétentions (RT) inférieurs, et qui sont attribués aux produits de dégradation formés. Le nombre de pics et leur intensité est supérieur à pH7 qu'à pH3 (Fig. IV-4 et IV- 5).

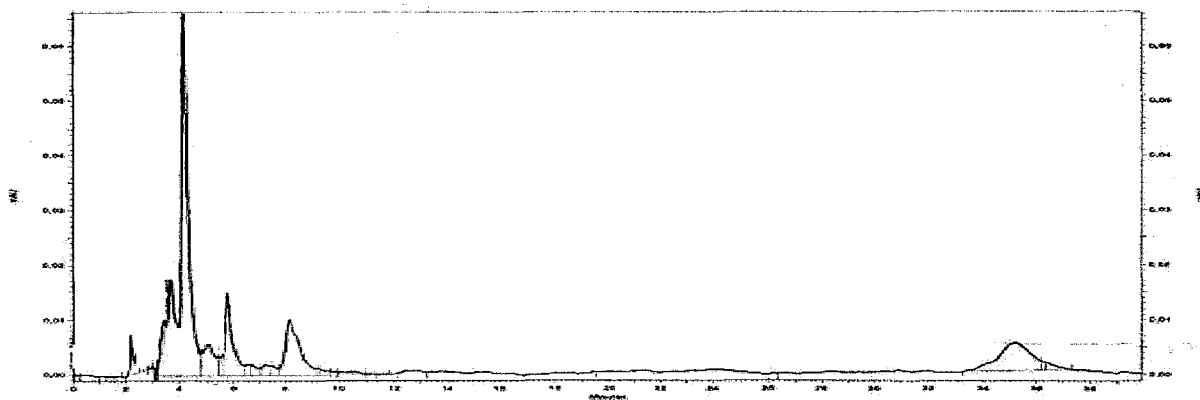


Figure IV-4 : Chromatogramme HPLC d'une solution de curcumine à pH=3 après 90 minutes à 130°C

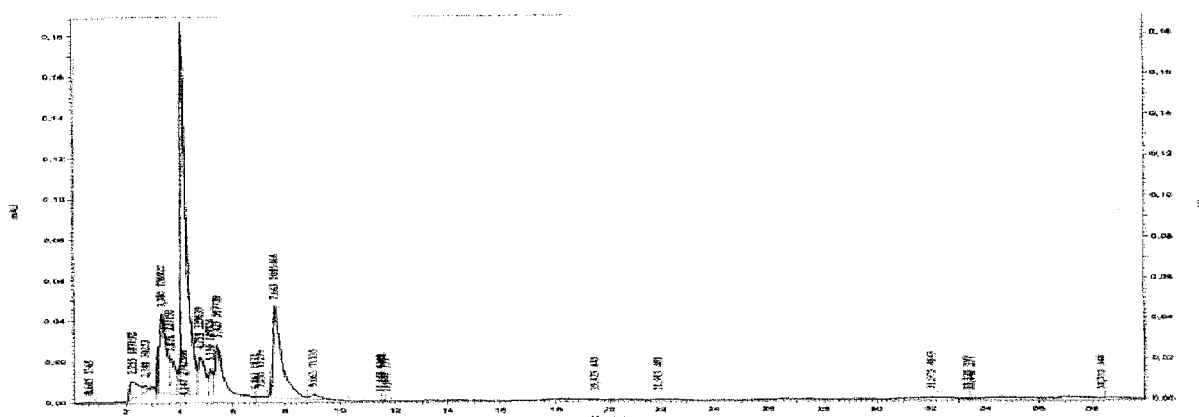


Figure IV-5: Chromatogramme HPLC d'une solution de curcumine à pH=7 après 90 minutes à 130°C

Afin d'identifier la nature des produits de dégradation majoritaires, ils ont été caractérisés par leur spectre UV/visible. Le temps de rétention et les longueurs d'onde caractéristiques de chaque produit de dégradation sont donnés dans le tableau VI-4:

Tableau IV-4 :

pH3 (130°C)	$R_T = 4.18$	$R_T = 5.75$	$R_T = 8.13$	
	$\lambda_{max} = 280;320$	$\lambda_{max} = 270;370$	$\lambda_{max} = 370$	
	Abs = 80 mAu	Abs = 20 mAu	Abs = 50 mAu	
pH 7 (130°C)	$R_T = 4.15$	$R_T = 4,75$	$R_T = 5.42$	$R_T = 7.6$
	$\lambda_{max} = 280;320$	$\lambda_{max} = 235;350$	$\lambda_{max} = 225;280$	$\lambda_{max} = 250;350$
	Abs = 190 mAu	Abs = 50 mAu	Abs = 40 mAu	Abs = 85 mAu

Il est difficile d'identifier les produits de dégradation, car ces molécules ont des spectres d'absorption qui varient en fonction du pH. Ces valeurs ont été néanmoins comparées à celles trouvées dans la littérature (Tab. IV-5).

- A 130°C et pH 7, les produits majeurs de dégradation pourraient être : à RT=4,15 l'acide férulique et à RT =7,6 : la vanilline.

- A 130°C et pH 3, le produit de dégradation à RT=4.18 pourrait être l'acide férulique et ceux à RT =5,75 et RT =8,13, ayant un pic d'absorption en UV/visible à 370 nm sont difficilement identifiables. Certains auteurs l'ont attribué aux radicaux phenoxy du Feruloyl methane ^[IV.21]. Le produit majeur de décomposition de la curcumine serait l'acide férulique. Cependant pour connaître la nature chimique exacte de ses produits, des méthodes complémentaires comme la spectrométrie de masse devraient être utilisées.

Tableau IV-5 : Valeurs de λ_{max} pour les différents produits de dégradation de la curcumine

Groupe chimique	Vanilline	Acide vanillique	Acide ferulique	Feruloyl methane (Half Curcumin)
λ_{max} (à différent pH)	pH>6 : 225-310	216-254-283** pKa =4,08 pKa = 8,54	pH<7: 285 -310 pKa=4,08-8,71	340 (éthanol)
	pH>7: 250-350		pH>8,83:310, 350	417 (éthanol+KOH)

II.4. Discussion

Différentes publications décrivent l'hydrolyse de la curcumine en solution aqueuse sous l'effet du temps et du pH et mentionnent son accélération dans des conditions alcalines. Les résultats des essais menés sur la dégradation de la curcumine en fonction du temps sont conformes à ceux obtenus par Wang *et al.* ^[IV.1] à température corporelle (37°C), la meilleure stabilité dans le temps est obtenue à pH5 à température ambiante. En effet, dans ces conditions, après 90 minutes, il reste 82% de curcumine non dégradée. Notons que, à un pH acide (2-3), il n'était pas possible de suivre la concentration de la curcumine dans la solution à cause de la diminution de la solubilité de la curcumine et sa précipitation au cours du temps.

Dans les conditions de teinture à 90°C et 130°C, lorsque le pH augmente, l'intensité d'absorption UV de la curcumine à 427-456 nm diminue et il y a apparition d'un autre pic d'absorption maximale autour de 340-370 nm, dû à la formation de produits de dégradation. Notons que ces températures permettent la solubilisation de la curcumine même à pH acide.

La meilleure stabilité de la curcumine dans le temps et sous effet de la température pour les deux conditions de teinture utilisées (90 °C et 130 °C) a été obtenue à pH = 3. Environ 45% de curcumine non dégradée est disponible dans le bain de teinture. A pH > 3, la stabilité de la curcumine est meilleure pour une température de 90°C qu'à 130 °C.

Une étude complémentaire sur la solution portée 130°C, nous a permis de mettre en évidence que le produit de dégradation est majoritairement l'acide férulique à pH = 3, alors qu'à pH 7, en plus de l'acide férulique, la vanilline serait aussi formée en quantité importante. Nos résultats sont comparables avec ceux de *Suresh et al.* ^[131] sur l'effet de la chaleur sur la curcumine sous haute température et pression pendant 10 min (ce qui correspondrait pratiquement à notre solution de teinture soumise à 130 °C, à pH 7). Il montre que les produits de dégradation sont l'acide férulique, la vanilline et l'acide vanillique, et l'acide férulique se décompose davantage pour donner la vanilline et l'acide vanillique.

III. Etude de teinture du PET en fonction du pH, de température (90°C et 130°C) et pour une concentration constante de curcumine (0.1%)

Afin de suivre l'épuisement de la solution de curcumine au moyen des spectres UV/visible et comparer les résultats aux K/S des tissus teints nous avons utilisé la même solution de curcumine étudiée précédemment qui correspond à une teinture à 0,1% (par rapport à la quantité de PET). Une concentration plus élevée de curcumine conduit à une solution trouble et des difficultés de mesure par le spectre UV/visible.

III.1. Etude de l'épuisement du bain de curcumine

Le but de cette étude est de caractériser la solution de curcumine épuisée après la teinture du PET et la comparer avec celle soumise aux mêmes conditions sans introduction de tissu en PET. Un rapport de bain de 1/41 a été utilisé. La figure IV-6 montre la variation des valeurs d'absorption de la solution de la curcumine à pH3 avec et sans épuisement et sous 90°C et 130°C. Nous remarquons que l'épuisement du bain dû à la fixation de la curcumine sur le PET et sa dégradation, est supérieur à 130°C par rapport à 90°C : l'absorbance de la curcumine à 427 nm diminue après épuisement et passe de 0,50 à 0,13 et de 0,49 à 0,04 pour les températures de teinture de 90°C et 130°C respectivement.

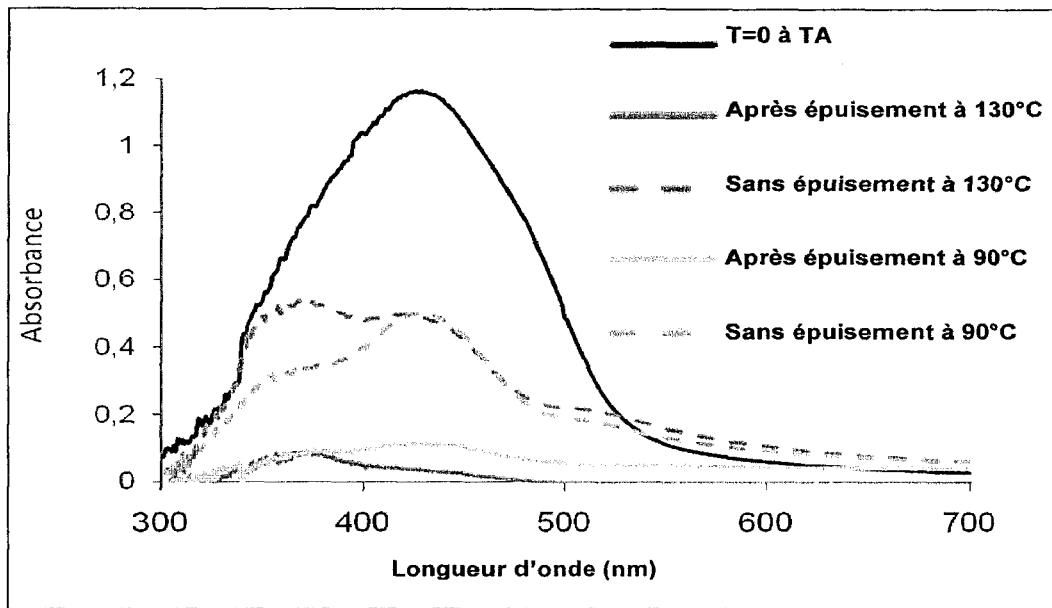


Figure IV-6: Absorbance des solutions de curcumine à pH 3, à TA, à t=0 ; avec ou sans épuisement et à 90°C et 130°C après 90 min (temps de teinture)

La quantité de curcumine épuisée (en mol/L) due à fixation de la curcumine sur le tissu de polyester a été calculée à partir des valeurs d'absorbance des solutions après épuisement et sans épuisement sous des conditions de teinture de 90°C et 130°C et pendant 90 min pour différents valeurs de pH. La figure IV-7 présente la variation de la quantité de curcumine épuisé (en traits gras) et celle présente dans le bain sans épuisement du bain (en pointillés) et sous les mêmes conditions de teinture.

$$[\text{Curcumine épuisée}] = [\text{curcumin sans épuisement}] - [\text{curcumine après épuisement}]$$

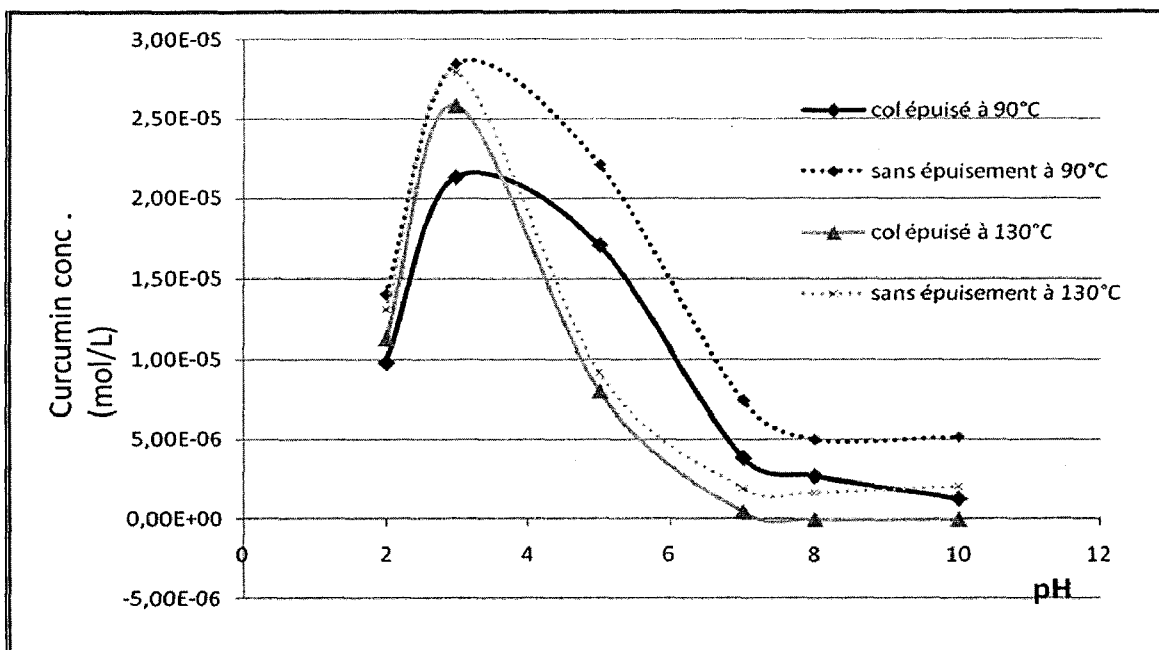


Figure IV-7: Variation de la concentration de curcumine épuisée ou non en fonction du pH et sous 90°C et 130°C

Si l'on considère les courbes en pointillés qui représentent la concentration en curcumine présente dans le bain de teinture sans l'épuisement de colorant, on peut constater à nouveau que la stabilité du colorant maximum est atteinte à $\text{pH}=3$. En plus, lorsque le pH augmente, la concentration en curcumine diminue dans le bain. Pour un $\text{pH} > 3$, la concentration en curcumine pour un traitement à 90°C est beaucoup plus élevée que celle à 130°C , par exemple, à $\text{pH} 5$ la concentration de la solution de curcumine à 90°C est à peu près 2,5 fois plus grande que celle à 130°C . Cependant, pour des valeurs de $\text{pH} \leq 3$, la concentration de la curcumine dans la solution de colorant avant l'épuisement est à peu près la même pour les deux températures. En effet, les pH acides (2 et 3) confèrent une plus grande stabilité de la curcumine, et l'augmentation de température de 90°C et 130°C ne dégrade pas davantage la molécule.

A 130°C l'épuisement du bain est meilleur qu'à 90°C car les 2 courbes correspondant à la concentration du colorant présent dans le bain et du colorant épuisé sont très proches. Par contre, à cause de sa dégradation, la quantité de curcumine qui monte sur la fibre diminue fortement à partir de $\text{pH}5$ et devient pratiquement nulle à $\text{pH}7$. Le comportement est très différent à 90°C puisque la dégradation de la curcumine est plus faible et le transfert sur la fibre possible.

III.2. Caractérisation des tissus de PET teints à différents pH

Après la teinture et séchage à température ambiante, les échantillons ont été imprégnés dans de l'éthanol pur à température ambiante pendant 5 minutes sous agitation, dans le but d'éliminer la curcumine physi-sorbée et non fixée à la surface du PET. Les échantillons de tissus ont été caractérisés par colorimétrie avant et après traitement.

III.2.1. K/S des tissus teints à $\text{pH}3$ sous 90°C et 130°C :

La figure IV-8 présente les spectres d'absorption (K/S) des tissus de PET teints pendant 30 minutes à 90°C et 130°C à $\text{pH}3$ et avec une concentration de 0,1%, avant et après l'extraction à l'éthanol. La courbe spectrale du PET non teint est également incluse dans cette figure et montre une absorbance maximale à 360 nm (K/S=5,9). Les courbes spectrales d'absorption (K/S) du tissu teint sont similaires à celles de la solution de teinture avec deux pics d'absorption principaux à 420-450 nm (dans la région du visible) et un deuxième pic d'absorption à 360 nm dans la région UV.

Le pic à 420-450 nm peut être attribué à la curcumine sur le tissu, tandis que le pic à 360 nm est dû à l'absorption des rayons UV par le polyester non teint, et en partie aussi à la présence de produits de dégradation présents dans le bain de teinture qui absorbent aussi à 350 nm, et qui sont emportés par le PET.

Pour les échantillons sans extraction de la curcumine physi-sorbée, nous observons que les valeurs d'absorption (K/S) à 420-450 nm sont à peu près les mêmes pour les deux températures de teinture (K/S = 4). Cependant, à 130 °C, les courbes spectrales avant et après extraction avec l'éthanol sont presque les mêmes, ce qui indique que très peu de molécules de curcumine ou produits de dégradation étaient adsorbés à la surface des fibres de PET. Toutefois, à 90 °C, la valeur du K/S à (420-450 nm) diminue de 4 à 2 après extraction à l'éthanol, ce qui signifie qu'une certaine quantité de curcumine s'adsorbe à la surface du PET et ne rentre pas dans le cœur de la fibre. Aussi, le pic secondaire supérieur observé à environ 460 nm à 90°C, disparaît après extraction à l'aide d'éthanol. Ce pic secondaire pourrait être dû à l'oxydation des molécules de curcumine physi-sorbées donnant des produits plus rougeâtre.

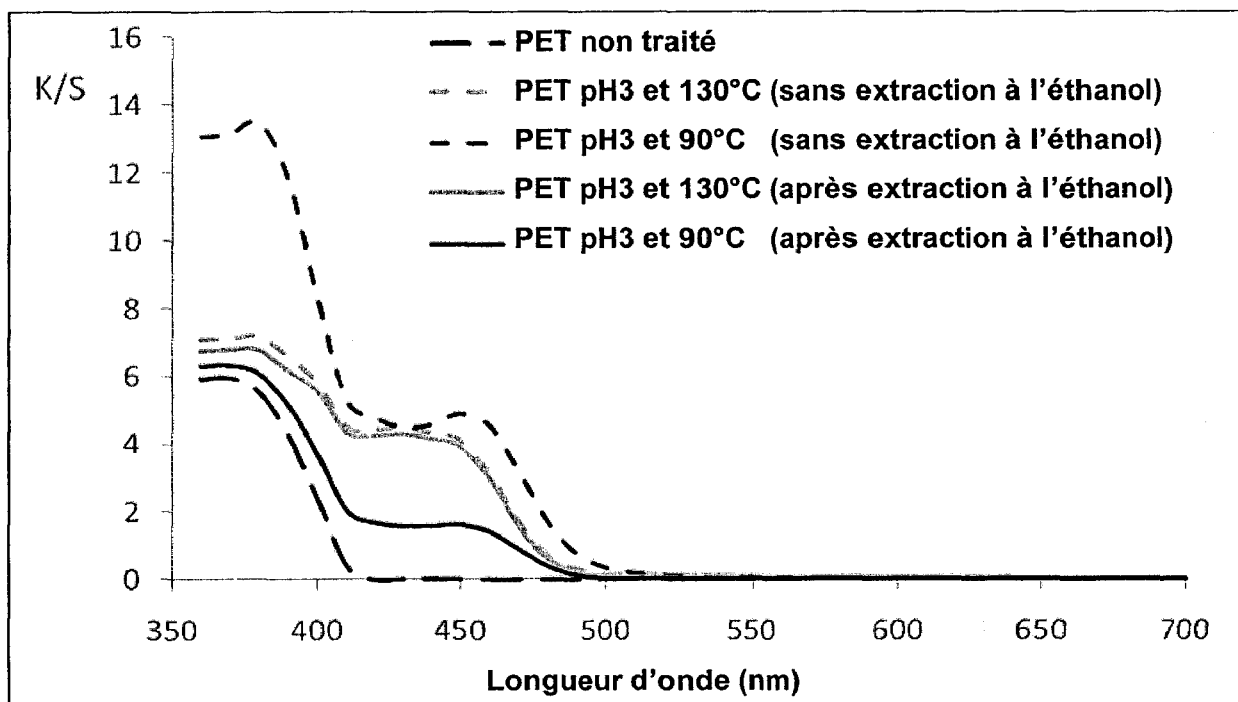


Figure IV-8: Courbes spectrales des tissus de PET teints à pH3 et sous deux températures (90°C et 130°C)

Nous remarquons également une très grande valeur de K/S à 360 nm pour une teinture à 90°C, qui diminue après extraction à l'éthanol de 13 à presque 6 et qui coïncide à peu près avec la valeur de K/S du tissu non teint à la même longueur d'onde. En effet, les produits de dégradation responsables du pic d'absorption à 360 nm ne s'adsorbent sur le tissu PET qu'à une température de 90°C, ils sont totalement éliminés après l'extraction à l'éthanol ce qui signifie qu'ils ne sont pas rentrés à l'intérieur de la fibre. Alors qu'à 130°C et bien que les produits de dégradation soient présents dans le bain (Cf. Fig. VI-6), ils ne s'adsorbent pas et ils ne rentrent pas au cœur de la fibre.

III.2.2. Variation du K/S en fonction du pH

La figure IV-9 nous donne un aperçu général sur la variation des valeurs de K/S au maximum d'absorption (420-450 nm) des tissus teints en fonction du pH et pour les deux températures de teinture 90°C et 130°C. Les variations du K/S des échantillons avant extraction de la curcumine physi-sorbée à la surface du PET teint sont très similaires à la variation de l'absorbance maximale du bain de teinture épuisée aux mêmes températures présenté dans la figure IV-7.

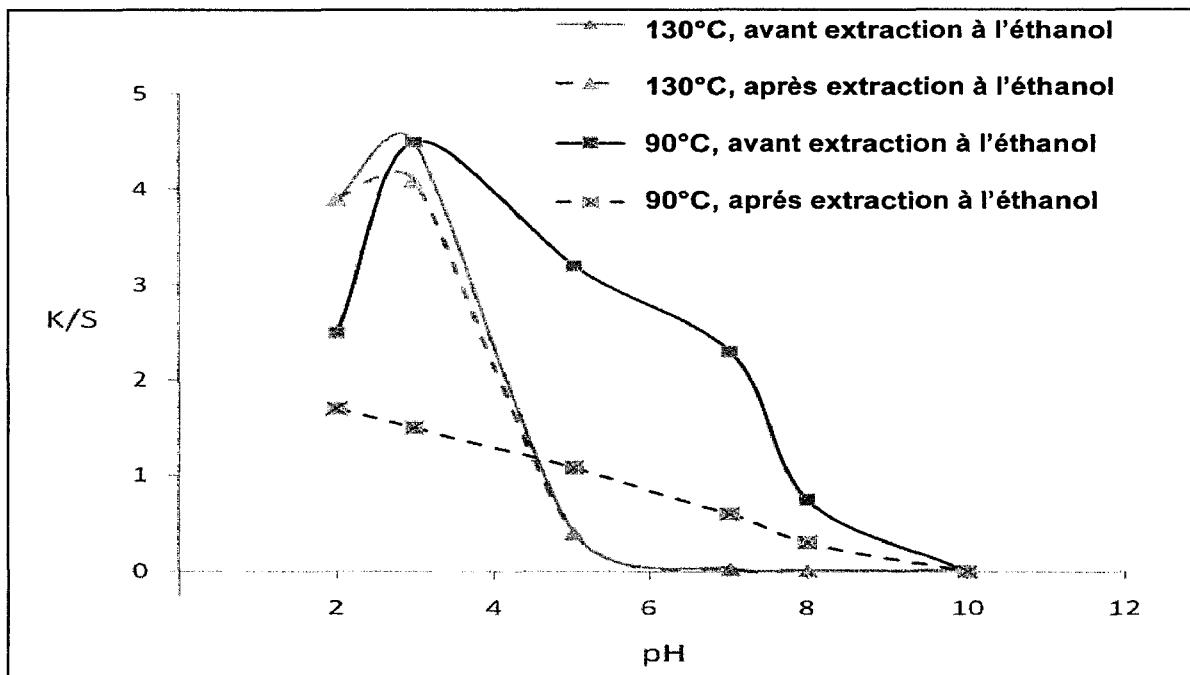


Figure IV-9: Variations des valeurs de K/S (à 420-450 nm) des tissus teints en fonction du pH pour les deux températures de teinture (90 ° C et 130 ° C), avec et sans extraction de la curcumine de surface.

