

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique

UNIVERSITE SAAD DAHLAB-BLIDA



DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

THESE DE DOCTORAT

En Chimie Industrielle
Spécialité : **Génie des Procédés**

Thème

**ETUDE DE L'IMMOBILISATION D'UN AMMONIUM
QUATERNAIRE À LONGUES CHAINES ALIPHATIQUES
SUR UN NON-TISSE EN FIBRES DE POLYPROPYLENE :
EXTRACTION DE BIOMOLÉCULES**

Présentée par :

Naima HACHACHE

Soutenu devant le jury composé de

H. Boutoumi	Professeur	U. de Blida1	Président
R. Bellal	Professeur	U. de Blida1	Examineur
S. Chabira	Professeur	U. de Laghouat	Examineur
A. Hadj Hamou	Professeur	U. S.T.H.B	Examineur
Y. Bal	Professeur	U. de Blida 1	Directeur de thèse
F. Poncin-Epaillard	Directeur de recherche CNRS	U du Maine France	Co-directrice de thèse

Blida – Juillet 2023-

Résumé

Dans cette thèse nous visons à conférer des nouvelles propriétés de surface à un type de fourrure synthétique en polypropylène (aquatextile) afin de les prédisposer à l'extraction des biomolécules de nature organiques comme les antibiotiques. Notre démarche consiste, dans un premier temps, à traiter les fibres de polypropylène avec la technique de plasma froid (N_2 , N_2/H_2 , CO_2 et He). Les résultats obtenus ont montré une modification réelle de la surface du matériau suite à la création de nouvelles fonctions chimiques, selon le gaz plasmagène utilisé. Les mesures de l'énergie de surface (35.94 mJ/m^2 et $72-74 \text{ mJ/m}^2$ pour les fibres non traitées et traitées par plasma respectivement) et l'analyse par spectroscopie FTIR-ATR (apparition des pics caractéristiques de C=O, N-H, O-H) ont confirmé cette modification. L'imprégnation ultérieure de ces fibres par un ammonium quaternaire à longues chaînes aliphatiques (aliquat 336) a été conduite, par la suite, et quantifiée ($\approx 0.08 \text{ mmol/g}$ pour les fibres vierges et traitées par He et le traitement par plasma CO_2 , N_2 , , N_2/H_2 a nettement améliorer cette adsorption (0.75 , 0.6 , $0,6 \text{ mmol/g}$ respectivement). Cette adsorption s'est produite grâce aux interactions de l'ammonium quaternaire et la surface modifiée du polymère. L'étude thermodynamique de l'adsorption a montré que l'augmentation de la concentration initiale de l'aliquat 336 en solution favorise l'adsorption qui est meilleure à la température ambiante. L'utilisation des fibres traitées par plasma et par l'ammonium quaternaire pour l'extraction de la pénicilline G sodique (PNG), a montré une meilleure capacité de fixation pour les fibres traitées par plasma et ammonium quaternaire que pour les fibres vierges ou traitée seulement avec plasma ou l'ammonium quaternaire.

Mots clé : Aquatextile, Fibres, Polypropylène, Plasma froid, Adsorption, Pénicilline G sodique

Abstract

The overall objective of this thesis work is to impart new properties to a type of polypropylene synthetic fur (aquatextile). This approach aims to use the furs, which have found wide use in the field of wastewater treatment, for the extraction of organic biomolecules such as antibiotics. To achieve this goal, our approach consisted in the first instance, the processing of polypropylene fibers using the cold plasma technique (N_2 , N_2/H_2 , CO_2 , CF_4 and He). The obtained results a chemical modification of fiber's surface following the grafting of new chemical functions according to the plasma gas used. Measurements of contact energy (35.94 mJ/m^2 et $72-74 \text{ mJ/m}^2$ for non-treated and plasma treated fibers respectively) and analysis by FTIR ATR spectroscopy (apearance of C=O, N-H, O-H characteristic peaks) confirms this modification. The impregnation of these fibers in a quaternary ammonium solution (Aliquat 336) led to the adsorption of the latter ($\approx 0.08 \text{ mmol/g}$ for PP virgin and PP treated by He and the plasma treatment significantly improves the adsorption (0.75 , 0.6 , $0,6 \text{ mmol/g}$ respectively) due to the interaction between the quaternary ammonium and the surface of the modified polymer. Thermodynamic study of the adsorption showed that increasing the initial concentration of Aliquat 336 promotes adsorption, and that adsorption is better at room temperature. The use of plasma and the quaternary ammonium treated fibers for the extraction of penicillin G sodium (PNG), showed a best adsorption for the plasma and quaternary ammonium treated fibers than for virgin fibers or fibers treated only with plasma or quaternary ammonium .

