

## Résumé

### Modification de Surface des Alliages à Base de Cuivre pour des Applications Antibactériennes

**Aisha Saddiqa Ahmed<sup>a,b</sup>,**

<sup>a</sup> *Chair of Functional Materials, Department of Material Science and Engineering, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany*

<sup>b</sup> *Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France*

La propagation croissante des micro-organismes multirésistants (MDR) représente un défi majeur pour la société moderne. Les méthodes de désinfection conventionnelles n'étant que partiellement efficaces, le développement de surfaces antimicrobiennes suscite un intérêt croissant. Le cuivre est considéré comme l'un des matériaux les plus efficaces, grâce à la libération d'ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  qui endommagent les membranes cellulaires et les protéines bactériennes. Cependant, ses propriétés mécaniques restent limitées. L'alliage du cuivre avec du zinc, de l'étain ou du nickel permet d'optimiser ces propriétés selon les applications, bien que la composition chimique et donc l'efficacité antibactérienne puissent en être modifiées.

L'objectif de ce travail était d'étudier l'influence des éléments d'alliage, de la topographie de surface et de l'état chimique sur l'activité antibactérienne des alliages de cuivre. À cette fin, la technique de structuration par interférence laser à impulsions ultracourtes (USP-DLIP) a été utilisée, permettant de générer avec précision des microstructures périodiques à l'échelle du micromètre. Les systèmes étudiés comprennent le laiton (avec 15 et 37 % en masse de Zn), le bronze (avec 6 % en masse de Sn) et les alliages cuivre-nickel (avec 10 et 30 % en masse de Ni).

Pour le laiton, la structuration laser a conduit à la formation d'oxydes riches en zinc ( $\text{ZnO}$ ) ainsi qu'à la présence de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ , accompagnés d'une diminution de la concentration de cuivre en surface, ce qui a réduit l'efficacité antibactérienne. Une gravure à l'acide citrique a permis d'éliminer partiellement le  $\text{ZnO}$  et le  $\text{CuO}$ , tout en restaurant les zones riches en cuivre, améliorant ainsi l'activité bactéricide, en particulier pour le  $\text{CuZn15}$ . Ces résultats montrent que la teneur en zinc et la stabilité des oxydes sont des paramètres déterminants pour l'efficacité antibactérienne.

Dans le cas du bronze, des structures linéaires périodiques de  $3 \mu\text{m}$  ont été obtenues, dont la géométrie correspond à la taille des cellules d'*E. coli*. Après élimination des couches d'oxyde, les surfaces ont présenté une surface de contact effective jusqu'à 2,5 fois supérieure à celle du bronze poli, et des taux de destruction comparables à ceux du cuivre pur. La compatibilité

entre la périodicité des structures et la taille bactérienne s'est révélée être un facteur clé pour la destruction par contact.

Pour les couches minces co-pulvérisées de Cu-Ni, il a été observé que l'oxydation produit des effets opposés selon la composition : elle diminue l'activité des couches riches en cuivre mais augmente celle des couches riches en nickel. Cela montre que l'oxydation contrôlée peut servir d'outil d'ajustement des propriétés antibactériennes. Dans les alliages Cu-Ni structurés au laser (CuNi10, CuNi30), les phases dominantes étaient respectivement le  $\text{Cu}_2\text{O}$  et le  $\text{NiO}$ . Après gravure, les surfaces CuNi10 sont restées riches en cuivre et hautement actives, tandis que les surfaces CuNi30 ont montré une activité réduite en raison d'une teneur en cuivre plus faible. Globalement, les structures linéaires se sont révélées plus efficaces que les structures en nid d'abeille.

Pour l'ensemble des systèmes étudiés, un lien direct a été établi entre la composition de l'alliage, la chimie des oxydes et l'efficacité antibactérienne. Le zinc et le nickel favorisent la formation d'oxydes stables et passivants, tandis que l'étain permet une croissance d'oxyde mieux contrôlée. Des traitements de surface tels que la gravure ou l'oxydation contrôlée restaurent les zones actives riches en cuivre. Les analyses mécanistiques ont confirmé que l'effet bactéricide repose principalement sur une destruction par contact, résultant de dommages ioniques et mécaniques, tandis que les effets de mouillage ne jouent qu'un rôle secondaire.

Ce travail établit ainsi un cadre global pour la conception rationnelle d'alliages de cuivre antibactériens. La technologie USP-DLIP permet un contrôle précis de la topographie et de la chimie de surface, ouvrant la voie à la fabrication de surfaces durables et auto-désinfectantes destinées à des applications dans le domaine de la santé, les infrastructures publiques et même dans des conditions spatiales.

## Lien vers la thèse complète:

### Liste des publications associées à la thèse:

- Ahmed, A. S.; Müller, D. W.; Bruyere, S.; Holtsch, A.; Müller, F.; Barrirero, J.; Brix, K.; Migot, S.; Kautenburger, R.; Jacobs, K.; Pierson, J.-F.; Mücklich, F. Surface Modification of Brass via Ultrashort Pulsed Direct Laser Interference Patterning and Its Effect on Bacteria-Substrate Interaction. *ACS Appl Mater Interfaces* **2023**, *15* (30), 36908–36921. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c04801>.
- Ahmed, A. S.; Müller, D. W.; Bruyère, S.; Holtsch, A.; Müller, F.; Brix, K.; Migot, S.; Kautenburger, R.; Jacobs, K.; Pierson, J. F.; Mücklich, F. Antibacterial Property Alterations Induced by Low Zinc Content in Laser-Structured Brass. *Appl Surf Sci* **2024**, *665*, 160338. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2024.160338>.
- Ahmed, A. S.; Sancio, D.; Müller, D. W.; Pierson, J. F.; Mücklich, F. Femtosecond-DLIP on Tin-Alloyed Bronze: Effect of Pulse Fluence on Surface Topography for Antibacterial Application. *Mater Today Adv* **2025**, *27*. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2025.100596>.
- Luo, J.; Ahmed, A.; Pierson, J. F.; Mücklich, F. Tailor the Antibacterial Efficiency of Copper Alloys by Oxidation: When to and When Not To. *J Mater Sci* **2022**, *57* (5), 3807–3821. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-06879-5>.
- A.S. Ahmed, S. Wältermann, P.M. Delfino, D.W. Müller, J. Audinot, J.-F. Pierson, F. Mücklich, 3D periodic microscale structures on binary copper-nickel alloys via fs-DLIP: impact on E. coli-substrate interaction. *Mater Des* *258*, 114545 **2025**. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.114545>.