A 130°C, il n'y a pas de curcumine physi-sorbée, sauf à pH3. Alors qu'à 90°C, il y a beaucoup de curcumine physi-sorbée pour toutes les valeurs de pH. En effet, à pH = 3, où la stabilité de la curcumine est la plus élevée et presque identique pour les deux températures utilisées, la migration de la curcumine à l'intérieur de la fibre de PET est supérieure à 130°C (K/S~4) qu'à 90°C (K/S ~2). A 130°C, presque toute la curcumine présente dans la solution de teinture migre à l'intérieur de la fibre de PET. Par contre, à 90°C même si une grande quantité de curcumine non dégradée est présente dans le bain, très peu de molécules de curcumine migrent à l'intérieur de la fibre de PET.

Ces observations sont en accord avec les études de teinture du PET où la température de 90°C est insuffisante pour permettre une diffusion rapide du colorant à l'intérieur de la fibre. Ceci peut être expliqué par la mobilité réduite des chaînes macromoléculaires du PET puisque cette température est proche de la température de transition vitreuse du PET [IV.3].

Pour un pH > 3, les valeurs de K/S des tissus teints à 130°C sont proche de zéro, ceci est dû à la dégradation presque totale de la curcumine dans le bain de teinture. En effet, les valeurs du K/S des tissus teints à 90°C sont plus élevées que celle à 130°C à pH5, puisque une température de 90°C dégrade moins les molécules de curcumine. Cette compétition entre la diffusion du colorant, qui est activée thermiquement, et sa dégradation permet d'expliquer pourquoi la teinture par la curcumine est optimale à 130°C à pH acide (2 et 3) mais devient meilleure à 90°C à pH ≥ 5.

IV. Fonctionnalisation du PET avec la curcumine

IV.1. Etude de Teinture du PET avant activation de sa surface

Les échantillons de PET ont été teints par diffusion, avec un pH5 et sous deux températures différentes (90 et 130°C) pendant 30 minutes. Le traitement a été réalisé dans une solution aqueuse de curcumine à différentes concentrations, avec 2,5% d'éthanol et un rapport de bain de 1/41.

IV.1.1. Variation du K/S avant et après extraction, en fonction de la concentration

La figure IV-10 représente la variation du K/S à 440 nm de tissus PET teints à 90°C et 130°C, avec différentes concentrations de curcumine dans le bain, avant ou après extraction à l'éthanol. Pour tous les essais réalisés à pH5, les valeurs de K/S à 130°C sont largement supérieures à celles mesurées à 90°C lorsque la concentration de curcumine varie entre 0,5 et 5%.

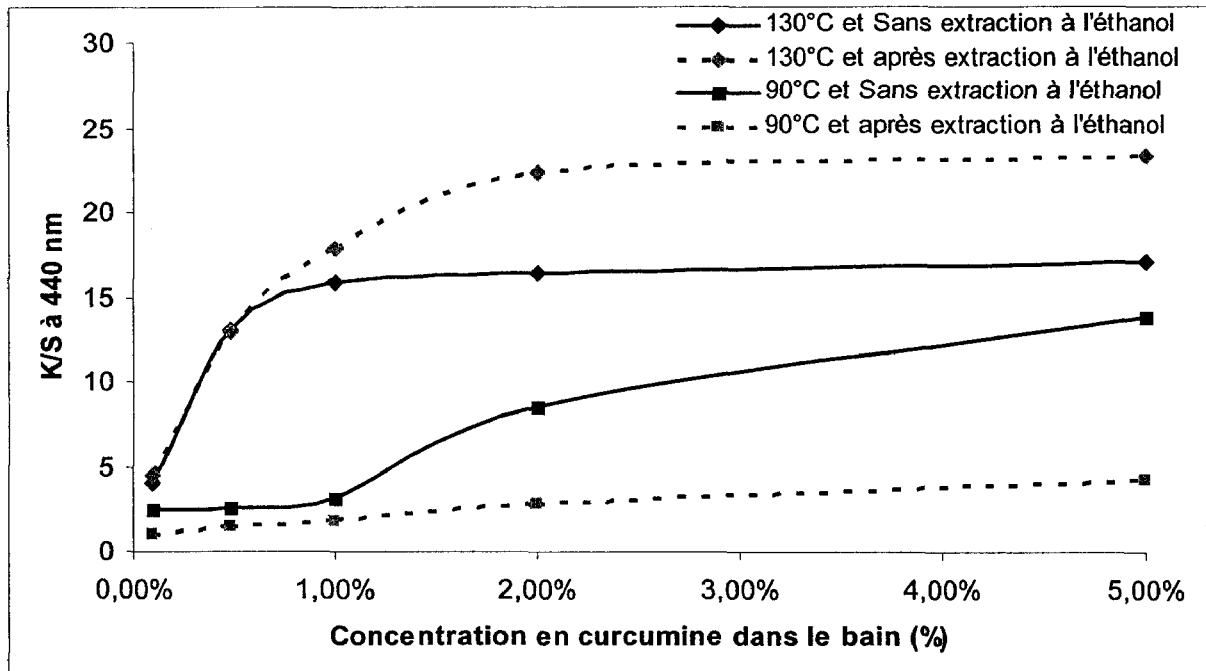


Figure IV-10: Variation du K/S des tissus teints à 90°C et 130°C en fonction de la concentration dans le bain, avant et après extraction à l'éthanol

Traitement du PET à 90°C

La figure IV-10 nous montre que, lorsque la concentration de curcumine par rapport à la quantité de PET augmente de 0,1% à 5%, les valeurs de K/S augmentent de 3 à 14. Cependant, après élimination de la curcumine physi-sorbée à la surface de PET par extraction à l'éthanol, les valeurs K/S chutent considérablement et en particulier lorsque des concentrations élevées de curcumine sont utilisées (2 et 5%). Ainsi, pour une teinture de 5%, la valeur de K/S est ramenée de 14 à environ 4,5. Ceci est conforme aux observations précédentes, où la cinétique de diffusion du colorant dans la fibre est très lente à 90°C. Lorsque la concentration en curcumine augmente, une légère augmentation de la diffusion du colorant dans la fibre est observée: la plupart des molécules de curcumine sont physiquement adsorbées à la surface du PET.

Traitement du PET à la curcumine sous 130°C

La figure 10 nous montre que, avant extraction à l'éthanol, les valeurs du K/S augmentent en fonction de la concentration, et que la fibre de PET commence à se saturer à partir de 1% de curcumine. Après élimination de la curcumine physi-sorbée à la surface de PET, et contrairement au PET traité à une température plus basse (90°C), les valeurs K/S augmentent pour des concentrations de 0,5 à 5%. Nous remarquons aussi que la saturation commence à 2% de curcumine et que pour des concentrations inférieures à 0,5%, la curcumine n'est pas éliminée par l'extraction à l'alcool.

Discussion

A 130°C, l'augmentation du K/S après extraction à l'éthanol est surprenante. Elle pourrait s'expliquer par l'aggrégation de molécules de curcumine physi-sorbées à la surface du PET lors du traitement à 130°C. Ces molécules pourraient former une ou plusieurs couches ordonnées à la surface du PET reflétant la lumière et réduisant ainsi les valeurs du K/S (absorption). En effet les travaux de *Warken* ^[IV.4] et *Proehl et al* ^[IV.5] sur l'absorption de la lumière par des molécules de colorant déposées à la surface des fibres montrent que la réduction de cette absorption est due à l'agglomération des molécules à la surface de la fibre sous forme de monocouche ordonnée ou en multicouches.

En plus des paramètres classiques de teinture du polyester par des colorants dispersé qui sont la solubilité de la molécule dans le PET et la diffusivité (mobilités des chaînes amorphes de PET), deux autres paramètres semblent être importants pour la teinture du PET avec la curcumine :

- La stabilité de la curcumine qui dépend du temps, pH et température
- Le degré de solubilisation de la curcumine dans le bain de teinture avant la teinture qui accélérerait sa dégradation.

Le traitement du PET par diffusion permet d'obtenir de la curcumine à l'intérieur de la fibre et à sa surface. A 130°C, la curcumine est majoritairement à l'intérieur de la fibre et une partie est adsorbée fortement à la surface sous forme de multicouche qui se désorbe lors d'un lavage à l'éthanol. La multicouche est formée quand la concentration initiale dans le bain est supérieure à 1%, elle reflète la lumière et fait apparaître le tissu plus clair. A 90°C, la quantité de curcumine sur la fibre est beaucoup plus faible. Elle est majoritairement à la surface et s'élimine à l'éthanol.

Avec ces concentrations élevées en curcumine, la dégradation des molécules de curcumine perturbe beaucoup moins la teinture qu'avec la très faible concentration étudiée au chapitre précédent. Ceci peut être lié aux cinétiques relatives de ces phénomènes. Il se pourrait aussi que la curcumine soluble ait un mécanisme de dégradation plus rapide. Aux concentrations élevées, une partie plus grande de curcumine est non soluble et se dissout au fur et à mesure que la curcumine diffuse dans la fibre.

IV.1.2 fluorescence de la curcumine dans le PET

Comme la curcumine ainsi que ces produits de dégradation possèdent le pouvoir de fluorescer, une étude complémentaire a été réalisée par spectrofluorimétrie, afin de mieux comprendre le comportement aux UV/visible de la curcumine fixée dans le PET. En effet la figure IV-11 représente les spectres de fluorescence des tissus de PET teint à 0,2% de curcumine, sous 130°C et sans extraction à l'éthanol. L'échantillon a été excité à différentes longueurs d'onde : 440 nm pour la curcumine et à 320 et 280 nm ce qui correspondent aux pics d'absorption aux produits de dégradation de la curcumine trouvés dans la littérature (*Tab. IV-6*).

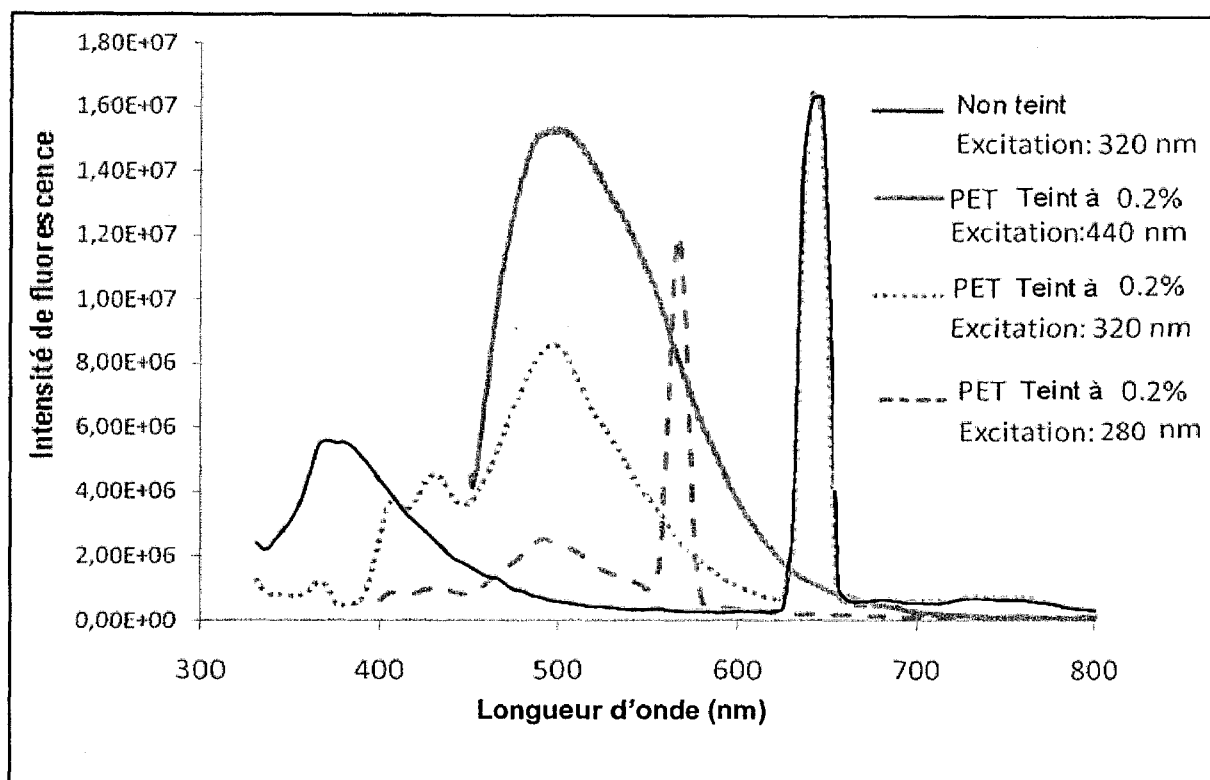


Figure IV-11: Spectres de fluorescence des tissus teints à la curcumine, sous différente longueur d'onde d'excitation.

D'après la figure IV-11 nous remarquons que lorsque le tissu PET teint est excité à (absorbance) 440nm il fluoresce à une longueur d'onde plus grande (500 nm), ce qui correspond à la fluorescence de curcumine dans du toluène ^[IV.2]. Donc on peut dire que la curcumine possède le pouvoir de fluorescer quand elle est à l'intérieur de la fibre de PET.

Lorsque le PET non teint est excité à une longueur d'onde de 320 nm, nous remarquons un pic de fluorescence à 380nm, le pic intense observé à 640 nm dû au tissu de PET lui-même. Alors que si l'on excite le tissu teint à la curcumine à la même longueur d'onde, trois pics de fluorescence apparaissent. Un premier pic à 500 nm et qui pourrait être dû au feruloyl methane ($\lambda_{\text{fluo}} = 500 \text{ nm}$), une deuxième à 420 nm correspondant à l'acide férulique ($\lambda_{\text{fluo}} = 420 \text{ nm}$) et le troisième correspond à la vanilline ($\lambda_{\text{fluo}} = 412$). Donc nous pouvons déduire la présence des produits de dégradation de la curcumine dans la fibre de PET.

Cependant, un calcul des paramètres de solubilité de la curcumine et de ses différents produits (Tab. IV-6) a été déterminé. La méthode dite de "contribution de groupe à la densité des énergies de cohésions", a été utilisée en utilisant le modèle de Hoy, par la formule :

$$\delta = \frac{E_{coh} * d}{M} \quad \text{Équation IV-3}$$

Avec :

δ : Paramètre de solubilité de la molécule ($\text{J}^{1/2} * \text{cm}^{-3/2}$) ;

E_{coh} : Energie cohésive totale ($(\text{Mpa})^{1/2} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) et qui représente la somme des énergies cohésives F(i) pour chaque groupe fonctionnel ;

d : densité de la molécule (g/cm^3) ;

M : masse molaire de la molécule.

Ce calcul nous montre que le curcumin ($8,71 \text{ Cal}^{1/2} * \text{cm}^{-3/2}$), la Vanilline ($9,90 \text{ Cal}^{1/2} * \text{cm}^{-3/2}$) et le Feruloyl methane ($10,74 \text{ Cal}^{1/2} * \text{cm}^{-3/2}$) ont les paramètres de solubilité les plus proches de celui du PET ($10,4 \text{ Cal}^{1/2} * \text{cm}^{-3/2}$ à $129,4^\circ\text{C}$)^[IV.6], donc théoriquement, ces trois composés sont les plus susceptibles de pénétrer dans la fibre de PET.

Tableau IV-6 : Absorbance et fluorescence de la curcumine et de ses produits de dégradation

Groupe chimique	Curcumin (Forme enol)	Vanilline	Acide vanilique	Acide ferulique	Feruloyl methane
λ_{max} (Solvant protiques)	430	280;310 ^[IV.7]	280 ^[IV.8]	335, 340	335; 340 ^[IV.9]
λ_{fluo}	500 (toluène) ^[IV.2]	412 (eau) ^[IV.10]	320 (cyclohexane)	420 (eau) ^[IV.11]	500 (eau) 450(éthanol) ^[IV.2]
δ (paramètre de solubilité) ($\text{Cal}^{1/2} * \text{cm}^{-3/2}$)	8.71	9.90	13.34	12.65	10.74

De plus, des essais de photo-dégradation accélérée ont été réalisés sur le PET teint à la curcumine à pH3, avec une concentration de 0,1%. La figure IV-12 présente la variation du K/S des échantillons traités à la curcumine en fonction du temps d'exposition au Xénotest. Les résultats nous montrent que la curcumine fixée sur le PET est très sensible à la lumière, seulement après 30 minutes d'exposition, le tissu perd la plus part de sa couleur. Nous remarquons aussi que plus il y a de curcumine dans la fibre plus le temps nécessaire pour sa photo-dégradation est grand.

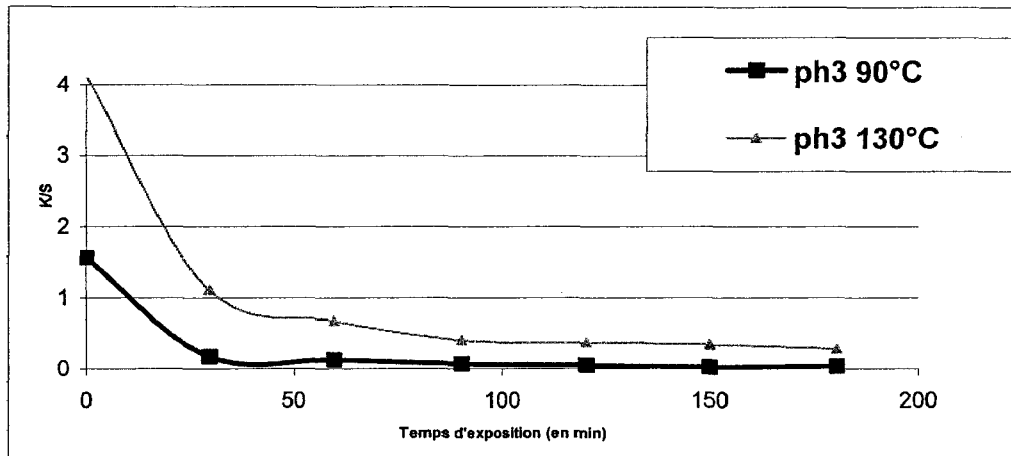


Figure IV-12 : photo-dégradation de la curcumine dans le PET sous effet d'un Xéno test.

IV.1.3. Relargage de la curcumine sous contraintes mécaniques

Résistance au frottement:

La figure IV-13 représente les résultats de la résistance aux frottements à sec et au mouillé des échantillons de PET traité à la curcumine à pH5, sous 130°C et avec différentes concentrations, et ceci avant et après extraction à l'éthanol. Nous remarquons que la résistance des échantillons traités dépend de la concentration de curcumine, par contre la présence d'humidité modifie peu les résultats. Avant extraction à l'éthanol, la curcumine s'élimine facilement par frottement dès que la concentration est supérieure à 0,5%. Ceci est lié aux couches de curcumines adsorbées à la surface des fibres. Quand ces couches sont éliminées par l'éthanol, la résistance au frottement est bien meilleure.

Pendant on constate qu'une certaine quantité de curcumine peut migrer de l'extérieur de la fibre de PET suite à une sollicitation mécanique, et ceci est plus remarquable lorsque la fibre de PET est saturée en curcumine. On peut supposer que il y a encore une petite quantité de curcumine chimi-sorbée à la surface du PET, insoluble dans l'éthanol, et qui ne résiste pas à un frottement mécanique.

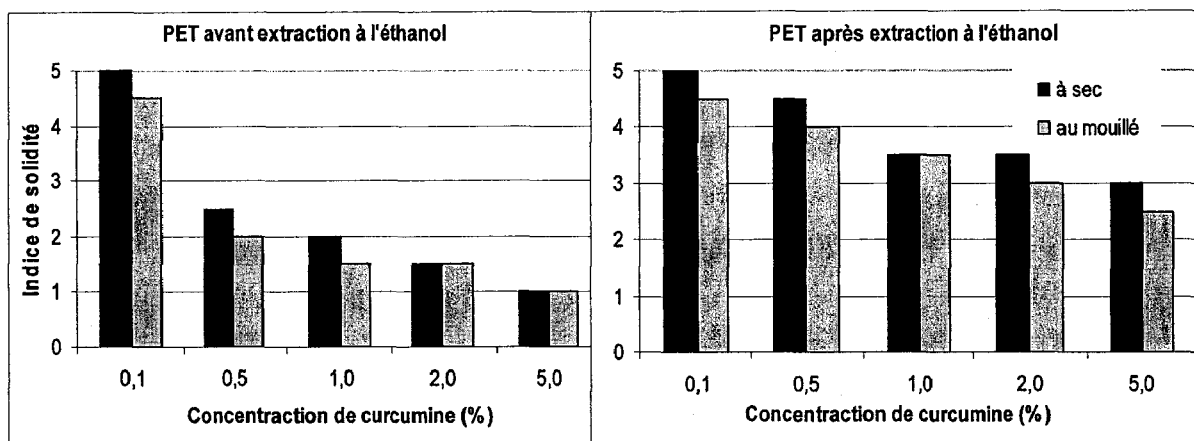


Figure IV-13: Résistances aux frottements à sec et au mouillé du PET traités à la curcumine

IV.2. Traitement du PET à la curcumine après activation par UV-excimère

IV.2.1. Traitement avec la curcumine sous 90°C

La figure IV-14 représente la variation du K/S à 440 nm des tissus PET teints sous 90°C, à différentes concentrations de curcumine, avec un traitement UV-excimère préalable du PET sous différents temps d'irradiation (1, 5, 10 et 15 minutes) et avant extraction à l'éthanol de la curcumine physi-sorbés au PET. Pour des concentrations faibles (0,5 et 1%), lorsque le temps d'irradiation UV-excimère augmente les valeurs du K/S augmentent fortement. Toutefois, pour des concentrations plus élevées de curcumine (2 et 5%), l'augmentation de la durée du traitement excimer ne semble pas augmenter les valeurs du K/S.

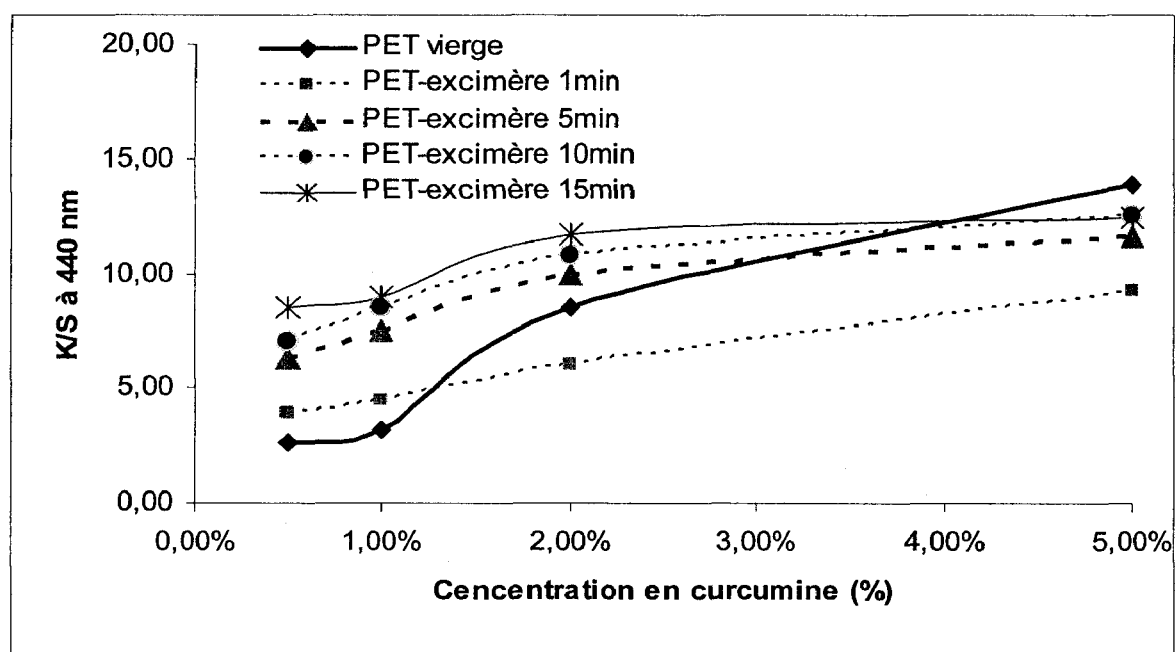


Figure IV-14 : Variation de K/S de PET traité à la curcumine (90°C) en fonction de la concentration avant extraction à l'éthanol

La figure IV-15 représente la variation des valeurs du K/S à 440 nm des tissus PET précédents après extraction de la curcumine physi-sorbée. On retrouve une augmentation de la curcumine sur le tissu en fonction de la concentration. En général, pour les échantillons traités à l'UV-excimère, les valeurs du K/S sont légèrement inférieures à celles obtenues précédemment. (Fig. IV-14). Pour des concentrations élevées (5%) et des temps d'exposition à l'UV-excimère de 10 et 15 minutes, les valeurs du K/S sont plus faibles que celles avant l'extraction de la curcumine physi-sorbés. Ceci est dû au phénomène d'agrégation déjà observé et expliqué dans la section précédente.

Le traitement excimer faciliterait l'adsorption en multicouche de la curcumine à la surface du PET. Par comparaison au PET vierge, on montre également que le traitement excimer permet la fixation d'une plus grande quantité de curcumine.

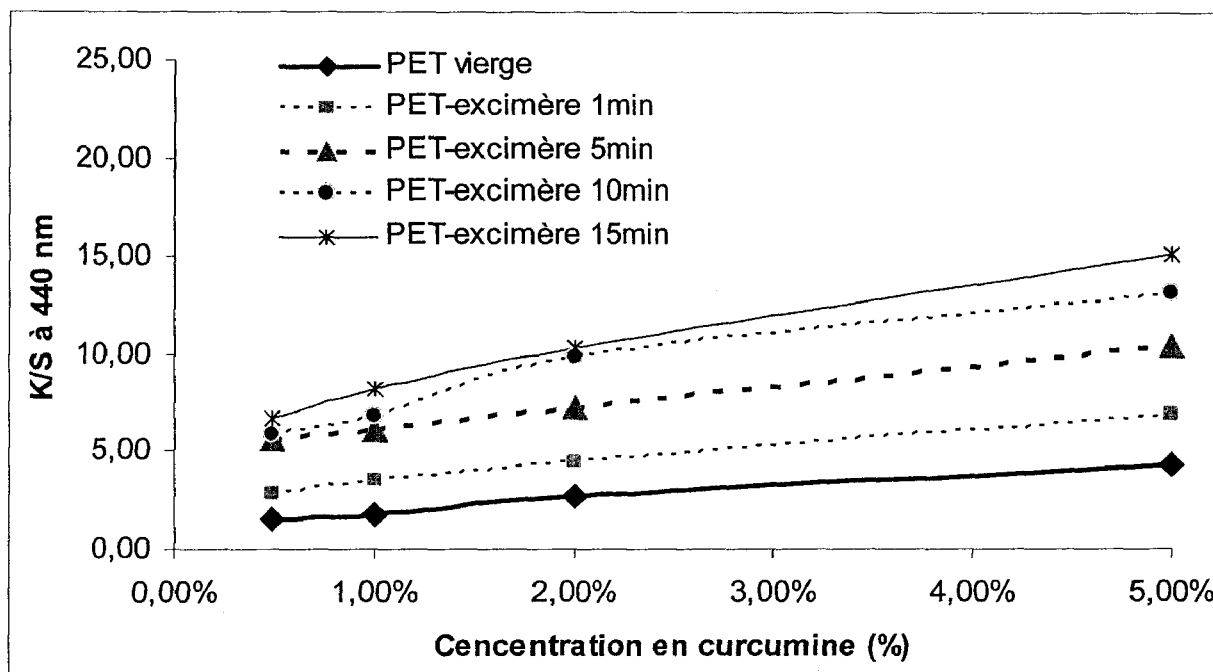


Figure IV-15: Variation de K/S de PET traité à la curcumine (90°C) en fonction de la concentration après extraction à l'éthanol

Après extraction à l'éthanol, nous avons réalisé un lavage sous 60°C pendant 30 min (sans détergent). Ceci afin d'estimer la durabilité du greffage réalisé. La figure IV-16 représente la variation du K/S en fonction de la concentration en curcumine après lavage. Nous remarquons que la quantité de molécules de curcumine diminue sous l'effet du lavage à haute température, mais elle reste largement supérieure lorsqu'un traitement excimère est réalisé. Au cours du lavage, les molécules de curcumine ont pu se dégrader ou diffuser hors du textile.

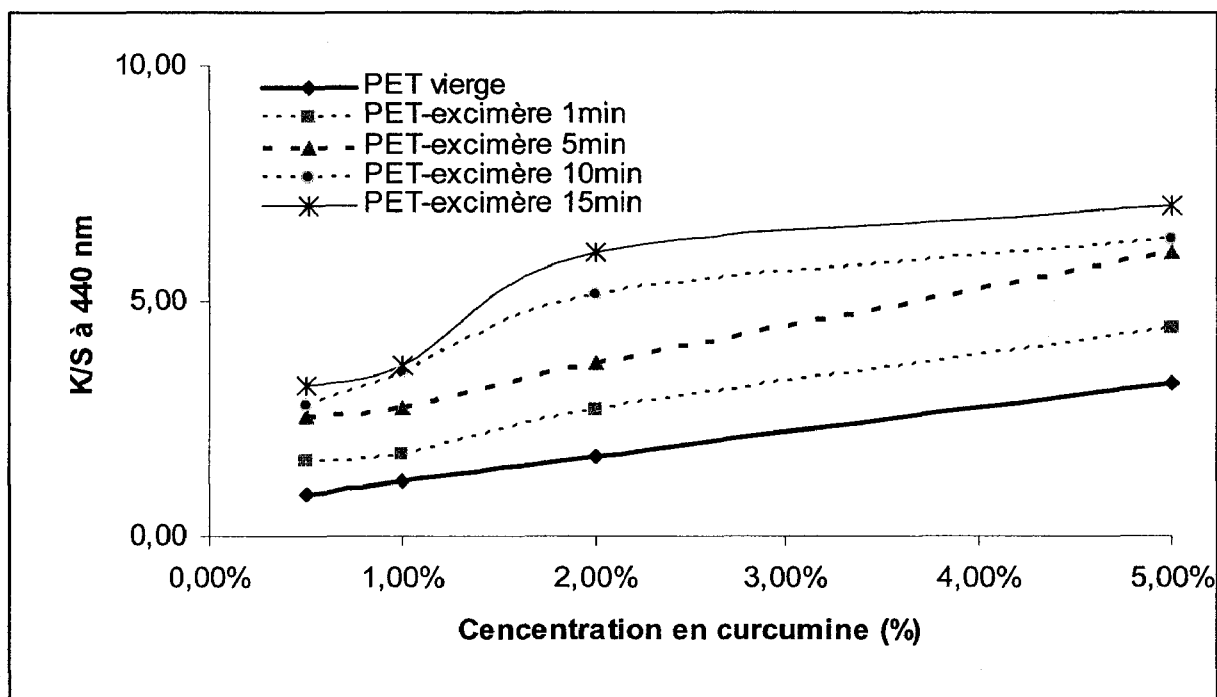


Figure IV-16: Variation de K/S de PET traité à la curcumine (90°C) en fonction de la concentration après extraction à l'éthanol et lavage à 60°C pendant 30 min

Discussion

Les résultats montrent que le temps d'irradiation à l'UV-excimère du tissu PET aurait un effet direct sur la quantité de curcumine qui est sur la fibre et également sur la qualité de sa fixation. Ce greffage pourrait se faire avec les groupements polaires créés à la surface des fibres lors du traitement excimer. Or l'augmentation du temps d'irradiation augmente la polarité des chaînes de surface.

En effet, nous avons montré que l'angle de contact de l'eau avec la partie extérieure du tissu de PET a significativement diminué après seulement une minute d'irradiation. Toutefois, le maximum de capillarité est atteint avec un traitement excimère plus long (15 minutes), ce qui permet une accessibilité plus en profondeur de la structure du tissu, ce qui pourrait expliquer un taux plus élevé de greffage de molécules de curcumine lorsque le temps d'irradiation excimère augmente.

IV.2.2. Traitement sous 130°C

La figure IV-7 représente la variation du K/S à 440 nm des tissus PET teints sous 130°C, à différentes concentrations de curcumine et avec un traitement UV-excimer préalable du PET sous différents temps d'irradiation (1, 5, 10 et 15 minutes). Les résultats montrent qu'il n'y a pas une grande différence des valeurs de K/S quelle que soit la durée d'exposition excimère. Et surtout lorsque une grande concentration en curcumine est utilisée (5%).

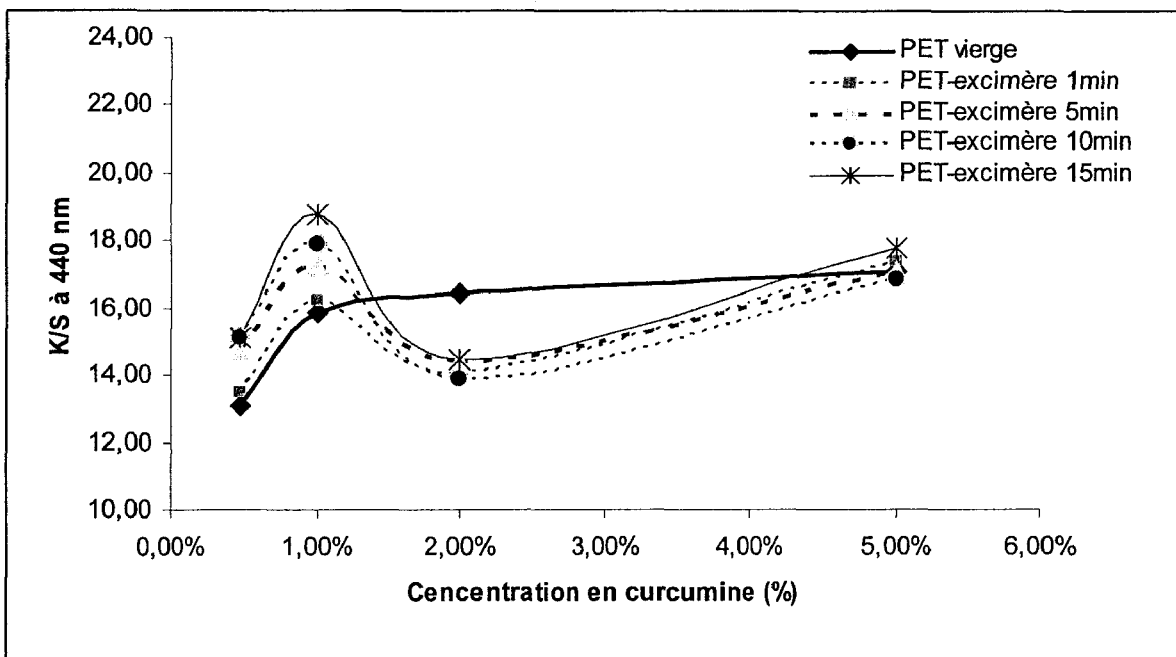


Figure IV-17: Variation de K/S de PET traité à la curcumine (130°C) en fonction de la concentration avant extraction à l'éthanol

Cependant, après élimination à l'éthanol de la curcumine physio-sorbée à la surface du PET (Fig. IV-18), les valeurs du K/S augmentent, et ne varient que légèrement en fonction du temps d'exposition excimère. L'adsorption des molécules de curcumine en forme de mono/multicouches organisée à la surface du PET peut expliquer l'augmentation du K/S après extraction à l'éthanol.

Une fois cette couche est éliminée, les valeurs de K/S mesurées sont dues aux molécules de curcumine à l'intérieur de la fibre de PET seulement. Lorsque la concentration en curcumine dans le bain augmente, la quantité des molécules qui rentre dans la zone amorphe du PET augmente, ce qui donne des valeurs de K/S plus élevées. Le traitement excimer permettrait une meilleure diffusion du colorant dans la fibre à 130°C.

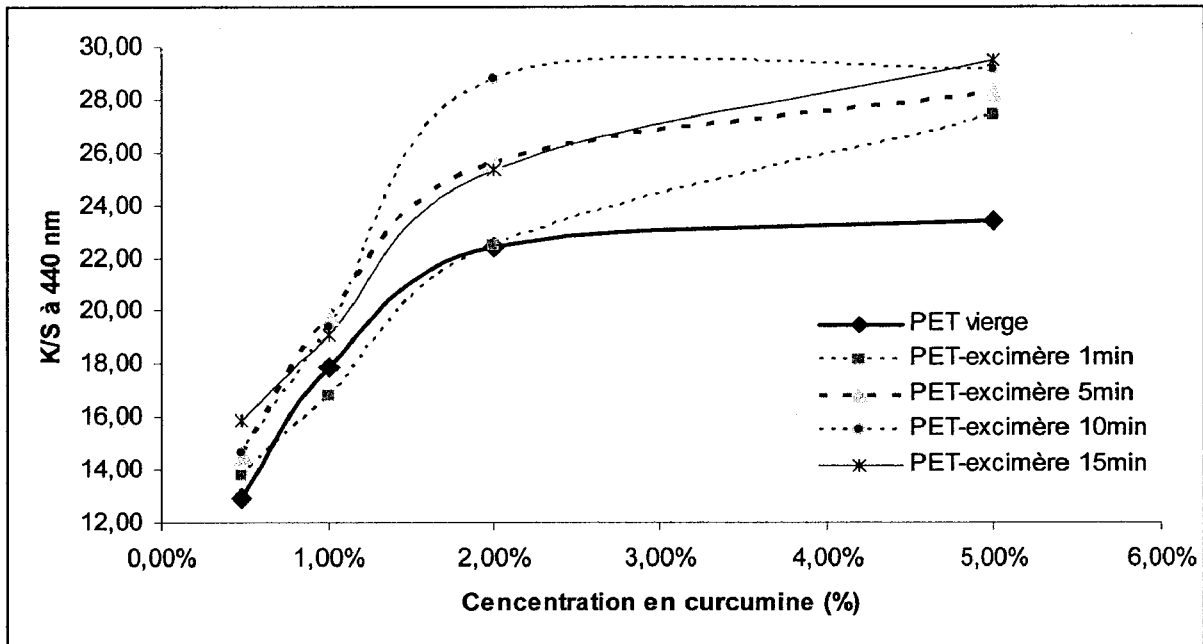


Figure IV-18: Variation de K/S de PET traité à la curcumine (130°C) en fonction de la concentration après extraction à l'éthanol

La figure IV-19 représente la variation des valeurs du K/S à 440 nm des tissus PET teints à la curcumine, avec ou sans traitement préalable UV-excimère et après extraction à l'éthanol et un lavage sous 60°C pendant 30 min. les résultats montrent qu'il n'existe plus une grande différence de K/S entre les échantillons de PET vierge et ceux traité à l'UV-excimère.

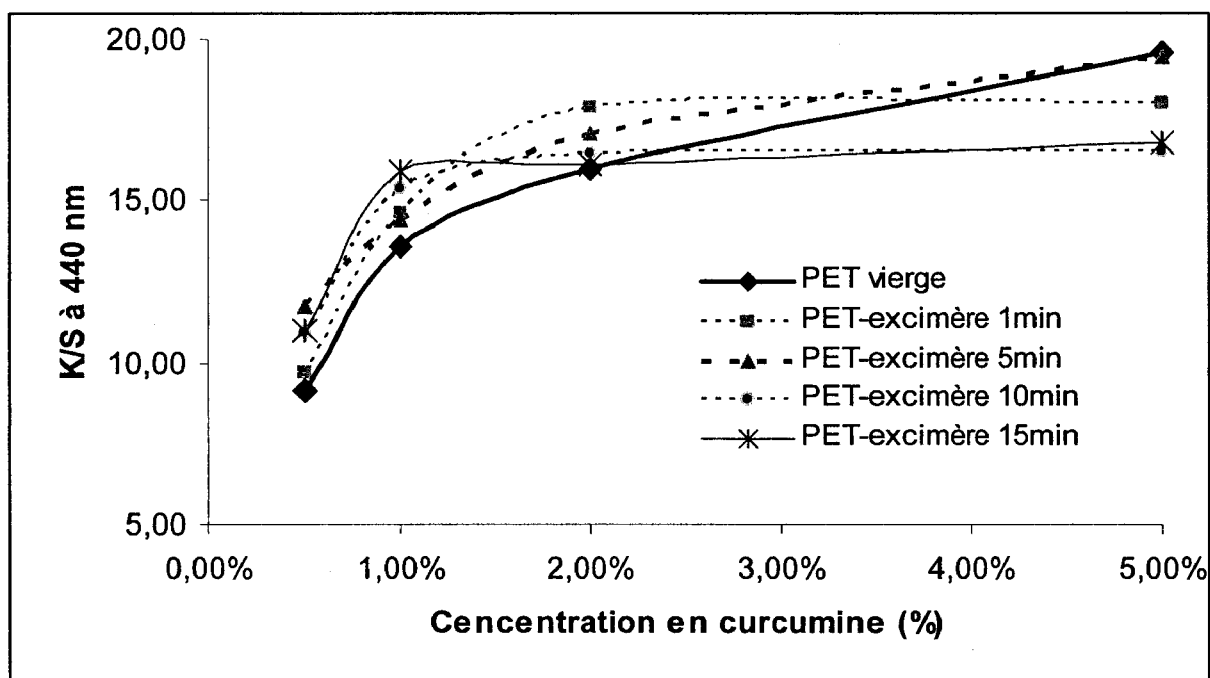


Figure IV-19: Variation de K/S de PET traité à la curcumine (130°C) en fonction de la concentration après extraction à l'éthanol et lavage à 60°C pendant 30 min

Discussion

On montre bien l'intérêt d'un traitement excimer pour augmenter la quantité de curcumine fixée sur la fibre de PET que ce soit à 90°C ou à 130°C.

De plus, avec un traitement excimer, la curcumine est mieux liée aux fibres de PET car après extraction à l'éthanol, la couleur des échantillons prétraités est toujours plus soutenue que celle du PET de référence. Cette fixation pourrait être due aux interactions de la curcumine avec les groupements hydrophiles $-COO^-$ créés à la surface du PET.

Cependant, la curcumine liée n'est pas stable à un traitement à l'eau à 60°C. Des phénomènes d'hydrolyse peuvent avoir lieu et rompent la liaison fibre/curcumine. De plus, il y a la dégradation de la curcumine comme nous l'avons vu au début du chapitre.

IV.3. Traitement du PET à la curcumine après activation par Plasma

Les figures IV-20 et IV-21 représentent la variation du K/S à 440 nm des tissus PET teints sous deux températures (90°C et 130°C), à différentes concentrations de la curcumine et avec un traitement plasma préalable du PET sous différentes vitesses de traitement (1, 2, et 4 m/min). Les résultats nous montrent que le traitement plasma n'a pratiquement pas d'effet sur les valeurs de K/S.

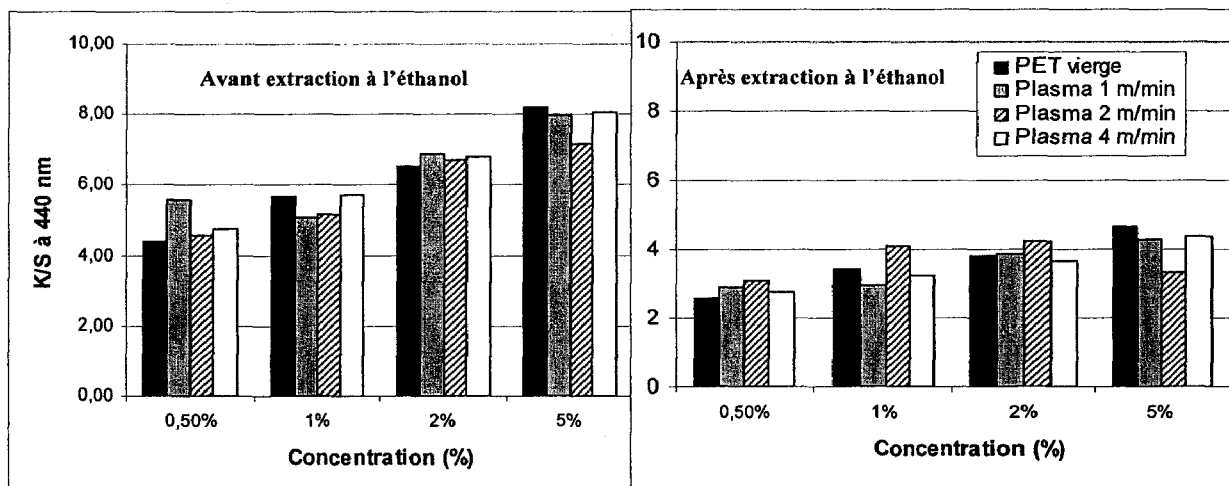


Figure IV-20: Valeurs de K/S des échantillons de PET traités à la curcumine sous 90°C, avec ou sans traitement plasma et avant ou après extraction à l'éthanol.

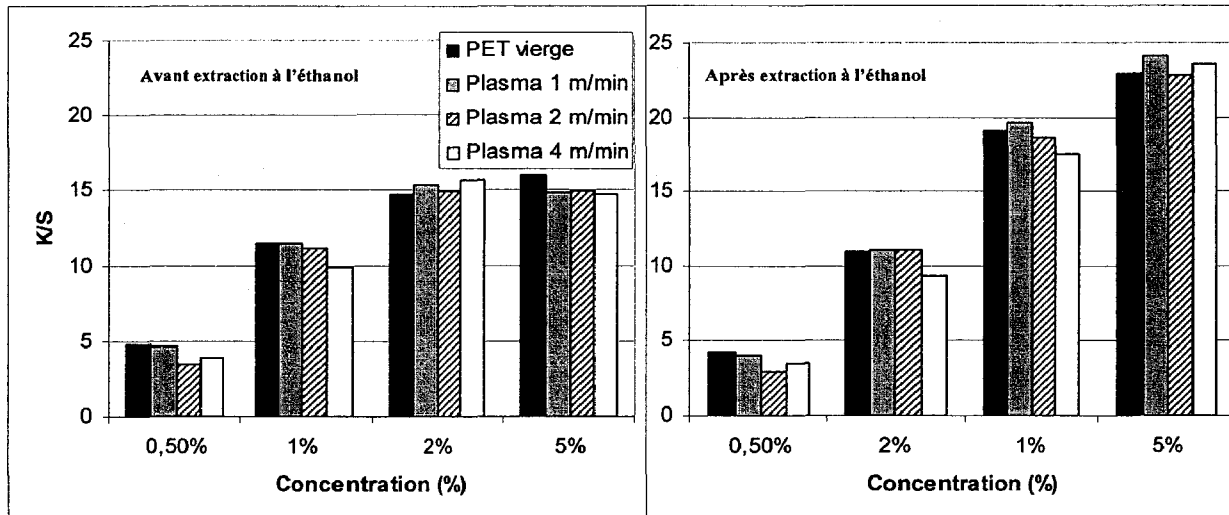


Figure IV-21: Valeurs de K/S des échantillons de PET traités à la curcumine sous 130°C, avec ou sans traitement plasma et avant ou après extraction à l'éthanol.

Discussion

Contrairement au traitement UV-excimer, aucune réaction n'est observée entre la curcumine et les groupements COO^- créés par le traitement plasma. Ceci pourra être expliqué par la perte de ces groupements sous l'effet de la température. En effet, le tableau IV-17 nous montre que suite à une immersion du PET traité plasma dans l'eau à 80°C et pendant 30 min, le PET reprend pratiquement ses propriétés de surface initiales, avant traitement plasma.

Tableau IV-7 : Variation de l'angle de contact et de la capillarité du PET traité Plasma (TP=84) après traitement dans l'eau à 80°C pendant 30min.

	Angle de contact (°)	Capillarité (mg)
PET vierge	82	11
PET-plasma	42	360
PET-plasma (80°C, 30 min)	78	2

Néanmoins pour le traitement excimer, les entités hydrophiles créées sont plus durables aux conditions de teinture. De faibles variations de la mouillabilité de PET traité excimer ont été tout de même observées suite à une immersion des échantillons traités UV-excimer dans l'eau à 130°C pendant 30 minutes: l'angle de contact augmente de 20° à environ 30° (Tab. IV-18). Donc l'hydrophilie diminue légèrement après vieillissement suite à laquelle nous pouvons conclure qu'il y a une perte de quelques groupes carboxyliques.

Tableau IV-8 : Variation de l'angle de contact de l'eau après traitement à 130°C pendant 30 min dans l'eau

	<i>Angle de contact (°)</i>	
	Initial	130°C, 30 min
0 min excimer	66,4	66,4
5 min excimer	20,9	30,75
10 min excimer	17,4	33,3

IV.4. Résultats des tests antibactériens

IV.4.1. Essais qualitatifs selon la norme AATCC-147

Des tests antibactériens qualitatifs vis-à-vis de *Staphylococcus aureus* et selon la norme américaine AATCC-147 ont été réalisés sur des échantillons de PET traités à la curcumine avec une concentration de 5%, sous les deux températures (90°C et 130°C), avec ou sans traitement plasma et avant ou après extraction à l'éthanol. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-9 et ils représentent une évaluation visuelle de la croissance de des bactéries *S. aureus* au dessus, au dessous et au tour du tissu testé (*Ex. fig. IV-22*).

Ces résultats nous montrent que l'élimination des molécules de curcumine physi-sorbée à la surface du PET conduit à une croissance des bactéries sur les deux faces du textile, alors que la présence de curcumine physi-sorbée inhibe la croissance des bactéries autour et au dessus de textile (*Fig. IV-22, Tab. IV-9*). Cette observation nous mène à penser que la curcumine agit principalement par contact direct avec la bactérie et/ou par diffusion.

Tableau IV-9: Résultats des essais antibactériens qualitatifs (AATCC-147)

Echantillons	<i>Vierge</i>	<i>PET traité curcumine à 90°C</i>	<i>PET traité curcumine à 130°C</i>	<i>PET curcumine à 90°C après extraction à l'éthanol</i>
Au dessus de textile	Croissance	Pas de croissance	Pas de croissance	<i>Croissance</i>
Au tour de textile	Croissance	Croissance faible	Pas de Croissance	<i>Croissance des bactéries</i>
Au dessous de textile	Croissance	Croissance	Croissance	Croissance

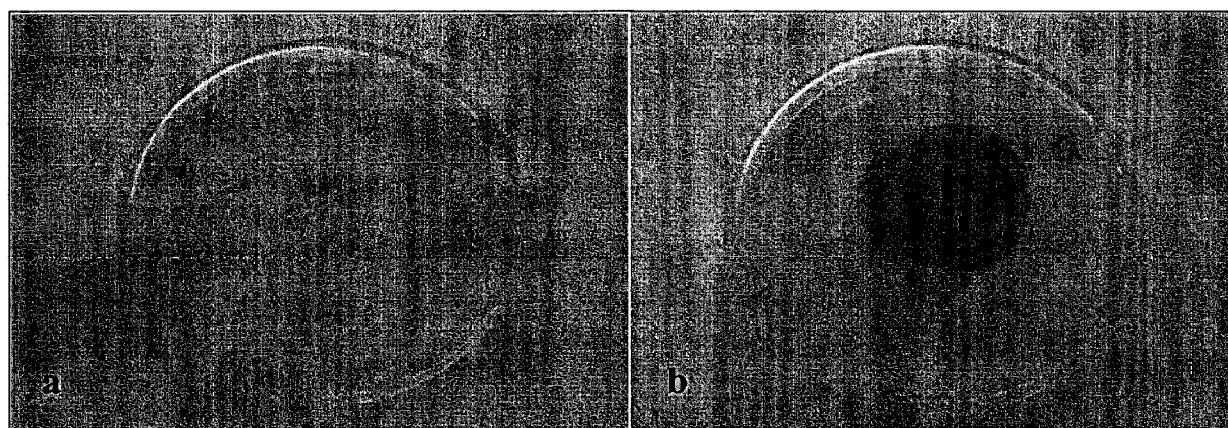


Figure IV-22: Résultat du test antibactérien qualitatif sur un PET non traité (a) et un autre traité à la curcumine (5%)

La photo-dégradation et la fluorescence de la curcumine dans la fibre de PET confirmée précédemment (page 117 et 118), pourrait induire une activité antibactérienne par photo-toxicité.

IV.4.2. Essais quantitatifs selon la norme AATCC-100

Le tableau IV-10 représente les pourcentages de réduction bactérienne des échantillons de PET traités à la curcumine (1 et 5%) sans ou avec activation de surface avec l'UV-excimère pendant 10 min et sous les deux températures de traitement (90°C et 130°C). Le test a été réalisé sur *Staphylococcus aureus* selon la norme américaine AATCC-100. Les résultats nous montrent que tous les échantillons sont actifs vis-à-vis de *S. aureus*, et que cette activité augmente en fonction de la quantité de curcumine présente à la surface du PET. Le traitement excimère et la température de traitement n'influencent pas significativement l'activité antibactérienne des échantillons fonctionnalisés.

Tableau IV-10 : Résultats des essais antibactériens selon la norme AATCC-100

Temps d'irradiation UV-excimère (min)	Température de traitement (°c)	Concentration en curcumine (%)	Dénombrement des bactéries (CFU/ ml)	% réduction bactérienne	K/S avant extraction	K/S après extraction	Δ K/S
0	--	--	238	--			
0	130	1	96	60	16	18	2
10	130	1	87	63	19	19	0
0	90	1	118	50	2,5	1	1,5
10	90	1	137	42	8	5	3
0	130	5	54	77	22	17	5
10	130	5	26	89	29	17	8
0	90	5	25	89	12,5	4	8,5
10	90	5	76	68	12	12	0

Avec un traitement plasma à 10 minutes, et teinture à 90°C avec 5% curcumine ou à 130°C 1% de curcumine, nous remarquons que même si il n'y a pas de curcumine physio-sorbée à la surface du PET ($\Delta K/S = 0$), le PET traité reste actif vis-à-vis de *S. aureus*. Ce qui nous laisse penser que même si la curcumine est greffée sur le PET, le tissu reste antibactérien (68% de réduction).

IV.4.3. Essais quantitatifs selon la norme AFNOR XP-G010

Les résultats des tests antibactériens utilisant la norme française (AFNOR XP-G010) sur des échantillons de PET traités à la curcumine sous une température de 130°C, avec une concentration de 5%, avant et après extraction à l'éthanol nous montrent que les échantillons traités ne possèdent pas d'activité antibactérienne vis-à-vis de *Staphylococcus aureus* (Fig. IV-23), en effet aucune réduction de bactéries n'a été observée.

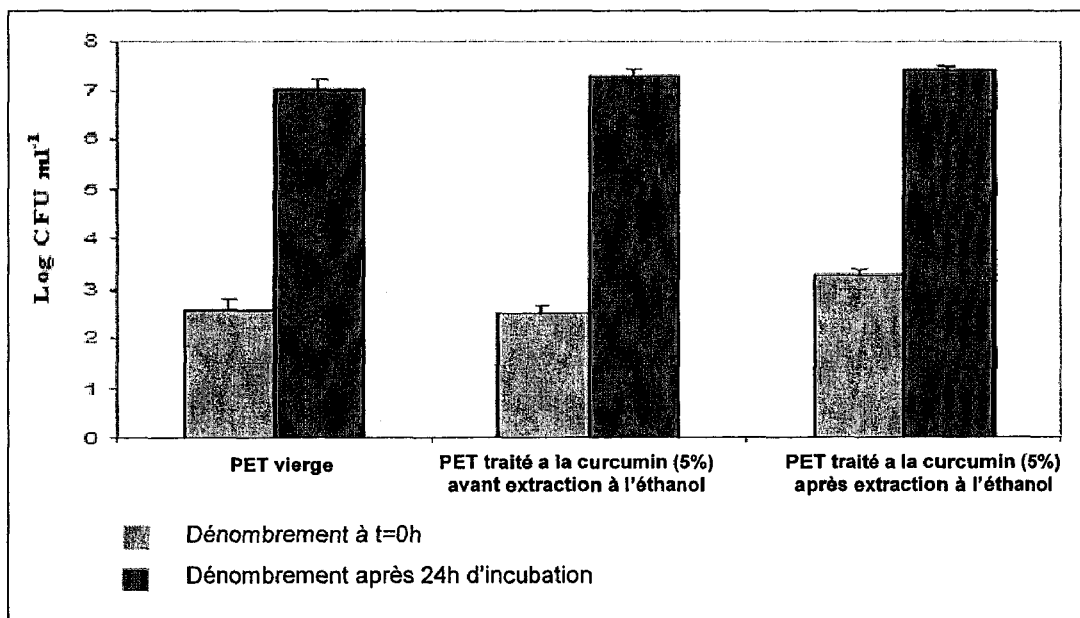


Figure IV-23: Résultats antibactériens vis-à-vis de *Staphylococcus aureus*, AFNOR XP-G010 PET (5%)

Discussion

Nous remarquons que les résultats antibactériens sont différents en fonction de la norme utilisée. En effet, aucune activité antibactérienne n'a été observée lorsque la norme française est utilisée, contrairement à la norme américaine AATCC-100, où jusqu'à 80% de réduction bactérienne a été observé pour les mêmes concentrations (5%) et avec une température de traitement de 130°C. Ceci peut être expliqué par une différence dans l'étape de contamination des échantillons avec les bactéries. Pour la norme française, la contamination se fait par contact sans intervention d'un vecteur pour le transfert des bactéries de la gélose vers textile. Alors que la norme américaine utilise l'eau comme vecteur de transfert ce qui facilite la diffusion de la curcumine et par la suite son action vis-à-vis des bactéries.

V. Conclusion

Différents essais ont été réalisés sur une solution aqueuse à 2,5% d'éthanol et différentes concentrations de curcumine. Plusieurs paramètres sont à prendre en considération pour une meilleure stabilité de la solution :

- Le pH : nous avons remarqué que plus on est dans des conditions acide plus la curcumine est stable dans le temps.
- La température : Plus la température augmente plus la curcumine se dégrade, (stabilité : température ambiante > 90°C >130°), sauf dans le cas ou un pH3 est utilisé une stabilité identique à été observée pour les deux températures (90°C et 130°C) :

Pour le traitement du PET à la curcumine par diffusion, la molécule diffuse mieux à l'intérieur de la fibre quand une température de 130°C est utilisée, comparé avec une température de 90°C. Ceci est dû à la mobilité supérieure des chaînes macromoléculaire du PET à une température de 130°C.

Après teinture du PET à la curcumine, on distingue deux types de curcumine fixé sur le PET, une partie pénètre à l'intérieur de la fibre et une partie reste physi-sorbée à sa surface. De plus les molécules de curcumine s'organisent de façon différente sur la surface du PET selon la température utilisée. Lorsqu'une température de 130°C est utilisée, la surface réfléchit une partie de la lumière ce qui n'est pas le cas à 90°C. Ceci pourrait être dû à une organisation en multicouches organisées de curcumine à la surface du PET.

A pH 5, plus la concentration de curcumine utilisée pour le traitement du PET est grande, meilleure est la teinture du PET. Ceci semble prouver que le % de curcumine non dégradée augmente proportionnellement à la concentration. La curcumine soluble se dégraderait plus facilement, alors que des agrégats de curcumine resteraient stables. A partir de ces agrégats la curcumine se solubiliserait au cours du temps et diffuserait vers la fibre. Ces agrégats de curcumine joueraient le même rôle que les micelles de colorant dispersé dans la teinture du PET.

L'utilisation d'une lampe UV-excimère est une méthode efficace pour la modification et l'activation de la surface du PET, préalablement à l'attachement ou le greffage de molécules bioactives comme la curcumine. En effet, le traitement UV-excimère induit des modifications chimiques d'une couche nanométrique autour de la fibre de PET comportant des groupements carboxyle. Cependant, pour des temps de radiation élevé, une ablation de la surface a été également observée.

Au cours d'une teinture, les molécules de curcumine peuvent se placer de différentes manières vis-à-vis du polyester :

- elles diffusent à l'intérieur de la fibre ;
- elles sont adsorbées physiquement à la surface de la fibre ;
- elles sont chimi-sorbées à la surface.

La quantité de curcumine chimi-sorbée à la surface du tissu PET augmente en fonction de la durée d'irradiation excimère. A 90°C, la totalité de la curcumine présente à la surface est chimie-sorbée. En contre partie, un traitement plasma ne permet pas d'augmenter la quantité de curcumine à la surface du PET, et ceci à cause du vieillissement du traitement plasma sous l'effet des conditions de teinture à haute température (90°C et 130°C).

Les résultats antibactériens montrent que les tissus traités à la curcumine sont bioactifs vis-à-vis de *S. aureus* pour les traitements comportant de la curcumine à la surface. Cette activité semble être liée à la concentration de la curcumine. L'utilisation de l'UV-excimer permet de réaliser un traitement antibactérien plus durable, et ceci grâce à une meilleure adhésion de la curcumine de surface.

Le choix de la méthode de caractérisation antibactérienne est un facteur prédominant pour l'évaluation de l'activité biologique d'un traitement antibactérien. En effet, pour un même traitement et en utilisant différentes méthodes de caractérisations des résultats différents ont été obtenus.

Références bibliographiques

- [IV.1] Y.J. Wang, M.H. Pan, A.L. Cheng, L.I. Lin, Y.S.Ho, C.Y. Hsieh et J.K. Lin (1997). Stability of curcumin in buffer solutions and characterization of its degradation products. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 15(12): p1867-1876.
- [IV.2] C.F. Chignell, P. Bilskj, K.J. Reszka, A.G. Motten, R.H. Sik et Th/ A. Dahl (1994). Spectral and photochemical properties of curcumin. *Photochemistry and Photobiology*, 59 (3): p 295-302.
- [IV.3] S.M. Burkinshaw (1995). Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing. Blackie Academic & Professional: p1-70.
- [IV.4] F. Warken, E.Vetsch, D. Meschede, M. Sokolowski et A. Rauschenbeute (2007). Ultra-sensitive surface absorption spectroscopy using sub-wavelength diameter optical fibers. *Optics Express*, 15(19):p11953-11958.
- [IV.5] H. Proehl, Th. Dienel, R.Nitsche et T.Fritz (2004). Formation of Solid-State Excitons in Ultrathin Crystalline Films of PTCDA: From Single Molecules to Molecular Stacks. *Physical Review Letters*, 93(9): p1-4.
- [IV.6] Allan F. M. Barton (1990). CRC handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameters, CRC-Press; 1 edition: 771 p.
- [IV.7] Rong Li, Zitao Jiang, Luyuan Mao et Hanxi Shen (1998). Adsorbed resin phase spectrophotometric determination of vanillin or/and its derivatives. *Talanta* 47: p1121-1127.
- [IV.8] T. Stalin et N. Rajendiran (2006). A study on the spectroscopy and photophysics of 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid in different solvents, pH and β -cyclodextrin. *Journal of Molecular Structure* 794 p35-45.
- [IV.9] F. Zsila, Z. Bikadi et M. Simonyi (2003). Molecular basis of the Cotton effects induced by the binding of curcumin to human serum albumin. *Tetrahedron: Asymmetry* 14: p 2433-2444.
- [IV.10] H. Ishikawa, A. Kuwano et K. Matsumoto (2007). Complexation of Vanillin and Ethylvanillin with α -, β -, and γ -Cyclodextrin. *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, 52 (1): p 87-90.
- [IV.11] F. Morales, Z.G. Cerovic, I. Moya (1996). Time-resolved blue-green fluorescence of sugar beet (*Beta vulgaris* L.) leaves. Spectroscopic evidence for the presence of ferulic acid as the main fluorophore of the epidermis. *Biochimica et Biophysica Acta* 1273: p251-262.

**CHAPITRE V: BIOFONCTIONNALISATION DU PET
AVEC LA NISINE**

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de faire adsorber la nisine à la surface du PET et d'étudier son organisation, son aptitude à se relarguer dans l'eau ainsi que son activité antibactérienne. Ensuite, l'alginate est utilisé comme liant, dans le quel la nisine sera immobilisée de différentes manières, et étudiée ensuite son relargage et son activité antibactérienne.

II. Application de la nisine par adsorption

II.1. Application de la nisine par adsorption sur le PET

Une solution de Nisapline[®] contenant 2,5% de nisine pure a été solubilisée dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol/l (pH2). Le pH acide est optimal pour la dissolution de la nisine. Le traitement du PET vierge, ainsi que celui traité plasma a été fait par imprégnation dans cette solution pendant 24h, sous agitation de 180 rpm, à une température de $26^{\circ}\text{C} \pm 1$ et avec un rapport de bain de 1:40. Trois concentrations ont été réalisées : 1%, 0,5% et 0,1% de nisine pur par rapport à la quantité du polyester. Le séchage des échantillons a été réalisé dans une étuve sous une température de 30°C pendant 24h.

La quantité de nisine fixée à l'issue de cette adsorption est difficile à évaluer. En effet, la prise en masse des échantillons est insuffisante pour pouvoir être quantifiée. Ceci rend aussi les techniques spectrales traditionnelles mal adaptées au dosage de la nisine. Ceci explique aussi les difficultés potentielles avec des analyses de surface. Enfin, les dosages en présence d'eau conduisent à un relargage de la nisine. Nous avons donc choisi d'étudier plus particulièrement le polyester avec la nisine fortement fixée, en éliminant les molécules mal adsorbées par relargage dans l'eau. De plus, nous ne disposons pas de moyens de dosage de la nisine en solution dans la Nisapline. Pour estimer cette valeur, nous avons réalisé des mesures d'énergie de surface de la solution.

II.2. Estimation de la quantité de nisine dans l'eau

La figure V-1 représente une courbe de tendance linéaire de la variation de la tension de surface de l'eau en fonction du logarithme de la concentration en nisine. On remarque que la nisine a un comportement de tensioactif, ceci grâce à ses propriétés amphiphiles, la tension de surface décroît avec la concentration de nisine, car celle-ci s'accumule à la surface et diminue le nombre de molécules d'eau à la surface. Avec un coefficient de détermination satisfaisant ($R^2 = 0,93$), cette courbe nous permet de quantifier la nisine présente dans un volume d'eau par simple mesure de sa tension superficielle. Cette quantification fait l'hypothèse que les protéines dénaturées contenues dans la solution ont peu d'influence sur son énergie de surface.

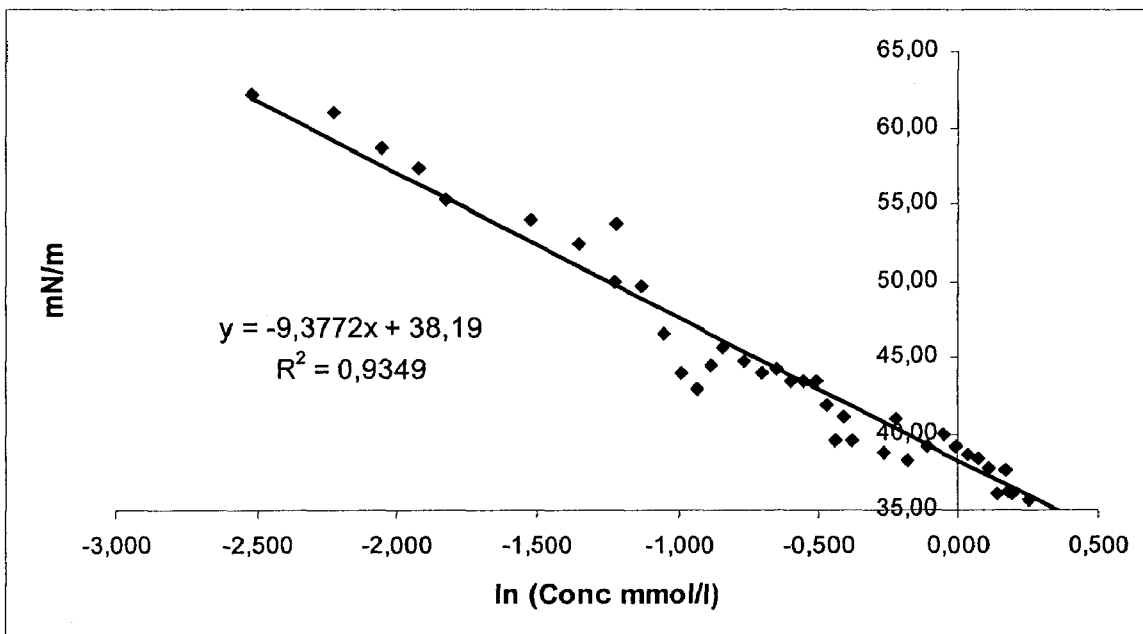


Figure V-1 : Tension de surface de la solution de nisaplin (pH2)

II.3. Caractérisation du PET traité à la nisine

II.3.1. Relargage de la Nisapline dans l'eau

Afin de caractériser la quantité de nisine relarguée de la surface du PET traité, 3 échantillons (4x2 cm) de chaque condition de traitement ont été immergés séparément dans 50 ml d'eau distillée à tension de surface maîtrisée (72,75 mN.m⁻¹). Le changement de tension de surface suite au relargage nous informe sur les quantités relarguées (Fig. V-2). Cette quantité est estimée grâce au dosage des solutions de Nisapline à pH2 dans l'eau, où la tension superficielle est mesurée en fonction de la concentration de Nisapline (Fig. V-1).

La figure V-2 représente les quantités de nisine relarguées de la surface du PET pendant l'immersion dans un volume d'eau (50 ml) durant des périodes successives de 30 minutes sous agitation.

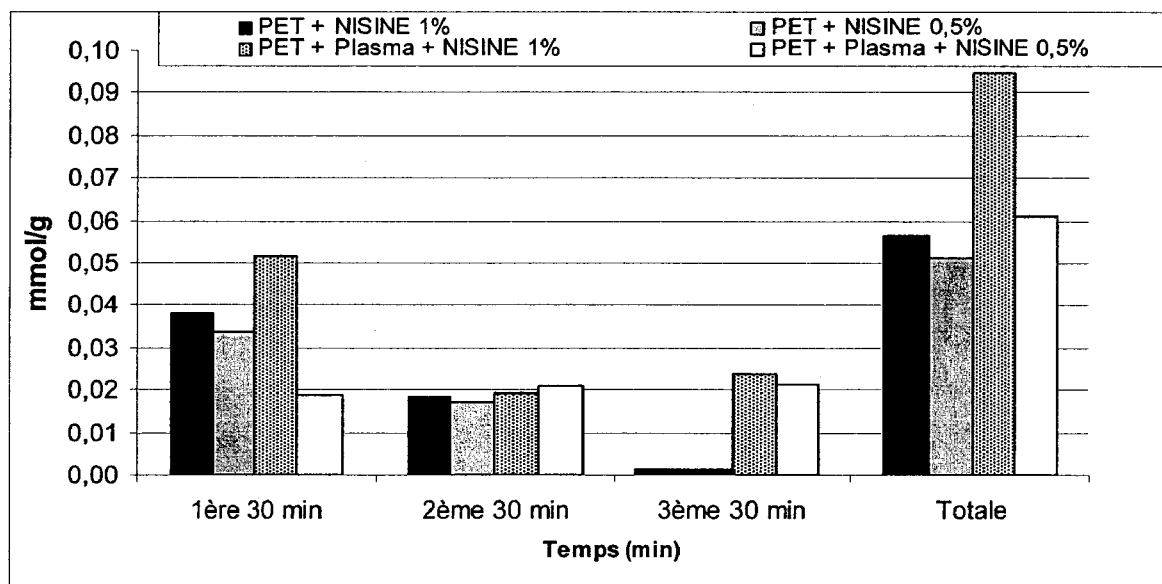


Figure V-2: Quantités de nisine relarguée dans l'eau (mmol/g) pour PET traité à pH2

Nous remarquons que :

- La quantité totale de nisine relarguée est plus importante pour le PET traité plasma et seulement quand une grande concentration (1%) est utilisée.
- Pour une concentration de 0,5% de nisine, le traitement plasma retarde la quantité de nisine relarguée mais ne modifie pas la quantité totale.
- Pour le PET sans traitement plasma la concentration en nisine utilisée n'a aucun effet sur la quantité totale de nisine relarguée. (saturation à 0,5%)
- Le traitement plasma augmente le temps nécessaire pour un relargage total de la nisine adsorbée et non fixée au PET (1h30 pour PET plasma et 1h pour PET vierge). Par conséquent, le traitement plasma diminue la vitesse de relargage de la quantité de nisine adsorbée et non attachée à la surface du PET où la quantité de nisine présente initialement à la surface est plus importante et plus difficile à relarguer.

Après relargage total de la nisine adsorbée, le changement de l'angle de contact avec l'eau a été calculé suite à un essai de mouillage sur balance 3S (Fig. V-3).

II.3.2. Caractérisation de PET après relargage totale de la nisine

Après le test précédent, les échantillons ne relarguent plus de Nisapline dans l'eau. Nous caractérisons alors les espèces fixées sur les fibres de PET.

a- Angle de contact avec l'eau

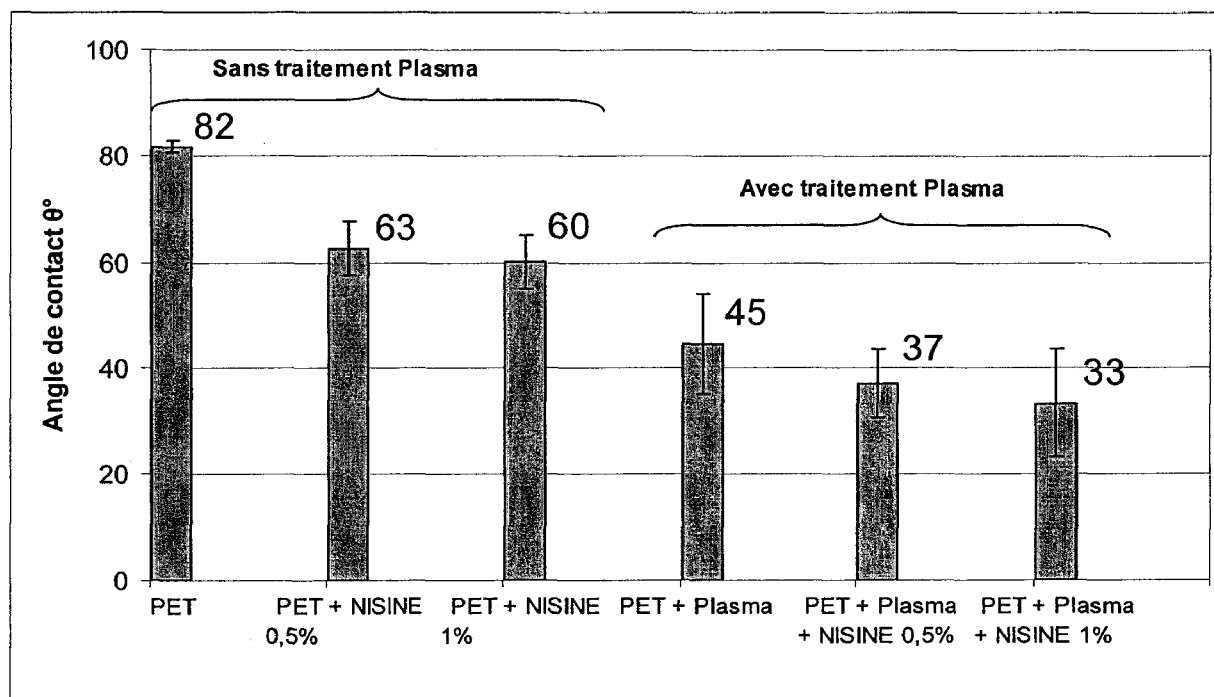


Figure V-3: Angle de contact de l'eau sur le polyester après relargage

Nous remarquons que :

- Comme attendu, l'angle de contact de l'eau sur le polyester traité par plasma est plus faible. Ceci reste vrai après adsorption de la nisine.
- Tous les échantillons traités par la nisine sont plus hydrophiles, donc la nisine reste fixée sur le PET
- Il n'y a pas de différence significative d'angle de contact entre les deux concentrations de traitement (1% ou 0,5%) et ceci dans les deux cas, que le PET soit traité plasma ou non.

b- Coloration de la nisine fixée sur le PET

Afin de caractériser la quantité de nisine fixée sur le PET, nous avons dosé les groupements NH₂ par une molécule colorée.

Nous avons choisi le colorant réactif à froid (Rouge Cibacron FN-R (C.I. Reactive Red 238)) dont la formule chimique reste confidentielle. Toutefois, elle est proche du Rouge Cibacron F donnée sur la figure V-4. Ces colorants possèdent des groupements capables de se fixer sur les groupements NH₂ de la nisine avec création de liaisons covalentes par réaction de substitution nucléophile:

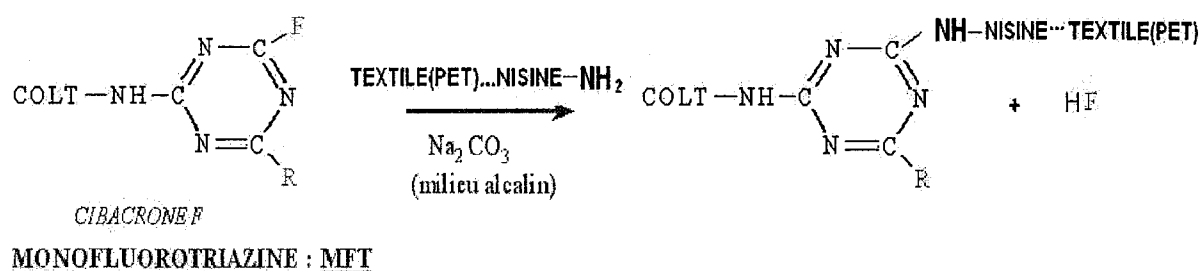


Figure V-4 : Réaction chimique entre le colorant Rouge Cibacron F et la nisine

Le PET est traité par la nisine selon le protocole décrit précédemment. 1g de PET traité a été mis en contact avec 30mg de colorant dans 200 ml d'eau à température ambiante pendant 90 min sous agitation. L'hypothèse émise est que ces conditions sont suffisantes pour que la nisine non fixée soit complètement éliminée.

La quantité de nisine est évaluée par spectrocrométrie sur le tissu. On suppose que la loi de Kubelka-Munk est applicable. En effet, le colorant est présent légèrement à la surface des fibres et est principalement fixé à la nisine, la diffusion dans le polyester étant impossible à cette température ^[IV.2]. Dans ces conditions la valeur de K/S est proportionnelle à la quantité de colorant fixé.

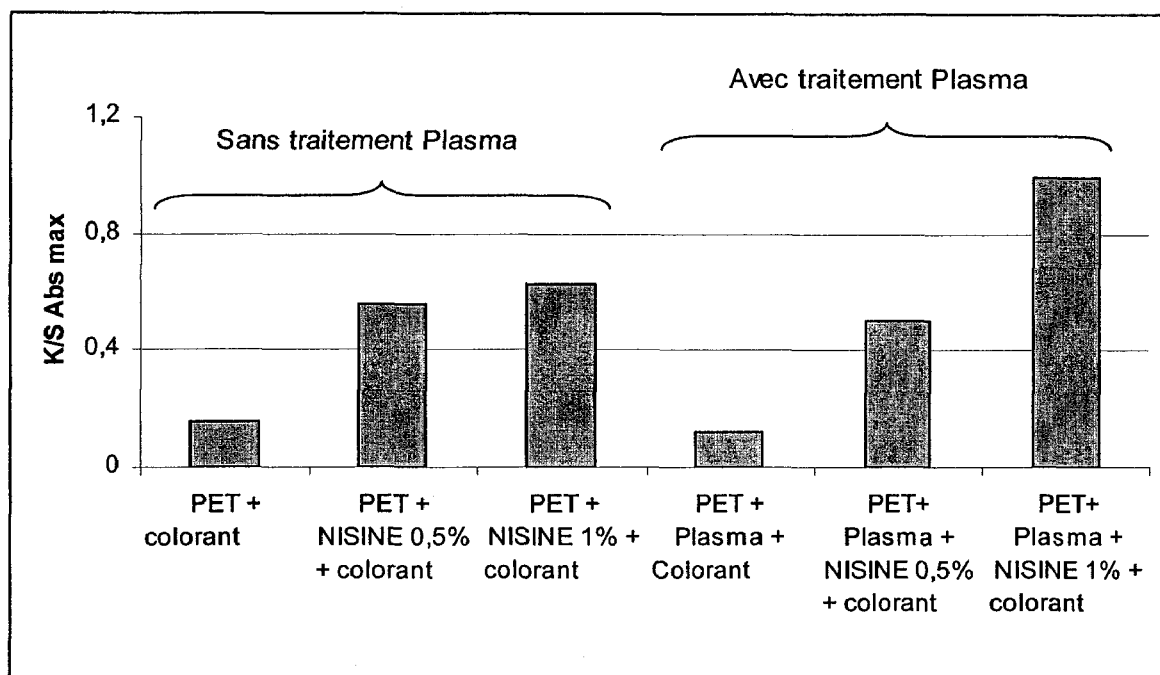


Figure V-5: Valeur de K/S au maximum d'absorbance pour les échantillons

Nous remarquons que :

- Le colorant s'adsorbe légèrement sur le PET et la quantité adsorbée est la même que le PET soit traité plasma ou non.
- Le K/S augmente quand les échantillons sont traités à la nisine. Ceci révèle la présence de nisine.
- La quantité de nisine adsorbée et fixée sur le PET vierge est presque identique quelque soit la concentration utilisée (saturation à 0,5%)
- Le traitement plasma augmente la quantité de nisine adsorbée et fixée sur le PET, seulement lorsqu'une grande concentration de nisine est utilisée (1%).

c- Permanence du traitement

Afin d'évaluer l'adhésion de la nisine sur le polyester, nous avons réalisé des tests de tenue à l'eau chaude sur les échantillons précédents. Ils ont été réalisés pendant 30 min à 60°C ou 90°C. La quantité de nisine sur l'échantillon est évaluée par la différence de K/S entre un échantillon traité et non-traité à la nisine (Tab. V-1). La perte de nisine lors du test correspond à l'écart relatif de K/S après et avant immersion.

Tableau V-1 : Variation du K/S après traitement à l'eau chaude des échantillons traités à la nisine

	Initial	Après immersion (30 min- 60°C)		Après immersion (30min 90°C)	
	Δ K/S avec et sans nisine	Δ K/S avec et sans nisine	Perte en %	Δ K/S avec et sans nisine	Perte en %
PET + nisine 1% + colorant	0,48	0,39	19	0,34	29
PET + nisine 0,5% + colorant	0,40	0,36	10	0,27	32,5
PET+ Plasma + nisine 1% + colorant	0,88	0,75	15	0,58	34
PET+ Plasma + nisine 0,5% + colorant	0,39	0,32	18	0,25	35,9

Les résultats du tableau V-1 montrent que la nisine fixée résiste bien au lavage à l'eau chaude. En effet, après une immersion à 60°C, une perte maximum de 18% de nisine est observée, et pour l'immersion à 90°C on remarque encore la présence de nisine autour de 2/3 en termes de quantité.

d- Potentiel Zêta

La figure V-6 représente la variation du potentiel zêta en fonction du pH des échantillons de PET traités ou non plasma et ceux après adsorption dans une solution à 1% de nisine et relargage total de la nisine non fixée.

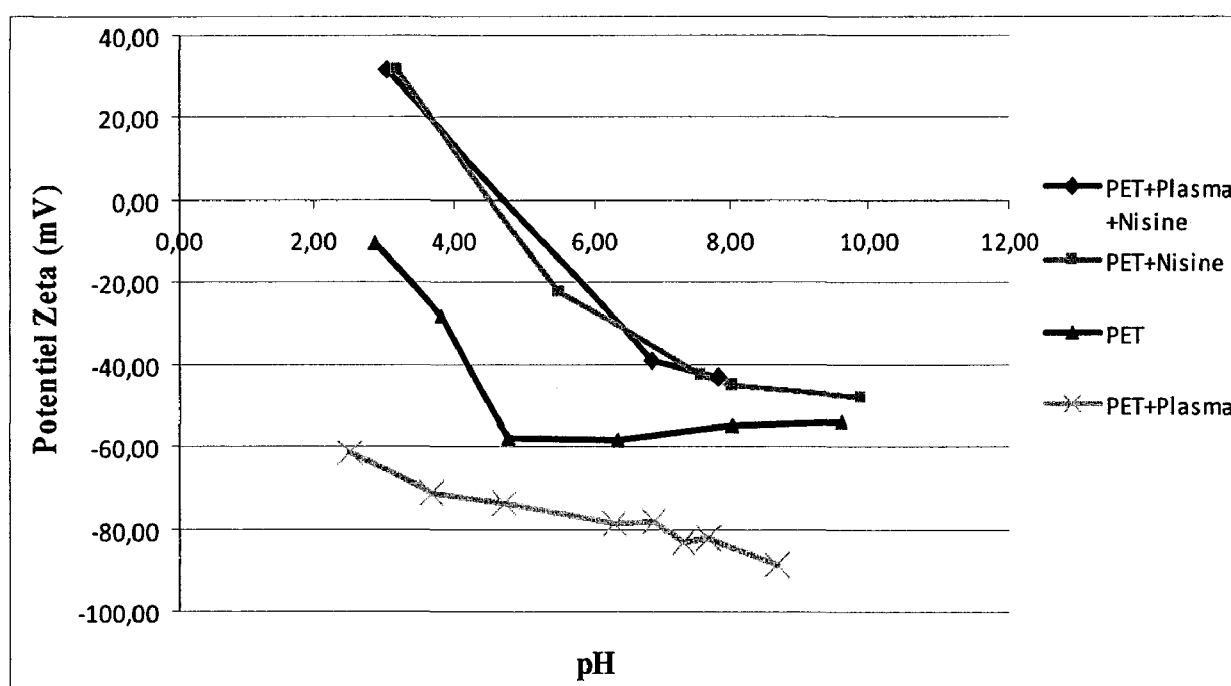


Figure V-6: Variation du potentiel Zeta des échantillons de PET traités et non traités à la nisine

Le potentiel zêta est dû aux ions de la couche fixe autour de la fibre. Ils sont représentatifs de la charge de la surface au contact avec l'eau. Ainsi la charge du PET vierge est pratiquement nulle à pH2 et son potentiel zêta diminue avec l'augmentation du pH. Ces charges sont portées par les groupements carboxyliques des bouts de chaîne de ce polymère. En effet, dans les conditions acides, le polyester est non chargé alors qu'il devient fortement chargé négativement lorsque le pH augmente à cause de l'ionisation des groupements carboxyliques en carboxylates. Le traitement plasma conduit à une diminution du potentiel zêta du PET suite à la présence de groupements COO^- complémentaires à la surface [III.5].

La présence de nisine à surface du PET augmente son potentiel zêta. En milieu acide, le potentiel zêta de la fibre traitée est positif à cause de la protonation des groupements amines de la nisine en NH_3^+ . Avec l'augmentation du pH, ces groupements deviennent neutres ($-\text{NH}_2$) et les ions carboxylates se forment sur la nisine et sur le polyester. Ceci conduit à diminuer fortement le potentiel zêta qui devient négatif et tend à rejoindre celui du polyester vierge. Le pH isoélectrique correspondant à une structure neutre est obtenu vers $\text{pH}=4,6$. Le traitement plasma n'influence pas le potentiel zêta des échantillons traités à la nisine.

e- Interprétation : structure du PET traité avec la nisine fixée et non relarguable

La nisine adsorbée et fixée à la surface des fibres de PET modifie ses caractéristiques physicochimiques.

Cette différence d'organisation pourrait s'analyser de la manière suivante :

Le traitement plasma rend la surface du polyester plus hydrophile qui attire la partie hydrophile de la nisine contrairement à une surface hydrophobe. Donc l'arrangement de la nisine à la surface du PET est différent, chaque molécule occupe une surface moins importante sur une surface hydrophile qu'une autre hydrophobe (Fig. V-7) [I.154]. Ce qui explique qu'il y a plus de molécules de nisine adsorbées si le PET est traité plasma. Et par conséquent, l'arrangement en multicouches est différent.

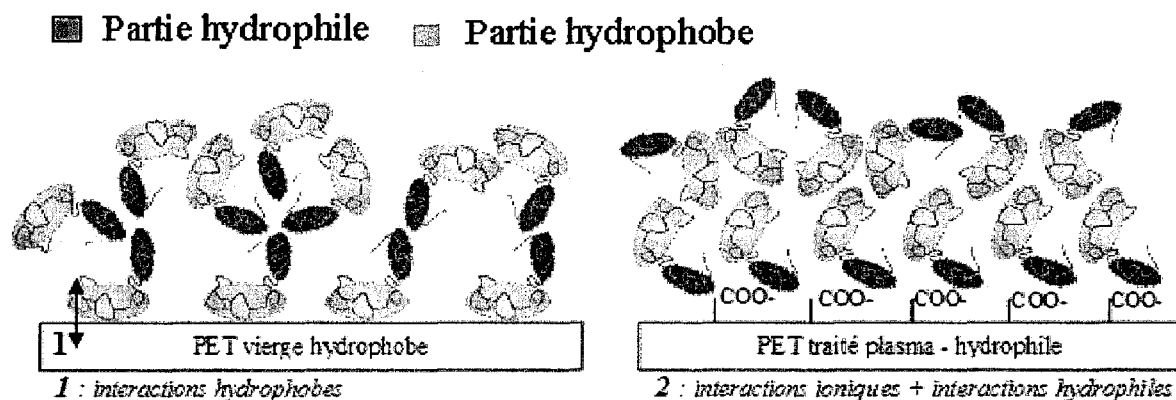


Figure V-7 : Représentation schématique de l'adsorption de la nisine à la surface du PET vierge et traité plasma

De plus, un traitement plasma induit la création de groupements hydrophile COO^- qui provoque des interactions ioniques avec les groupements terminaux de la nisine (NH_2).

Enfin, l'augmentation de la rugosité de surface du PET, augmente la surface spécifique et en même temps le nombre de molécules qui peut s'y adsorber. Ce qui peut expliquer aussi une quantité de nisine plus importante sur le PET traité plasma.

Cet arrangement permet d'expliquer les différences de relargage des multicouches adsorbées sur le PET vierge ou traité plasma.

Dans tous les cas, la tenue à l'eau chaude conduit à un maximum de perte de nisine de 18% à 60°C et 35% à 90°C, ce qui montre la bonne adhésion de la nisine sur le polyester.

La présence de nisine sur la fibre augmente son hydrophilie. Sur les fibres traitées par plasma, l'angle de contact reste toujours beaucoup plus faible que sur les fibres vierges à cause de l'hydrophilie complémentaire apportée par le plasma.

1.3.3. Caractérisations antibactériennes

a. Concentration minimale inhibitrice (CMI)

Les résultats représentés dans le tableau V-2 nous indiquent que la concentration minimale nécessaire pour inhiber la croissance de *Staphylococcus aureus* est de $7,8 \times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ de Nisapline et qui correspond à $3,1 \times 10^5$ $\mu\text{g/L}$ de nisine pure. La solution HCl à 10^{-2}M ne possède pas d'activité antibactérienne vis-à-vis de *Staphylococcus aureus*.

Tableau V-2 : Résultats de la CMI de la solution de Nisapline

Croissance dans les tubes Mueller Hinton								
Essais	1	2	3	4	5	6	7	8
1	—	—	—	—	+	+	+	+
2	—	—	—	—	+	+	+	+
3	—	—	—	—	+	+	+	+
Nisapline µg/L	6.2×10^4	3.1×10^4	1.6×10^4	7.8×10^3	3.9×10^3	1.9×10^3	9.8×10^2	4.9×10^2
Nisine µg/L	2.5×10^6	1.3×10^6	6.3×10^5	3.1×10^5	1.6×10^5	7.8×10^4	3.9×10^4	1.9×10^4

b. Activité antibactérienne du PET traité à la nisine

Deux méthodes de tests antibactériens ont été conduites pour caractériser l'activité biologique du PET traité à la nisine. Des essais préliminaires ont été réalisés avec la méthode qualitative vis-à-vis des souches : *Staphylococcus aureus* et *Staphylococcus aureus* résistant à la méticilline (MRSA). Ensuite, la méthode quantitative selon la norme NF EN ISO 20743 (2007)

Résultats qualitatifs :

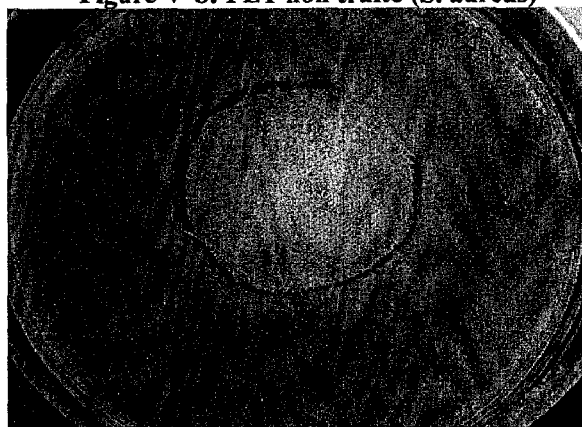
Figure V-8: PET non traité (*S. aureus*)Figure V-9: PET+nisine 0.1% (*S. aureus*)Figure V-10: PET+nisine 1% (*S. aureus*)

Figure V-11: PET+nisine 1% (MRSA)

D'après les essais antibactériens préliminaires représentés sur figures ci-dessus, le PET traité à 1% de nisine est actif vis-à-vis de *S. aureus* et MRSA (zone d'inhibition). Par contre, une concentration de 0,1% de nisine n'est pas suffisante pour avoir une activité antibactérienne. D'autre part, après le relargage total de la nisine non fixée sur le PET, une croissance bactérienne significative sous les échantillons a été remarquée. Cette perte d'activité est due à la non disponibilité de la nisine qui agit par diffusion.

Après relargage total de la nisine dans l'eau selon les conditions précisées en II.4.2, aucun rayon d'inhibition n'a été observé, par contre une croissance significative de bactéries a été observé en dessous du textile.

Résultats quantitatifs :

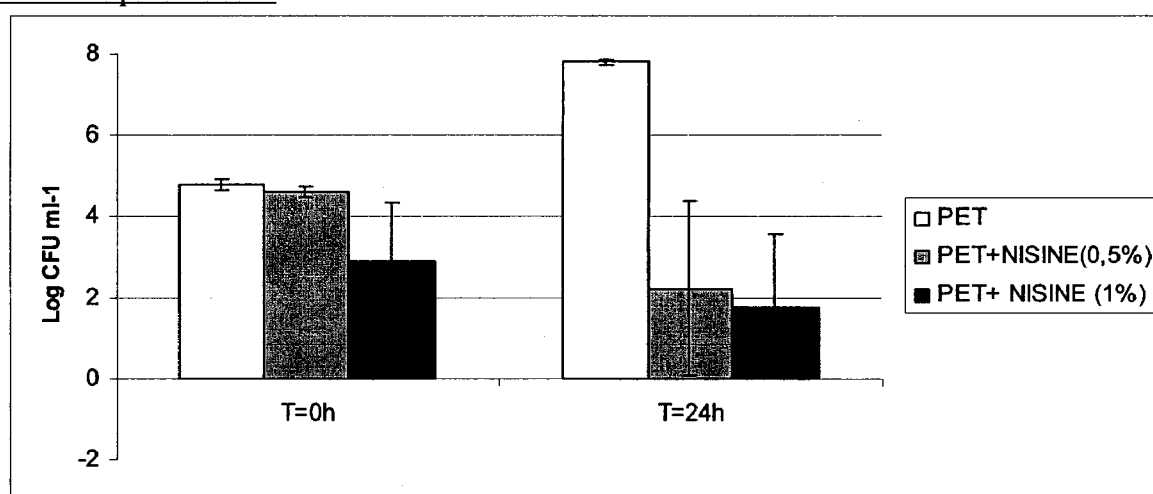


Figure V-12: Résultats antibactérien du PET vierge traité à la nisine

D'après la figure V-12, on remarque une réduction d'à peu près 75% des bactéries après 24h d'incubation. Alors qu'à T=0 une réduction de 30% est observée à une concentration de 1%.

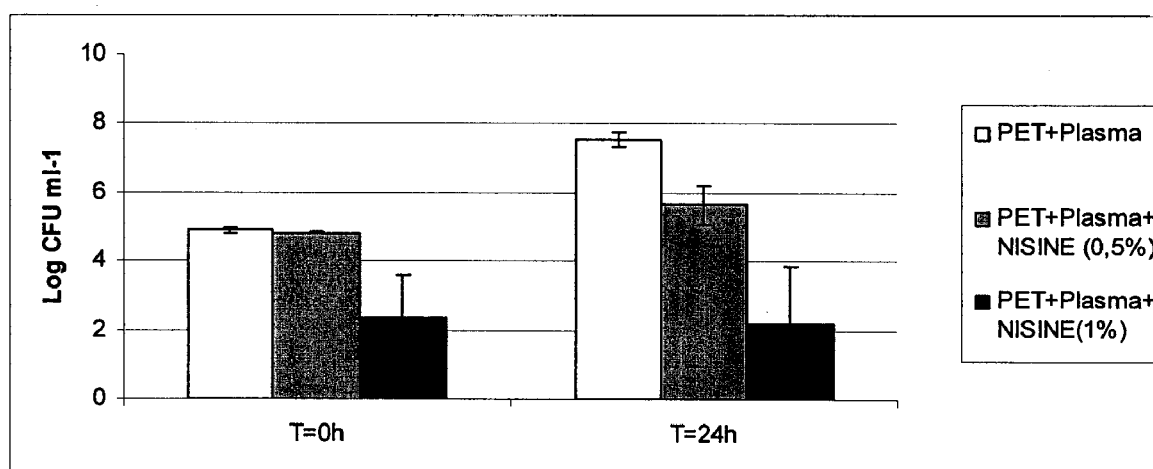


Figure V-13: Résultats antibactérien de PET traité plasma et nisine

Pour les échantillons de PET traité plasma (fig. V-13), une réduction significative de 75% est observée pour une concentration de 1%, mais elle est seulement de 25% pour une concentration de 0,5%. En effet, pour une concentration de 1%, on a plus de molécules de nisine relarguables et non fixées au PET.

Au contact (T=0), les échantillons traités plasma ne réduisent pas la contamination d'une façon significative. Mais après 24h d'incubation, pour les échantillons traités plasma et avec une concentration de 0,5% de nisine, seulement une réduction de 2 log CFU a été observée, comparé à 5,6 log CFU observé pour le PET non traité plasma. Ce qui veut dire à cette concentration (0,5%), le traitement plasma diminue l'activité antibactérienne du PET traité, ceci est peut être dû à l'indisponibilité de la nisine qui agit par diffusion.

Par ailleurs, les résultats de la figure V-13 montrent que le PET traité plasma et fonctionnalisé par la nisine à 0,5% retarde la colonisation du textile par *S. aureus*. En effet, une différence de 2log CFU a été mesurée entre le PET témoin et le PET traité plasma et fonctionnalisé par la nisine à 0,5%.

III. Immobilisation de la nisine dans des films d'alginate

L'étude précédente de l'adsorption de nisine sur des tissus en PET nous a montré que seule la nisine relargable à la surface de PET avait une activité antibactérienne et qu'un traitement plasma permettait d'adsorber plus de nisine et d'en relarguer plus.

Dans la présente étude, nous avons mis en œuvre des films minces d'alginate à la surface de PET, afin d'y immobiliser les molécules bioactives de nisine. En effet, le biopolymère alginate en présence d'ions calcium forme un gel qui peut emprisonner la nisine ^[L.178].

Ainsi dans la première partie de cette étude, nous avons utilisé différentes méthodes pour mettre en œuvre des films minces d'alginate à la surface du tissu en PET par foulardage. Ces films ont été ensuite caractérisés au point de vue de :

- Leur l'homogénéité ;
- Leur résistance au frottement ;
- Leur taux d'absorption d'eau et d'humidité ;
- Leur mouillabilité.

Dans la deuxième partie de l'étude nous avons utilisé l'alginate pour fixer la nisine par différentes méthodes, soit en appliquant un film d'alginate sur un tissu PET (traité plasma ou pas) préalablement imprégné de la nisine, soit en l'immobilisant dans le film d'alginate avant son application sur le tissu PET.

III.1. Mise en œuvre et caractérisation des films d'alginate

Pour la mise en œuvre des films d'alginate de sodium et de calcium à la surface de PET, il fallait déterminer les concentrations optimum d'alginate et de sel de CaCl_2 à utiliser pour déposer un film fin de gel à l'état humide et qui, au séchage, donnerait un film fin solide. Différentes méthodes d'application du film aussi bien que leur influence sur les propriétés ont été testées.

III.1.1. Les méthodes de mise en œuvre des films d'alginate sur le PET

a. Détermination de la concentration d'alginate et de chlorure de calcium pour la mise en œuvre de film d'alginate

Divers travaux ^[L.169] donnent une indication de concentrations d'alginate de sodium et de chlorure de calcium à utiliser pour la formation de microcapsules d'alginate de calcium par injection de gouttelettes d'alginate de sodium dans une solution de chlorure de calcium. Néanmoins ces concentrations sont aussi liées au type d'alginate utilisé et en particulier à la proportion de différents monomères (G : guluronate/M mannuronate).

Concentration d'alginate :

Au delà de 10 g/l, l'alginate de sodium utilisé (Lamitex L10) se gélifie, c'est donc la concentration limite supérieure. Des essais de foulardage avec des concentrations variables (2 à 10 g/l) de solution aqueuse d'alginate de sodium sur le tissu en PET montrent qu'une concentration de 6 g/l permet d'obtenir un taux d'emport d'alginate de sodium d'environ 0.5% par rapport au poids du PET, c'est cette quantité qui a été retenue pour la suite de l'étude.

Concentration de chlorure de Calcium

Nous avons recherché les conditions de formation de capsules de gel d'alginate de calcium en milieu aqueux, et de formation de fines couches d'alginate de Ca sur du tissu par trempage, en utilisant une concentration de 6 g/l d'alginate de sodium (Lamitex L 10). Ceci a permis de réaliser facilement des capsules de gels d'alginate de calcium en injectant des microgouttes d'alginate (6g/l) dans une solution de chlorure de calcium de concentrations variables entre 2.5 et 10g/l. En s'inspirant de cette technique nous avons réalisé des films sur le textile par trempage : cela consiste en une imprégnation du tissu dans la solution d'alginate suivi d'une autre imprégnation dans la solution de chlorure calcium. Après séchage, on constate que le film formé est d'autant plus épais et non solidaire de la surface du tissu que la concentration du chlorure de calcium est élevée, (fig. 82). Ainsi pour le reste de cette étude nous utiliserons 2,5 g/l de chlorure de calcium pour 6 g/l d'alginate de sodium.

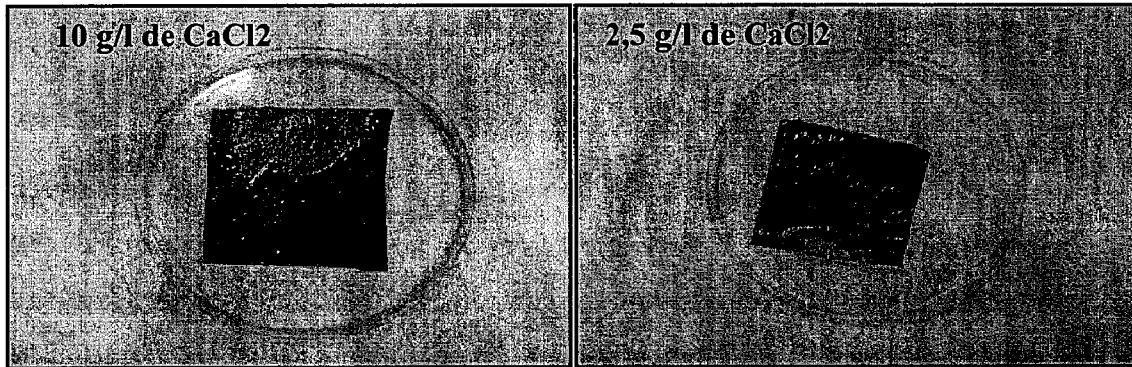


Figure V-14: Formation du film d'alginate avec un colorant cationique (10 et 2,5 g/l de CaCl_2) par la méthode de dip coating (avant séchage)

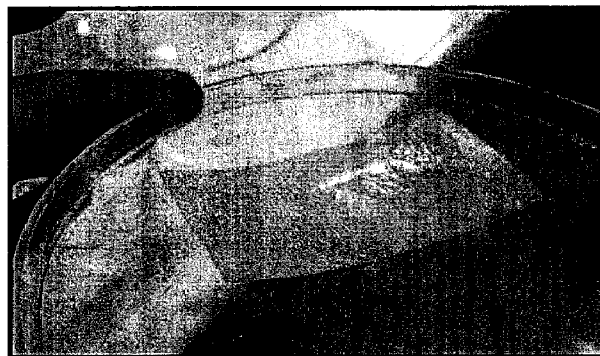


Figure V-15: Formation du film d'alginate par trempage (sans colorant) après séchage

b. Mise en œuvre des films d'alginate sur le PET

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la méthode de mise en œuvre du film d'alginate à la surface du textile sur les propriétés des films d'alginate. Et en particulier, nous avons étudié l'influence des paramètres suivants sur la mise en œuvre et les propriétés des films minces d'alginate :

- L'influence de l'exprimage pour l'application de l'alginate sur le tissu
- L'influence d'un traitement plasma préalable sur le tissu PET
- L'influence de l'application de sel de calcium *avant ou après le foulardage* de l'alginate, en utilisant une méthode d'imprégnation par trempage seul (pendant 1 minute) suivi d'exprimage (foulardage).

Les films ont été mis en œuvre au moyen des étapes indiquées dans le tableau V-3:

Tableau V-3 :

Étape 1	Traitement plasma ou pas de traitement plasma
Étape 2	Fouardage dans une solution d'alginate de sodium (6 g/l)
Étape 3	Trempe dans CaCl ₂ (2,5 g/l) pendant 1 minute suivi de l'exprimage
Étape 4	Séchage à l'air libre

Des films sont aussi mis en œuvre en inversant les étapes 2 et 3, c'est à dire en appliquant le CaCl₂ avant l'alginate. Nous avons donc réalisé 4 types de films, nous désignerons les échantillons selon les étapes subies lors de la préparation :

PET → Alginate → CaCl₂

PET plasma → Alginate → CaCl₂

PET → CaCl₂ → Alginate

PET plasma → CaCl₂ → Alginate

Ajout d'un colorant cationique dans la solution de l'alginate

Afin de caractériser l'homogénéité et la résistance au frottement des films d'alginate, 2 g/l d'un colorant cationique (Bleu SANDOCRYL B-RL) ont été incorporés à la solution aqueuse d'alginate. Ce colorant cationique devrait se fixer sur les groupes carboxyles (COO⁻) de l'alginate, ce qui permettrait de voir la répartition et l'homogénéité des films d'alginate réalisés.

L'influence du fouardage sur l'homogénéité des films d'alginate

Contrairement à la procédure par trempage, l'application de l'alginate par fouardage permet une répartition plus homogène et une meilleure adhésion du film à la surface du PET (ou PET traité plasma). Ceci est vrai quelque soit l'ordre des étapes décrites précédemment. Néanmoins, avec le PET traité plasma, on voit des taches plus foncées (*Fig. V-16*) qui pourraient être expliquées par une forte interaction entre les entités hydrophiles chargées négativement sur le PET et le colorant cationique. Par la suite, l'alginate a été toujours appliqué par fouardage.

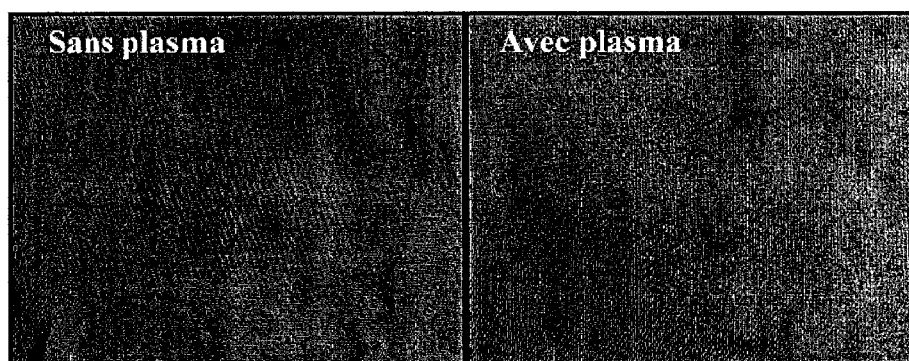


Figure V-16: Formation de film d'alginate (avec colorant) appliqué par foulardage sur PET (avec et sans plasma) après séchage.

III.1.2. Caractérisation des propriétés des films d'alginate

Après la formation des films d'alginate nous avons caractérisé :

- Leurs propriétés d'absorption d'eau et d'humidité
- Les propriétés de mouillage des tissus PET imprégnés de film d'alginate (mesure d'angle de contact et de capillarité avec eau).
- Leurs durabilité aux frottements à sec et au mouillé, leur durabilité aux lavages à différentes températures (avec rajout de colorant cationique dans l'alginate)

a- Caractérisation des propriétés d'absorption d'eau/d'humidité et de mouillage

Les tests d'absorption ont pour but de comparer le comportement en contact avec l'eau ou avec un milieu humide des films d'alginate de Calcium. La durée de ces tests d'absorption d'eau est de 3 minutes (*Cf. page 91*). Le test de mouillage donne une information sur l'interface entre le film d'alginate et l'eau. Il a été réalisé après élimination de l'alginate et du CaCl_2 non liés, par un relargage pendant deux heures. Pour ces études, tous les films d'alginate ont été formés sans l'ajout de colorant.

a.1. Taux d'absorption d'eau et d'humidité relative :

Dans le tableau V-4 les résultats d'absorption d'eau et d'humidité relative sont présentés en fonction de la quantité d'alginate déposée, cette quantité a été évaluée en utilisant les valeurs de taux d'emport d'alginate par le foulardage. Chaque valeur présentée est la moyenne de trois essais effectués.

Tableau V-4: Pourcentage d'absorption d'eau et d'humidité des différents films d'alginate

LES DIFFERENTS FILMS	CaCl₂ + Alginate	Plasma+ CaCl₂+ Alginate	Alginate + CaCl₂	Plasma+ Alginate+ CaCl₂
<i>Taux d'emport d'alginate en %</i>	74	120	68	112
<i>Quantité d'alginate en (g) déposée sur 100g de PET</i>	0,44	0,72	0,41	0,67
<i>% d'humidité absorbée par le film d'alginate (HR=60%)</i>	164	130	41	132
<i>% (en masse) d'absorption d'eau du film d'alginate</i>	1803	623	654	626

Les résultats du Tableau V-4 montrent que la quantité d'alginate déposé augmente après traitement plasma par contre elle dépend peu du mode de dépôt.

Absorption d'humidité :

Sans traitement plasma, le réseau formé par le (PET → CaCl₂ → alginate) possède la meilleure absorption d'humidité : 130 à 160%. Par contre le réseau formé selon (PET → alginate → CaCl₂) absorbe seulement 41 % de vapeur d'eau. Avec traitement plasma, le pourcentage d'humidité absorbé est d'environ 130%.

L'absorption d'humidité relative dépendrait du nombre de COO- libres présents sur le film d'alginate et ceux présents à la surface du PET traité plasma. Le calcium appliqué après l'alginate bloquerait peut être les –COO- libres de l'alginate, alors que le calcium appliqué directement sur le tissu en se liant aux –COO- du PET, laisserait plus –COO- libres dans l'alginate.

Pour le polyester traité plasma, l'adsorption d'eau peut se faire aussi sur les sites –COO- libres de la surface du PET, c'est pourquoi les deux méthodes donnent des résultats similaires.

L'absorption d'eau

Nous remarquons que les films d'alginate présentent des taux d'absorptions nettement supérieur au polyester vierge (58,1% à 60% HR). Le pourcentage d'eau absorbée en poids par le film d'alginate est quasiment le même avec ou sans traitement plasma (600%) sauf pour les réseaux (PET → CaCl₂ → alginate). Ces échantillons absorbent 1800% d'eau, ils ont également le taux d'absorption d'humidité le plus élevé. Cela confirme aussi la propriété hydrogel des films d'alginate de Calcium qui sont qualifiés de gels super-absorbants.

a.2. Angle de contact et capillarité

Ce test permet de caractériser la mouillabilité des tissus imprégnés de films d'alginate. Avant d'effectuer les tests de mouillage, les entités non fixées et relargables ont été enlevées par des séries de rinçage dans l'eau bidistillée. Les quantités relarguées dans l'eau ont été mesurées par conductimétrie. Pour la mesure de la quantité de calcium relarguée, nous avons effectué des mesures de dureté. Des séries de relargage de 30 minutes chacune ont été réalisées et l'écart total de conductivité ΔC a été mesuré. A la quatrième série (c'est-à-dire après 2 heures), nous avons vérifié l'absence d'ions Ca²⁺ et d'alginate dans l'eau de relargage. Le tableau V-5 donne les valeurs de ΔC obtenues après 2 heures de rinçage, pour les différentes quantités (en g) d'alginate fixées au départ.

Tableau V-5:

LES DIFFERENTS FILMS	CaCl ₂ → Alginate	Plasma → CaCl ₂ → Alginate	Alginate → CaCl ₂	Plasma → Alginate → CaCl ₂	alginate	Plasma → alginate	PET	PET plasma
Quantité d'alginate en (g) déposée sur 100g de PET	0,44	0,72	0,41	0,67	0,40	0,70
Δ conductivité Totale (μ s/cm)	28	24	47	59	<u>90</u>	38
angle de contact (°)	59	36	66	55	70	63	68*	45*
capillarité (%)	126	177	96	145	88	107	79*	156*

* les propriétés du tissu PET avec et sans traitement plasma (sans film d'alginate).

Le test de mouillage a été ensuite réalisé par tensiométrie. La figure V-17 présente les moyennes et écart types des angles de contact et de % capillarité après trois minutes et pour 3 essais effectués pour chaque échantillon testé.

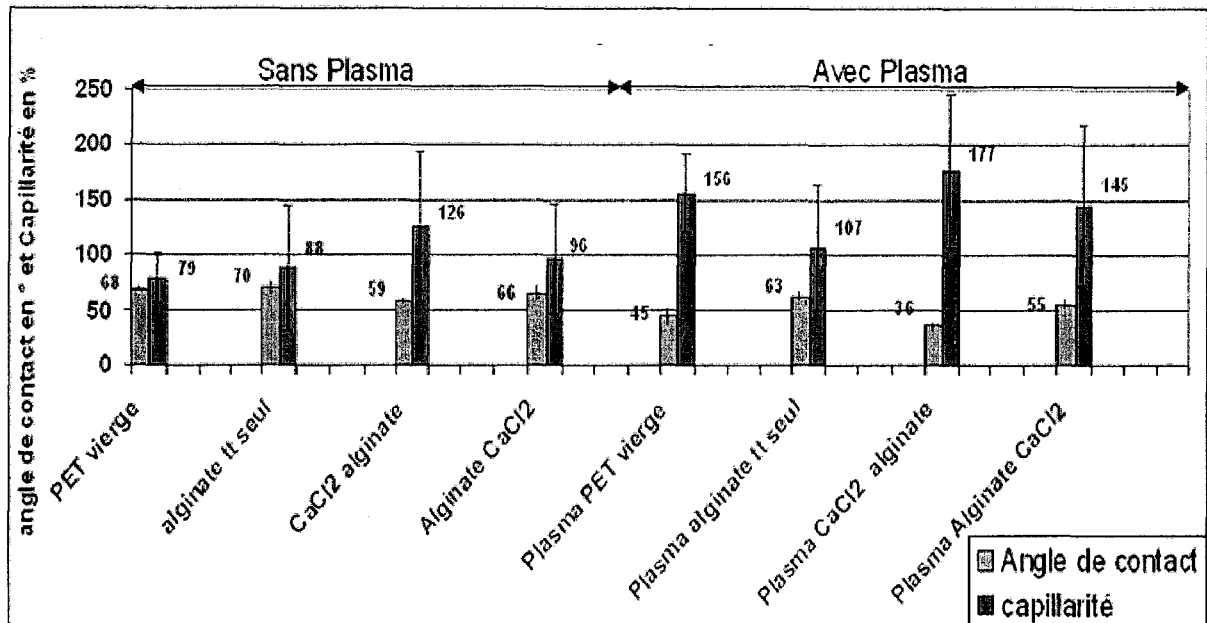


Figure V-17 : Angle de contact et capillarité des échantillons traités

a.3. Discussions

Les films d'alginate de sodium (sans sel de Ca²⁺)

Lorsque l'alginate de sodium est appliqué seul sur le PET, l'angle de contact mesuré est de 70°, similaire à celui du PET vierge. Le $\Delta C = 90 \mu\text{S}/\text{cm}$ correspondrait donc au relargage quasi-total du film d'alginate dans l'eau au bout de 2 heures. Cet effet n'est pas très net dans le cas du PET traité plasma. Avec le traitement plasma, la quantité d'alginate augmente et son adhésion est meilleure.

Les films d'alginate de Calcium

* Calcium appliqué avant l'alginate :

Cette méthode conduit à un relargage limité de l'alginate dans l'eau avec $\Delta C \sim 25 \mu\text{S}/\text{cm}$. L'imprégnation avec le calcium avant l'application de l'alginate sur les tissus augmente l'hydrophilie du PET vierge et du PET traité plasma. Pour le PET vierge, l'angle de contact $\theta = 68^\circ$ diminue à 59° , et le pourcentage de capillarité augmente de 79% à 126%. Le traitement plasma seul du PET augmente l'hydrophilie du tissu ($\theta = 45^\circ$, capillarité = 156%) par rapport à un PET vierge. Lorsque le PET plasma est imprégné de CaCl₂ avant l'application de l'alginate, l'hydrophilie est encore plus importante ($\theta = 36^\circ$, capillarité = 177%).

**Calcium appliqué après l'alginate :*

Lorsque le CaCl_2 est appliqué après d'alginate sur le PET vierge, il se relargue plus facilement. L'augmentation d'hydrophilie en termes de réduction d'angle de contact, est à peine perceptible. Alors que dans le cas du PET traité plasma, l'angle de contact augmente de 45° à 55° .

Absorption d'eau et d'humidité et la mouillabilité des tissus imprégnés

Les résultats obtenus s'expliquent par le rôle que jouent les ions de Ca^{2+} , d'une part à l'interface PET ou PET plasma/alginate et d'autre part à l'autre extrême interface du film d'alginate qui est en contact avec l'air ou l'eau comme nous le montre la figure V-18. Le calcium, un ion bivalent pourrait lier à la fois une chaîne d'alginate (avec des fonctions carboxylique) et avec le PET (vierge ou traité plasma). En effet, le PET a des groupements terminaux $-\text{COO}-$, et lorsqu'il est traité plasma le nombre de groupements augmente. Ceci est mis en évidence par les mesures de potentiel zêta négatif (Cf. page 143).

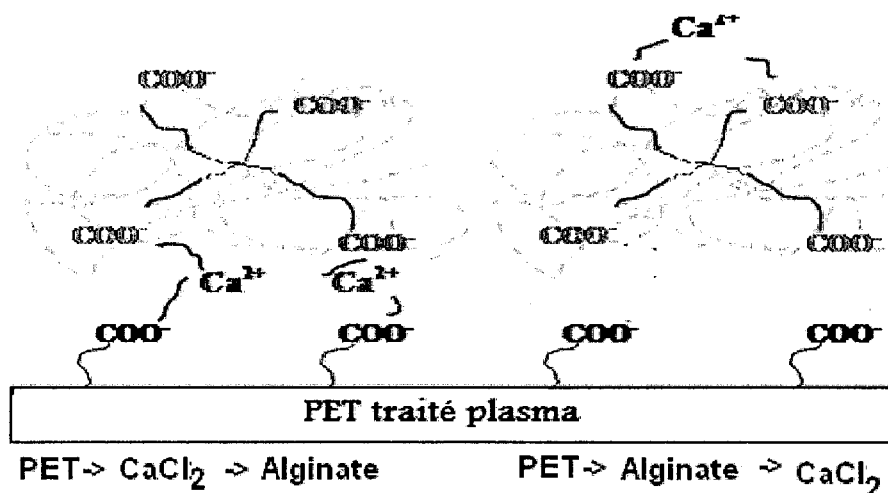


Figure V-18 : Modélisation de la répartition des ions de Ca^{2+} , en fonction de la méthode de formation de film d'alginate sur le PET traité plasma

Ainsi lorsque le sel de Calcium est appliqué avant l'alginate, ces ions relierait le film d'alginate au PET (traité plasma ou pas) et il y aurait une bonne adhérence du film au PET. De plus, comme une partie des ions de calcium sont immobilisés à l'interface PET/film, il y aurait plus de groupements $-\text{COO}-$ hydrophile libres dans le film d'alginate ce qui augmenterait l'absorption d'eau, d'humidité du film et la mouillabilité des tissus. L'échantillon (PET → CaCl_2 → alginate) possède le taux d'absorption d'eau la plus élevée (1800%) du aux nombreux groupements $\text{COO}-$ libres.

Par contre lorsque les ions de calcium sont appliqués après l'alginate, la majorité se fixerait aux groupements $-COO-$ de l'alginate, formant un film d'alginate de calcium. Ce film absorbe moins d'humidité et est peu adhérent à la surface du PET ou PET plasma. Au bout de deux heures le film (alginate \rightarrow $CaCl_2$) est presque complètement détaché de la surface de PET non traité plasma, puisque l'angle de contact et le pourcentage de capillarité mesurés sont proches de ceux du PET vierge.

b- Caractérisation des propriétés mécaniques des films d'alginate

b.1. Résistance aux frottements à sec et au mouillé

Le colorant cationique étant immobilisé dans le film d'alginate, la facilité de relargage de ce colorant pendant les sollicitations mécaniques représente une mesure de la résistance mécanique des films d'alginate

Frottement à sec :

Le test de frottement a pour but d'évaluer le transfert du colorant sur une étoffe de coton blanc suite à la rupture du film d'alginate : l'indice 5 nous indique qu'il n'y a pas de transfert du colorant alors que l'indice 1 indique que la résistance au frottement est très faible. Le résultat des tests de frottement à sec est illustré sur la figure V-19.

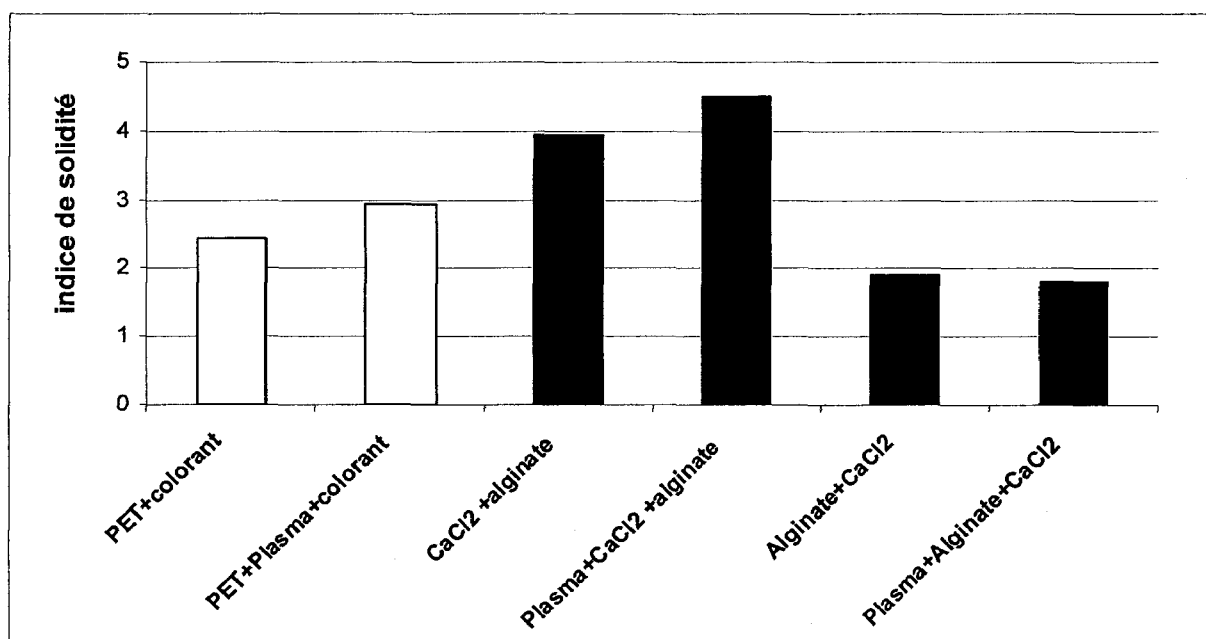


Figure V-19: résistance aux frottements à sec des échantillons de PET enduit de films d'alginate colorés

Nous remarquons que lorsque le CaCl_2 est appliqué avant l'alginate, la résistance au frottement est meilleure comparée au PET (ou PET + plasma) traité avec le colorant seul. En effet dans ce cas, l'alginate augmente la résistance au frottement du colorant en agissant comme un liant. Néanmoins lorsque le CaCl_2 est appliqué après l'alginate, il n'y a aucune amélioration de la résistance au transfert du colorant.

Frottement au mouillé

Les essais de frottement au mouillé montrent que tous les films d'alginate formés ont une très mauvaise résistance au frottement au mouillé (indice 0,5 à 1,5). En contact avec l'eau, le film solide formé se gélifie, et ce gel ne se résiste pas aux sollicitations mécaniques intenses induites par le frottement.

b.2. Résistance aux lavages :

Pour évaluer la résistance des films d'alginate aux lavages nous avons utilisé 3 températures de lavage : 25°C, 40°C et 60°C pendant 30 min dans 200 ml d'eau bi-distillée. L'évaluation de la dégradation de nuance a été réalisée par comparaison entre les échantillons lavés et non lavés. Le spectrophotomètre nous donne directement l'indice de dégradation.

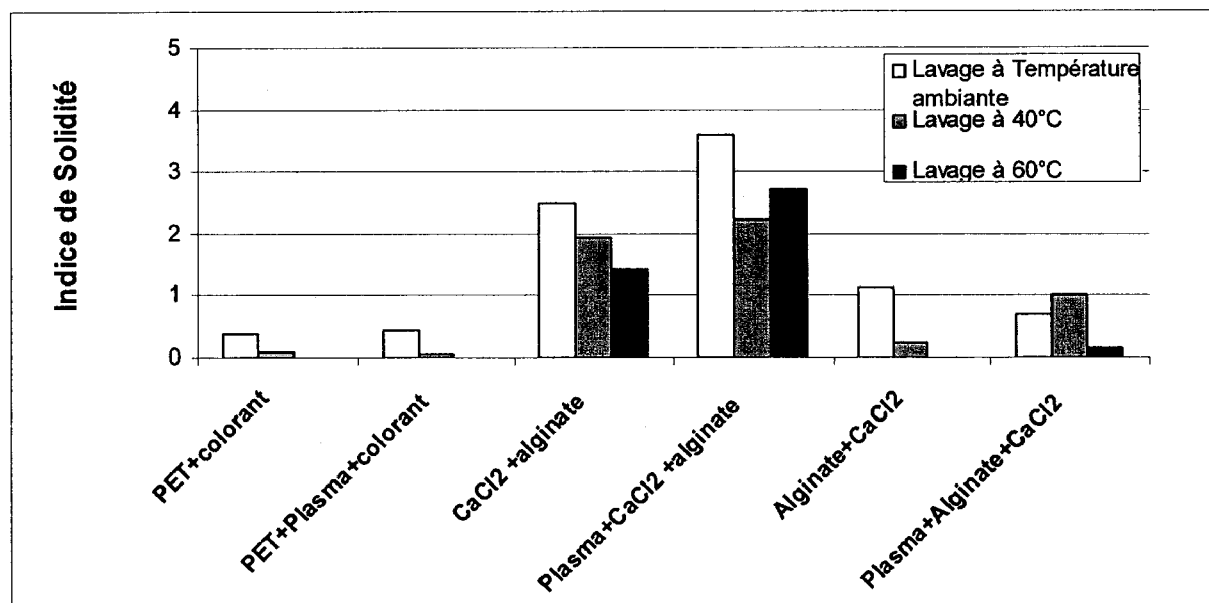


Figure V-20: Relargage du colorant fixé à l'alginate sous différentes températures de lavage

L'application des films d'alginate de Calcium augmente la résistance au lavage, mais lorsque le CaCl_2 est appliqué avant l'alginate, nous obtenons un film plus résistant au lavage, et cette résistance est d'autant plus importante si le PET a été préalablement traité par plasma.

b.3. Discussion :

Les tests de durabilité effectués montrent que les molécules de colorants immobilisées dans les films d'alginate peuvent être relarguées plus ou moins facilement en fonction la résistance des films. Cette résistance dépend de la méthode de mise en œuvre des films et des conditions de sollicitations mécaniques. Par contre, tous les films formés ont une mauvaise résistance au frottement humide. Les essais effectués sous différentes contraintes : mécanique et /ou thermique, et en milieu sec ou aqueux montrent que le film le plus résistant en milieux aqueux sous l'effet thermique et qui retarde le relargage du colorant est celui formé par l'adsorption de CaCl_2 sur PET traité plasma, suivi du foulardage d'alginate.

En effet, en présence du colorant on aurait la même organisation que celle décrite dans la figure V-18, sauf que le colorant se lierait aux COO^- libres d'alginate, et/ou aux fonctions COO^- libre du PET plasma :

- Pour dans le réseau formé par PET plasma $\rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow$ alginate, il y aurait des nombreux groupements COO^- libres. Ceci explique les liaisons fortes avec le colorant et donc la meilleure tenue au frottement et aux lavages.

- Pour le réseau formé par PET (vierge ou plasma) \rightarrow alginate $\rightarrow \text{CaCl}_2$, les ions de calcium pourraient déplacer les colorants cationiques fixées au préalable dans l'alginate : donc le colorant est moins fixé et se relarguerait plus facilement.

- Dans le cas de l'alginate des auteurs ont montré qu'une réticulation plus prononcée de l'alginate par des ions de Ca^{2+} entraîne une taille de maille plus grande [1.186] de sorte que lors de l'immersion en milieu aqueux des tissus, l'eau pénétrerait plus facilement dans l'alginate et libèrerait plus facilement les colorants (non liés aux COO^-), ce qui expliquerait une dégradation de coloris plus prononcé suite aux lavages.

- De plus, pour le PET sans traitement plasma, l'adhérence PET/film d'alginate étant très faible, le film d'alginate résisterait très peu aux lavages : il serait détaché puis graduellement solubilisé dans l'eau en relarguant graduellement le colorant.

III.1.3. Conclusion sur la mise en œuvre des films d'alginate sur le PET

Nous avons réussi à mettre en œuvre des différents réseaux de film d'alginate avec une répartition homogène à la surface du PET par le procédé de foulardage de l'alginate avec ou sans un traitement plasma préalable du PET.

La méthode de formation d'un film d'alginate de calcium, en particulier l'étape d'incorporation des sels de calcium joue un rôle important à la fois sur les propriétés d'absorption d'eau et sur la mouillabilité et la durabilité du film. Ceci est dû aux interactions entre le sel de calcium et les groupes COO^- de l'alginate et/ou de la surface du PET.

Le sel de Calcium appliqué à l'interface PET ou PET plasma/ alginate, donne un film plus adhérent et plus mouillant, et qui relargue plus difficilement le colorant fixé dans l'alginate.

Inversement, l'ajout des ions Calcium réalisée à l'étape finale favorise le relargage du colorant fixé par l'alginate. Donc, selon la méthode d'application du calcium, on contrôle le relargage d'un principe actif inclus dans le film d'alginate de calcium.

III.2. Immobilisation de la Nisine à l'aide de films d'alginate

Les résultats obtenus dans les études concernant la fonctionnalisation du PET par l'adsorption de la nisine, et la formation et caractérisation des films d'alginate, montrent que seule la nisine adsorbée et relargable peut avoir une activité antibactérienne. De plus, l'ordre d'application du CaCl_2 pour la formation du film d'alginate, affecte les propriétés des films d'alginate et le relargage du colorant cationique immobilisé dans le réseau d'alginate. Sur la base de ces résultats, nous avons mis en place trois différentes méthodes pour immobiliser la nisine à l'aide d'un film d'alginate.

III.2.1. Les méthodes d'immobilisation de la Nisine

Les 3 différentes méthodes utilisées sont décrites ci-dessous :

Méthode 1 (M1) : un film d'alginate de Na est déposé sur de la nisine adsorbée préalablement sur du PET traité ou non traité plasma. L'application du sel de Ca se fait dans la dernière étape.

Méthode 2 (M2) : le sel de calcium est adsorbé simultanément avec la nisine à la surface du PET (traité ou non traité plasma), avant l'application de l'alginate de sodium.

Méthode 3 (M3) : la nisine est immobilisée à l'intérieur du réseau d'alginate, comme dans le cas du colorant cationique utilisé précédemment.

Une description plus détaillée de ces méthodes est présentée avec le % d'alginate, et la % de Ca^{2+} déposés (en g pour 100 g de matière) par chaque méthode sont aussi présentés dans les tableaux V-6, V-7 et V-8 :

1ère Méthode (M1):

Adsorption de nisine au tissu de PET ou PET plasma par trempage pendant 24 heures dans une solution de nisapline (1 % de nisine à pH2), suivi d'un séchage à température ambiante. Puis après conservation au réfrigérateur pour la nuit (18 heures) nous effectuons un premier foulardage dans l'alginate (6 g/l), suivi d'un deuxième foulardage de CaCl_2 (2,5 g/l) et enfin un deuxième séchage à l'air libre.

Tableau V-6 : 1^{ère} méthode (M1)

	%* d'alginate	%* de CaCl ₂
PET → Nisine	-	-
PET → Nisine → alginate	0,50
PET → Nisine → alginate → CaCl ₂	0,50	0,08
PET+plasma → Nisine	-	-
PET+plasma → Nisine → alginate	0,56
PET+plasma → Nisine → alginate → CaCl ₂	0,56	0,06

* gramme d'alginate ou de CaCl₂ pour 100 gramme de tissu

Deuxième Méthode (M2) :

Adsorption d'un mélange de solution de nisapline (10 g/l à pH 2) et de CaCl₂ (2,5 g/l) sur le tissu de PET par trempage pendant 24 heures suivi d'un séchage à température ambiante. Puis après conservation au réfrigérateur pour la nuit (18 heures) nous effectuons un foulardage dans l'alginate (6 g/l) et enfin un deuxième séchage à l'air libre.

Tableau V-7: 2^{ème} méthode (M2)

	%* d'alginate
PET (Nisine + CaCl ₂)	-
PET (Nisine + CaCl ₂) → alginate	0,49
PET plasma → (Nisine + CaCl ₂)	-
PET plasma → (Nisine + CaCl ₂) → alginate	0,54

* gramme d'alginate ou de CaCl₂ pour 100 gramme de tissu

Troisième méthode (M3):

Foulardage du tissu PET avec une solution contenant un mélange de nisapline (10 g/l) et d'alginate (6 g/l) à pH 3 suivi ou non d'un deuxième foulardage de CaCl₂ (2,5 g/l) et enfin un séchage à l'air libre.

Tableau V-8: 3^{ème} méthode M3

	%* d'alginate	%* de Nisapline	%* de CaCl ₂
PET (Nisine + alginate)	0,41	0,68
PET (Nisine + alginate) → CaCl ₂	0,41	0,68	0,10
PET plasma → (Nisine + alginate)	0,50	0,83
PET plasma → (Nisine + alginate) → CaCl ₂	0,50	0,83	0,05

* gramme d'alginate, nisapline ou de CaCl₂ pour 100 gramme de tissu

** taux d'emport en %

III.2.2. Résultats des essais antibactériens

Les figures V-22 et V-23 présentent les résultats des tests antibactériens qualitatifs avec la bactérie *Staphylococcus aureus* cultivée sur le milieu de culture Chapman. Ils ont été effectués sur les tissus PET et PET plasma fonctionnalisés avec la nisine et les films d'alginate en utilisant les trois méthodes M1, M2 et M3.

Les tests ont été effectués sur trois échantillons, et ont été ensuite comparés à ceux obtenu avec les échantillons témoins :

- PET ou PET plasma traité à pH2
- PET ou PET plasma traité avec nisine seule à pH2 (par adsorption)
- PET ou PET plasma avec un film d'alginate

La zone d'inhibition indique une activité antibactérienne. La couleur violète sous le tissu, indique qu'il n'y a pas développement de bactérie sous le tissu (Exemple fig. V-24).

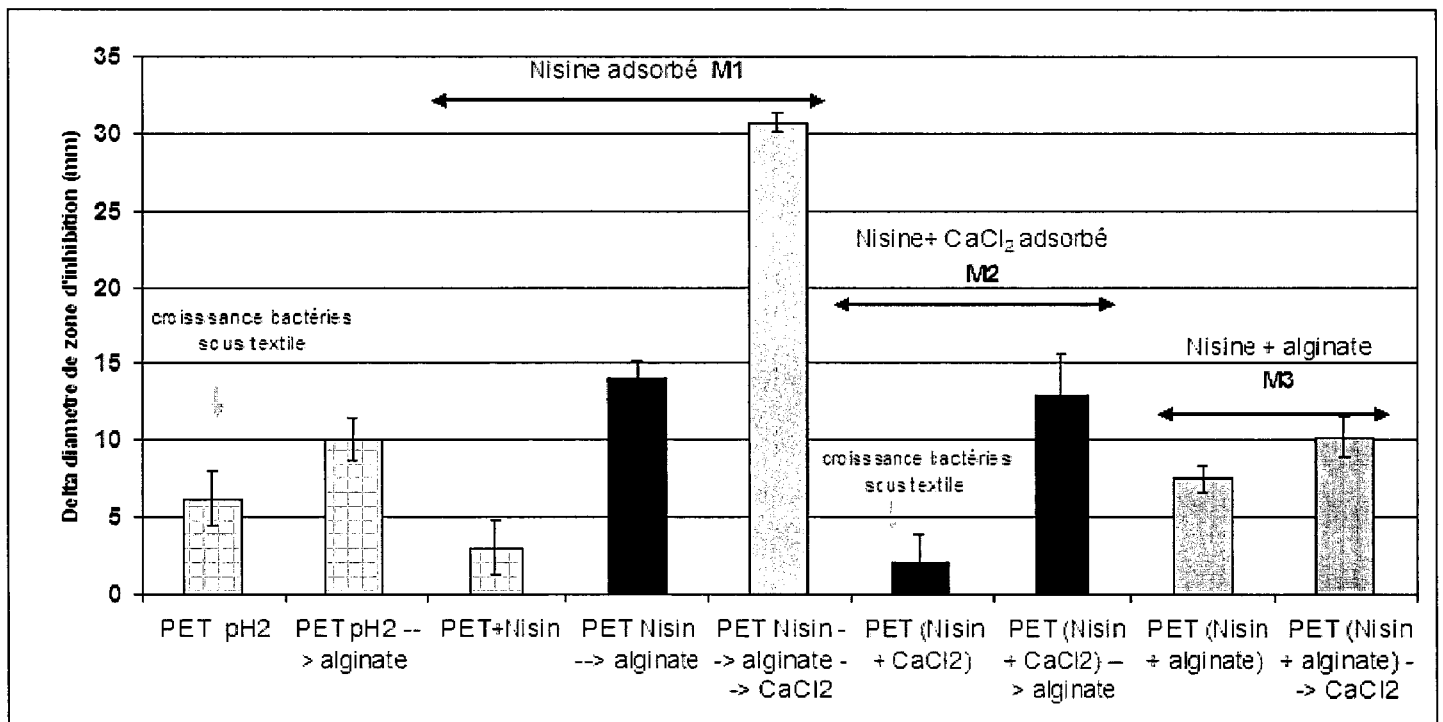


Figure V-21 : diamètre e zone d'inhibition en mm pour les tissus PET vierges

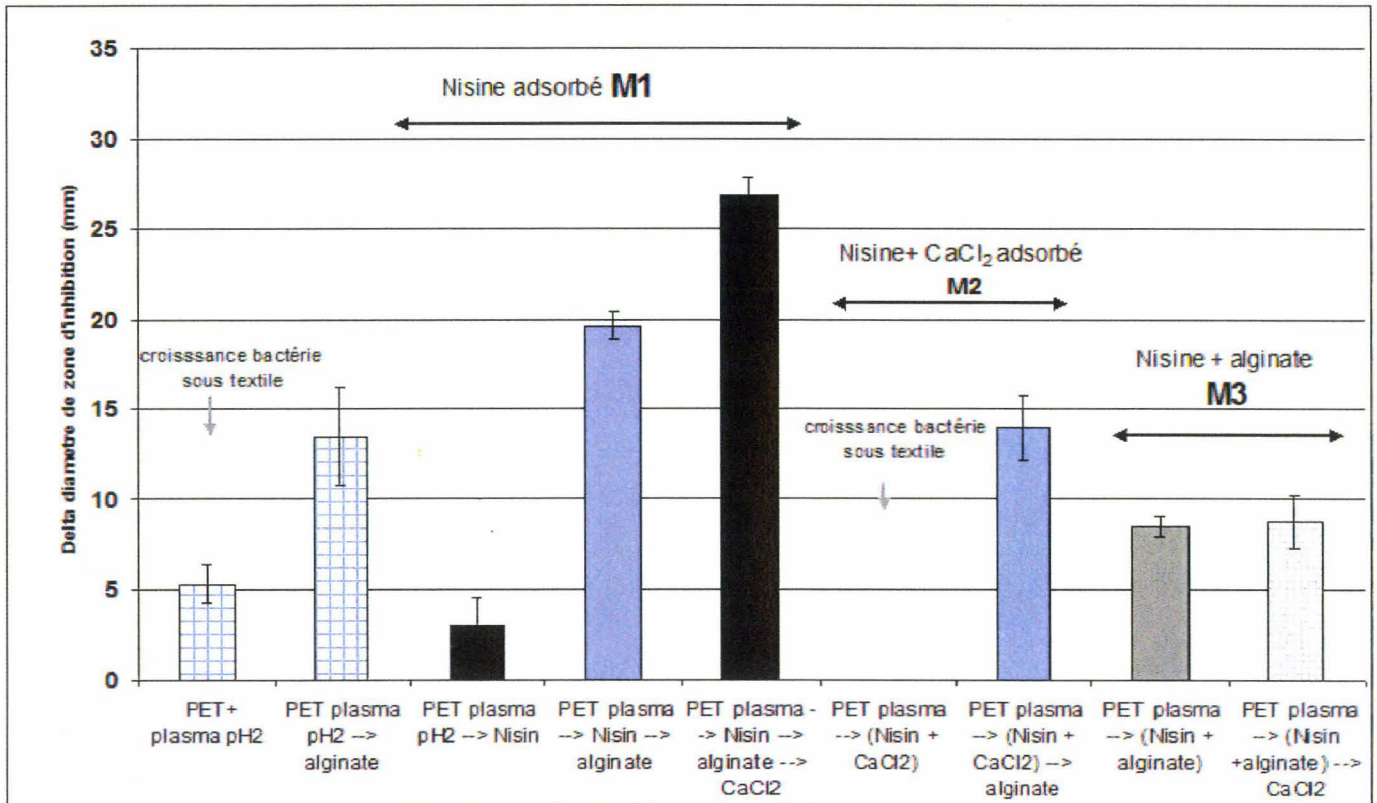


Figure V-22 : diamètre de zone d'inhibition en mm pour les tissus PET traités Plasma

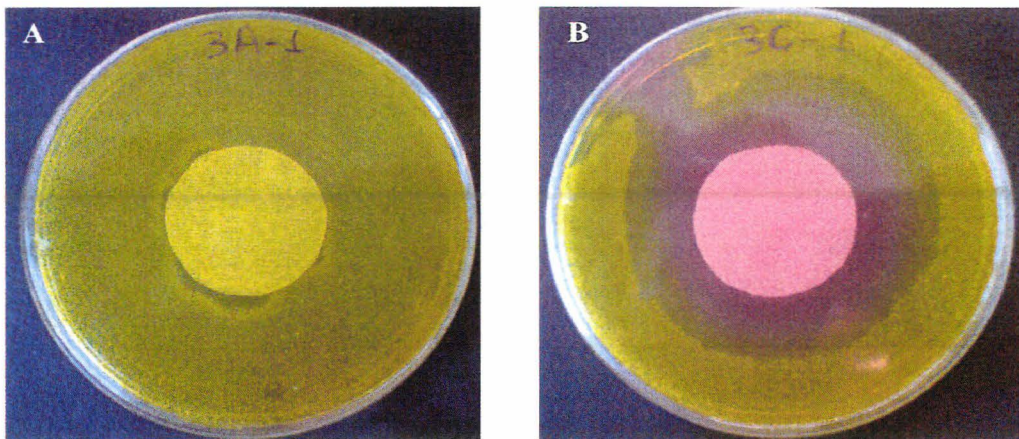


Figure V-23: Résultats du test antibactérien qualitatif (Chapman), pour une PET+Nisine+ relargage (A) et un PET+Nisine+alginate + CaCl₂ (B)

D'après les résultats antibactériens de la première partie, les tissus PET fonctionnalisés par adsorption de nisine (1%) sont antibactériens. Les zones d'inhibition sont quasi-similaires pour les tissus traités ou pas traités plasma, alors que les essais quantitatifs montrent qu'il y a une différence en terme de taux d'activité antibactérienne à cause du traitement plasma du tissu. Ces résultats confirment aussi qu'après un rinçage dans l'eau des textiles l'inhibition de la croissance de *Staphylococcus aureus* est réduite ce qui se traduit par la croissance de la bactérie.

On remarque que pour les tissus PET fonctionnalisés avec la nisine à l'aide de film d'alginate, cette activité n'est pas liée à la présence de nisine seule : les autres composés utilisés pour immobiliser celle-ci, semblent influencer les résultats obtenus.

En effet les 3 composés appliqués : l'alginate, le sel CaCl_2 et la nisine peuvent avoir une activité antibactérienne. Néanmoins, cette activité semble être aussi dépendante de la méthode d'application du film d'alginate (M1, M2 et M3). Cet effet est probablement en relation avec la structure du film d'alginate qui relargue les principes actifs de différentes manières.

(i) L'alginate :

L'alginate appliqué seul apporte une activité antibactérienne avec une zone d'inhibition assez importante. Cela est probablement dû aux conservateurs types phénols et formaldéhydes contenus dans l'alginate commercial (Lamitex L10) pour éviter sa biodégradation par les bactéries. Les différentes méthodes d'application M_1 , M_2 et M_3 ne semblent pas influencer l'activité antibactérienne, qui peut être expliqué par la quantité d'alginate emporté par le foulardage (taux d'emport est à peu près le même dans les 3 cas ~70-80%). Le traitement plasma augmente ce taux d'emport à environ 90% ce qui peut expliquer un disque d'inhibition légèrement plus important.

(ii) Le Chlorure de Calcium :

L'ajout de CaCl_2 après le foulardage de l'alginate augmente encore plus l'activité antibactérienne. Il est très probable qu'une grande concentration de Ca^{2+} à la surface extrême du PET fonctionnalisé par le film d'alginate agirait sur le potentiel zêta des bactéries, induisant la destruction de celles-ci.

Par contre l'adsorption simultanée de la nisine et Ca^{2+} au tissu de PET inhibe l'activité antibactérienne de la nisine (cf. M2). Même si une zone d'inhibition est visible autour du PET, il y a croissance des bactéries sous le tissu. Sur le PET traité plasma, il n'y a aucune zone d'inhibition. Le cation bivalent Ca^{2+} pourrait se lier à la fois avec les groupes terminaux $-\text{COO}^-$ de deux molécules de nisine et/ou se lier à une molécule de nisine et les fonctions polaires du PET traité plasma, inhibant ainsi la mobilité et donc l'activité antibactérienne de la nisine. Il s'ensuit une réduction de la quantité de Ca^{2+} en contact

direct avec la paroi bactérienne. Ceci pourrait expliquer l'absence de zone d'inhibition dans le cas du PET traité plasma traité avec la méthode M2 (sans alginate).

(iii) La nisine

Les résultats des tests antibactériens obtenus pour la méthode M1 comparés à ceux de l'alginate seul, nous montrent une augmentation du diamètre d'inhibition lorsque la nisine est adsorbée au préalable avant le foulardage de l'alginate. Les conservateurs présents dans l'alginate n'ont pas d'effet inhibiteur sur la nisine. Par contre dans la méthode M3 où la nisine est mélangée au préalable avec de l'alginate, il n'y a aucune augmentation de la zone d'inhibition par rapport à l'alginate appliquée seul. Au contraire il y a une légère diminution de zone d'inhibition. L'activité antibactérienne de la nisine semble dépendre de sa capacité à se relarguer et de sa mobilité en milieu aqueux. Ainsi pour mieux comprendre les résultats antibactériens obtenus, nous avons effectué un test de relargage de la nisine dans l'eau, pour les tissus PET fonctionnalisés par les trois différentes méthodes.

III.2.3. Relargage de la Nisine dans l'eau

La nisine immobilisée par les trois différentes méthodes sur le PET (4*2 cm), a été soumise à un trempage dans 50 ml d'eau bidistillée pendant 30 minutes sous agitation. La nisine relarguée dans l'eau peut être suivie par tensiométrie et nous avons montré précédemment que les 2 autres composés (alginate et sel de Ca) n'influaient pas sur la tension de surface d'eau pour les concentrations utilisées dans cette étude. Pour chaque type traitement, trois échantillons différents ont subi le test de relargage.

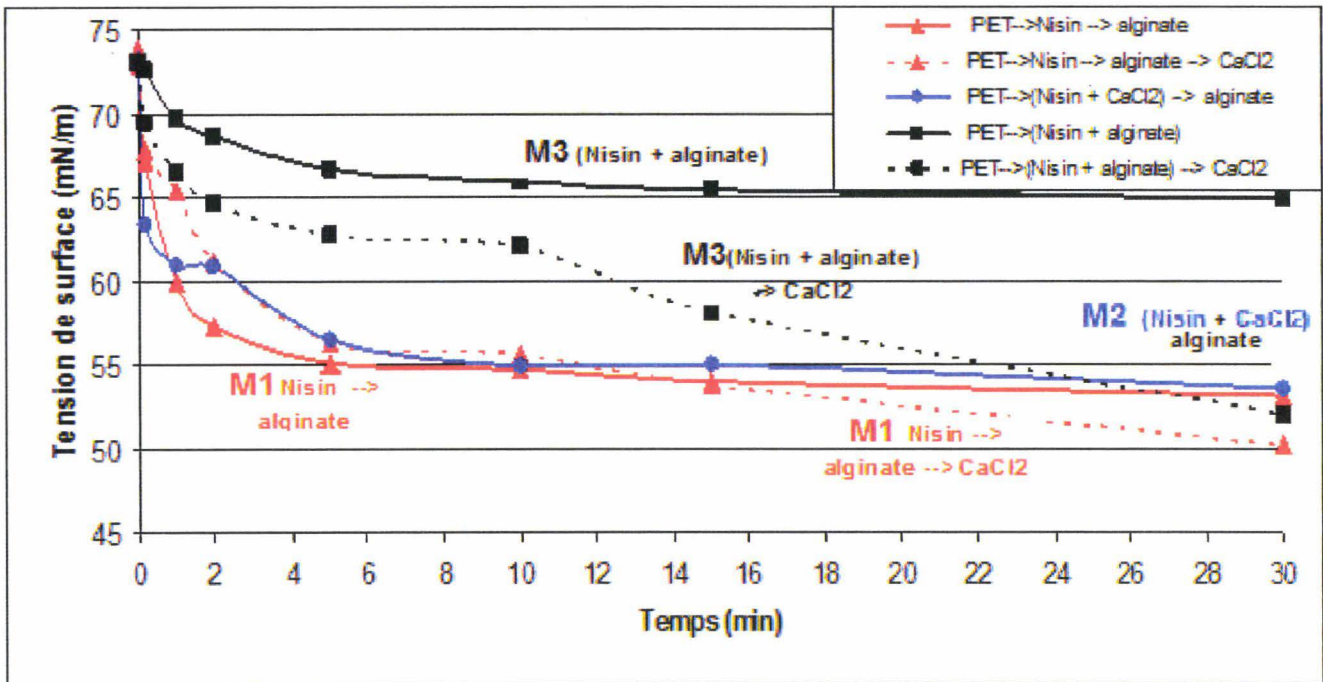


Figure V-24 : relargage de la Nisine
(Comparaison des 3 méthodes d'immobilisation de la nisine sur PET)

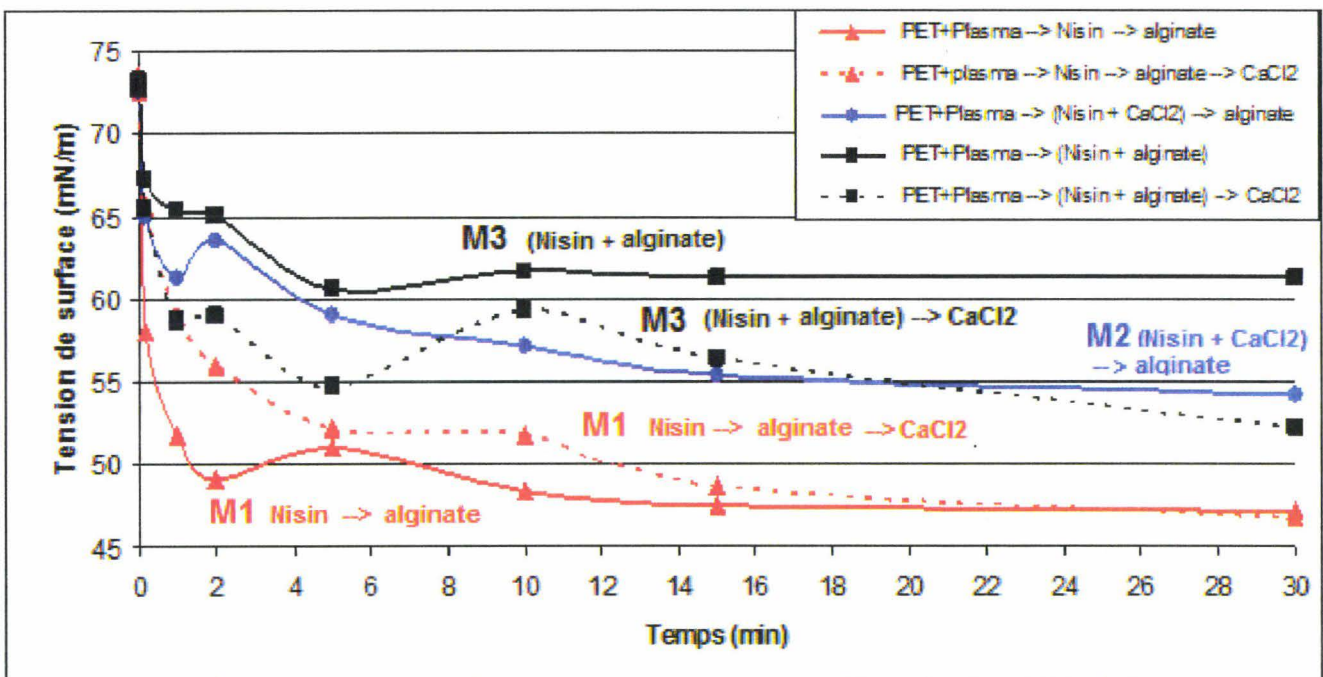


Figure V-25 : relargage de la Nisine
(Comparaison des 3 méthodes d'immobilisation de la nisine sur PET Plasma)

Les résultats nous montrent que le relargage de la nisine en termes de quantité et durée de relargage, dépend de sa méthode d'immobilisation. En général, la vitesse de relargage de nisine pendant les 10 premières minutes est plus importante pour la méthode 1 suivi de la méthode 2 et ensuite la méthode 3. Ce relargage est par contre limité dans le temps, en particulier pour les méthodes 1 et 2.

Discussion

Des résultats de relargage de nisine quasi similaires (environ 55 mN/m en 10 minutes) sont obtenus pour la méthode 2 (M2) pour le PET sans et avec traitement plasma, lorsque la nisine est adsorbée simultanément avec le sel de calcium. La nisine et/ou le Ca^{2+} seraient immobilisés en participant à la formation de liaisons entre le film d'alginate au tissu PET (ou PET traité plasma), ce qui diminuerait la diffusion ou la mobilité de la nisine dans l'eau.

Dans la **méthode 3 (M3)**, lorsque la nisine est mélangée avec l'alginate, avant d'être appliquée par foulardage au PET (ou PET plasma), son relargage est le plus lent par rapport aux **méthodes M1 et M2** où la nisine est adsorbée avant l'application du film.

Dans la **méthode 3**, la nisine (chargée positivement) est bloquée aux sites COO^- d'alginate et probablement à l'interface PET/alginate ce qui rend sa diffusion dans l'eau faible et très lente. En présence de CaCl_2 qui a été appliqué au cours de la dernière étape de formation de film d'alginate de calcium, le relargage de la nisine dans l'eau est plus lent mais prolongé dans le temps (*Fig. V-24*). La présence d'ions divalents de calcium entraîne la formation d'un gel plus compact et conduit à une augmentation de taille des mailles ^[1.173] et donc, lors de l'immersion dans l'eau, il y a mouvement des chaînes d'alginate qui facilite la diffusion et donc le relargage la nisine.

Pour le PET traité plasma cet effet est plus perceptible en termes de quantité de nisine libérée pendant les 10 premières minutes probablement parce que le taux d'emport d' (alginate+nisine) est plus élevé : 83% au lieu de 68% pour le PET.

Par rapport à la méthode 3, la **méthode 1** permet un relargage plus rapide de la nisine. La nisine adsorbée sur le tissu diffuse très rapidement malgré la présence d'une couche d'alginate (55 mN/m en 4 minutes pour le PET vierge). La baisse de tension de surface, dans le cas du PET traité plasma est un plus important probablement à cause de plus grande quantité de nisine adsorbée par le PET traité plasma. Ce résultat est plutôt surprenant car on s'attendrait à un relargage plus lent de la nisine puisqu'elle doit traverser toute l'épaisseur de film d'alginate. Les essais de relargage effectués au préalable lors des essais de mouillage montrent qu'un film d'alginate de sodium appliqué seul sur le PET se détache du tissu quasi instantanément lorsque celui ci est mis en contact avec eau. En effet, la présence de nisine adsorbée entre le PET et l'alginate n'améliorerait pas l'adhésion du film d'alginate au PET ni au PET traité plasma). L'effet du sel Ca^{2+} sur le relargage de la nisine est très peu perceptible pour la méthode M1.

IV. Conclusion

Suite aux résultats obtenus sur l'adsorption de la nisine sur le PET nous avons pu conclure que la nisine s'adsorbe de différentes manières pour un tissu de PET traité plasma ou vierge. Une modification de l'hydrophilie du PET par traitement plasma permet de faire adsorber plus de nisine. Dans les deux cas, elle est en partie fortement fixée sur le PET, mais aussi simplement physi-sorbée à la surface et peut être relarguée dans l'eau. La notion d'adsorption de la nisine sous forme de multicouches est aussi possible.

Pour que la nisine adsorbée sur le PET soit active vis à vis de *S. aureus*, elle doit être accessible aux bactéries et par suite non attachée chimiquement à la surface du PET.

Les résultats obtenus sur l'incorporation de la nisine dans des films d'alginate nous montrent que même si des conservateurs d'alginate et le sel de calcium ont une activité antibactérienne, cette activité est accrue par la présence de la nisine selon son mode d'immobilisation aux tissus en PET. Ceci est confirmé par le test de relargage de la nisine dans l'eau.

L'utilisation du sel de CaCl_2 pour la formation d'alginate de calcium doit être bien étudiée car suivant son mode d'incorporation, l'activité de la nisine peut être inhibée ou renforcée. En particulier, le sel Ca^{2+} adsorbé simultanément avec la nisine, inhibe l'activité de la nisine.

La zone d'inhibition est importante lorsque la nisine est immobilisée par l'adsorption suivi de l'application de l'alginate (méthode 1), car la nisine se relargue plus facilement dans l'eau. Néanmoins le relargage de la nisine est assez rapide et s'arrête au bout d'environ 10 minutes, impliquant que l'activité antibactérienne ne serait pas durable dans le temps. Dans la méthode 3 où la nisine est mélangée avec l'alginate avant d'être appliquée au textile, son relargage devient plus lent mais l'ajout de sel de Ca^{2+} dans la dernière étape de formation du film d'alginate de calcium facilite son relargage et augmente la durée de relargage de la nisine. Dans le cadre d'un relargage contrôlé de la nisine en milieu humide, l'immobilisation de la nisine dans un réseau d'alginate de calcium apparaît comme une solution efficace pour fonctionnaliser le PET.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'utilisation de molécules biosourcés et bioactives pour la fonctionnalisation d'un tissu de PET, ceci afin de lui conférer des propriétés antibactériennes. En effet, trois différentes molécules, la curcumine, l'alginate et la nisine, ont été appliquées sur un tissu de PET, en utilisant différents procédés de traitement de surface et d'apprêtage.

Une étude bibliographique détaillée sur les molécules utilisées nous a permis de mettre au point les différents protocoles expérimentaux pour leur application, tout en prenant en compte les propriétés physico-chimiques de la fibre de PET elle-même.

Les molécules de curcumine peuvent se placer de différentes manières vis-à-vis du polyester : elles diffusent à l'intérieur de la fibre quand une température de 130 °C est utilisée, et sont aussi adsorbées physiquement à la surface de la fibre.

On montre aussi que la curcumine est chimi-sorbée à la surface du PET après un traitement à l'UV-excimère. En effet, de fortes interactions entre la curcumine et les groupements carboxyliques créés à la surface du PET ont été mises en évidence par une bonne résistance à l'extraction à l'éthanol, contrairement à un PET non traité.

Ce phénomène n'a pas été observé après un traitement plasma. En effet le procédé UV excimère rend la surface du PET beaucoup plus hydrophile, et avec la création de groupements carboxyliques résistants aux traitements thermiques, et permettant ainsi des interactions entre le support et la molécule de curcumine. Les conditions de diffusion de la curcumine dans la fibre de polyester ont été également optimisées.

L'activation de surface du PET avec l'UV-excimère nous a permis de mettre plus de curcumine en terme de quantité sur la surface du PET, qu'elle soit chimi-sorbée ou physio-sorbée. Dans le cas de la nisine cette amélioration a aussi été observée après un traitement plasma.

Pour que la curcumine soit active vis-à-vis de *S. aureus*, elle doit être présente à la surface de PET, peu importe qu'elle soit physio- ou chimio-sorbée, contrairement à la nisine qui doit être seulement physio-sorbée pour être active. Avec la curcumine, des mécanismes plus complexes peuvent expliquer l'activité antibactérienne. En effet la photo-dégradation génère de l'oxygène singulet et/ou des produits de dégradation actifs vis-à-vis des bactéries. Si la curcumine est liée chimiquement, ces espèces peuvent diffuser au contact des bactéries.

La nisine doit pouvoir relarguer pour avoir une activité antibactérienne. Le procédé de mise en œuvre du film d'alginate qui contient la nisine est un paramètre déterminant. En effet, selon la structure du réseau d'alginate réalisé sur la surface du tissu PET, la nisine se relargue différemment dans l'eau. Et par suite nous avons eu différentes activités antibactériennes.

L'utilisation de molécule d'origine biologique pourrait donc être une bonne alternative pour la fonctionnalisation des textiles et surtout quand ils sont utilisés en contact direct avec les organes de l'être humain. Cependant, plusieurs difficultés sont à prendre en considération pour le développement de produits textiles à base de ce type de molécules :

L'instabilité de ces molécules en solution, au cours du temps, ou sous contrainte thermique, chimique ou biologique. La technique de fonctionnalisation doit être adaptée et bien pensée. En effet, la curcumine est instable en solution aqueuse, des conditions acides doivent être privilégiées pour son application sur le support textile. Il y a aussi l'effet du temps de la mise en solution qui doit être pris en considération.

La nisine est généralement disponible sous forme d'un mélange de protéines dénaturées. Les études bibliographiques sont réalisées avec la nisine pure et les auteurs indiquent que la transposition au mélange est délicate. Dans notre cas, nous avons utilisé le mélange qui permet donc une application industrielle immédiate. Par contre, l'interprétation des propriétés physicochimiques est plus délicate car il est difficile de maîtriser les espèces adsorbées sur les fibres.

Si la nisine est immobilisée par adsorption à la surface du tissu de PET et qu'elle n'est pas relargable, il n'y a pas d'activité antibactérienne. En effet son mode d'action antibactérien nécessite la disponibilité de l'ensemble de la molécule.

Le choix des méthodes de caractérisation antibactérienne doit être fait suivant l'application ou la fonctionnalité exacte qu'on veut apporter au textile, puisque les résultats des tests biologiques sont différents selon la méthode utilisée. Le problème de la stérilisation des échantillons fonctionnalisés pose aussi un problème majeur pour la caractérisation antibactérienne, l'utilisation d'une procédure stérile de traitement pourrait être la meilleure solution, afin de minimiser les effets de la stérilisation sur les textiles traités.

Les tissus traités à base de curcumine ont une activité antibactérienne qui peut être identifiée avec la couleur du tissu. Ceci peut être intéressant lorsqu'un indicateur est nécessaire.

Des auteurs ont étudié l'utilisation de colorants naturels pour la teinture des fibres. Ces colorants sont inclus par diffusion à l'intérieur des fibres et ont une très faible activité antibactérienne. La méthode avec activation de surface que nous avons utilisée pour fixer la curcumine pourrait être transposée avec ces molécules.

L'utilisation de polymères naturels comme l'alginate est une autre solution pour immobiliser un principe actif et permettre la diffusion par relargage. Cependant, il faudra mener les mêmes tests en utilisant de l'alginate stérile pour mieux observer l'activité antibactérienne de la nisine seule. Pour notre étude, nous avons utilisé une méthode de relargage dans l'eau pure. Il serait intéressant de la compléter avec le relargage dans des solutions correspondant aux différentes applications, par exemple un milieu ionique aqueux qui simulerait mieux le milieu biologique.

RESUME : Cette étude est consacrée à la fonctionnalisation d'un textile de poly (éthylène téréphtalate) avec des molécules bioactives d'origine biologique. La curcumine, la nisine et l'alginate, ont été appliqués au tissu de PET afin de lui conférer une activité antibactérienne. Différents procédés ont été utilisés, l'application des actifs par foulardage, par diffusion et/ou par adsorption, ainsi que des techniques de traitement de surface comme le plasma et l'UV-Excimère. Suite à cette fonctionnalisation, le PET a été caractérisé de point de vue physico-chimique et biologique, ceci en utilisant différentes techniques de caractérisation comme : l'étude du mouillage par tensiométrie, l'AFM, l'XPS, la colorimétrie, la Spectroscopie UV-visible, la spectrofluorimétrie, D'autre part les propriétés de durabilité du traitement ont été évaluées. Cette étude met en évidence les difficultés liées à l'utilisation de molécules d'origine biologique. En particulier, leur mise en œuvre est délicate à cause de leur manque de stabilité en fonction des paramètres extérieurs : Température, pH, UV,...

Cependant ces molécules ont des caractéristiques antibactériennes intéressantes.

Nous avons étudié différents modes d'accrochage des molécules actives sur le textile : diffusion dans la fibre, adsorption à la surface, inclusion dans un hydrogel. On montre que le caractère antibactérien du traitement est du à la fois au relargage des molécules actives mais aussi à des mécanismes plus complexes associant les produits de dégradation de cette molécule. La cinétique de relargage peut être contrôlée par les paramètres de mise en œuvre des traitements.

TITRE en anglais: Biofunctionalization of a PET Fibrous Structures using Biomolecules

ABSTRACT: This study aim to the functionalization of poly (ethylene terephthalate) (PET) fabric using active biomolecules. Curcumin, Nisin and Alginate, were applied to the PET fabric to give it an antibacterial activity. Various methods have been used, active molecules were applied by padding, diffusion and/or adsorption, and surface treatment techniques such as plasma and UV-Excimer.

After the functionalization, physical, chemical and biological characterizations were carried out using various techniques such as: Wettability, AFM, XPS, Colorimetry, UV-visible Spectroscopy, Spectrofluorimetry ... On the other hand, the properties of durability of treatment were evaluated.

This study highlights the difficulties associated with the use of biomolecules. In particular, their use is difficult because of their lack of stability as a function of external parameters: temperature, pH, UV...

However, these molecules have interesting antibacterial properties.

We have studied different methods of active molecules attachment on textiles: diffusion in the fiber, surface adsorption and inclusion in a hydrogel. We show that the antibacterial property of the treatment is due to the active molecules release, but also due to more complex mechanisms involving the molecules degradation products. The kinetics of release can be controlled by the parameters used for the treatment.

DISCIPLINE: Sciences des matériaux

MOTS-CLES : poly (éthylène téréphtalate), textile antibactérien (*Antibacterial textile*), Biomolécules (*Biomeolecules*), biofonctionnalisation (*biofunctionalization*), Curcumine (*Curcumin*), nisine (*Nisin*), alginate, Traitement de Surface (*Surface Treatment*), plasma, Lampe UV-excimer (*UV-excimer lamp*)

Intitulé et adresse du laboratoire :

Laboratoire Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX)

Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT)

2 allée Louise et Victor Champier - BP 30329 - 59056 ROUBAIX

Tel : +33.(0)320.256.456 – Fax : +33.(0)320.272.597

Bibliothèque Universitaire de Valenciennes



00900671