Keywords: Aquatextil, Fibers, Polypropylene, Plasma, Adsorption, Penicillin G sodium

المخلص

الهدف العام لعمل هذه الأطروحة هو إضفاء خصائص جديدة على نوع من الفرو البولي بروبيلين الاصطناعي (Aquatextile). يهدف هذا النهج إلى استخدام هذا الفرو الذي وجد استخداما واسعا في مجال معالجة مياه الصرف الصحي لاستخراج الجزيئات الحيوية العضوية مثل المضادات الحيوية. لتحقيق هذا الهدف، كانت خطوتنا الأولى هي معالجة ألياف البولي بروبيلين باستخدام تقنية البلازما الباردة (N_2 و N_2 / H_2 و CO_2 و CF_4 و He). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها تغييرا كيميائيا في سطح الألياف بعد تركيب وظائف كيميائية جديدة وفقا لغاز البلازما المستخدم. و أكدت هذا التغيير قياسات الطاقة السطحية (35.94 ملجول/م² و $72-74$ ملجول/م² للألياف غير المعالجة و المعالجة بالبلازما على التوالي) وتحليل نتائج التحليل الطيفي FTIR-ATR (ظهور قمم مميزة ل: O-H ، C=O، N-H). أدى نقع هذه الألياف في محلول الأمونيوم الرباعي (Aliquat336) إلى امتزاز هذا الأخير (0.08 مليمول/ غرام للألياف الغير معالجة والمعالجة بHe و المعالجة بالبلازما CO_2 ، N_2 ، N_2/H_2 أدى إلى تحسن كبير في هذا الامتزاز (0.6 ، 0.6 ، 0.75 مليمول/غرام على التوالي) من خلال تفاعلات الأمونيوم الرباعي و سطح البوليمير المعدل. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية للامتزاز أن زيادة التركيز الأولي للأليكووات 336 يعزز الامتزاز، و أن الامتزاز أفضل في درجة حرارة الغرفة. أظهر استخدام الألياف المعالجة بالبلازما و بالأمونيوم الرباعي لاستخراج بنسيلين الصوديوم (PNG) امتزاز أفضل للألياف المعالجة بالبلازما و بالأمونيوم الرباعي مقارنة بالألياف غير المعالجة أو المعالجة فقط بالبلازما أو الامونيوم الرباعي.

الكلمات الرئيسية: اكواتكستيل ، ألياف ، بولي بروبيلين ، بلازما ، امتزاز ، بنسيلين الصوديوم جي

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je tiens à remercier Allah de m'avoir donné la force et le courage de persévérer ce projet de recherche.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse Pr BAL Youcef qui a dirigé ces travaux. Un immense merci pour m'avoir permis de rejoindre votre équipe.

Merci de m'avoir toujours témoigné une pleine confiance et de m'avoir laissé une grande liberté dans ces travaux tout en ayant toujours été présent quand j'avais besoin d'un soutien ou d'un conseil. Vous êtes un pilier dans la recherche scientifique, et travailler à votre côté fut pour moi une énorme chance, un plaisir et une fierté. Merci pour votre droiture et votre honnêteté scientifique, Merci enfin d'avoir relu minutieusement mon manuscrit ainsi que pour la bienveillance dont vous avez fait preuve.

Je rends hommage à mon ex directeur de thèse Pr. BAL KHIEREDDINE. J'eus le plaisir et l'honneur d'avoir monsieur Bal comme enseignant pendant mon cursus ainsi autant que directeur de thèse mais Allah ta choisis d'être dans l'autre monde. C'est vrai vous nous avez quitter mais on vous a jamais oublier.

Mes remerciements vont pour Mme Fabienne Poncin-Epaillard et Mme Dominique DEBARNOT qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire (IMMM à l'université du Maine). Un immense merci pour m'avoir permis de rejoindre votre équipe. Pour moi la période de ma bourse au sein de votre laboratoire, reste inoubliable et remarquable pendant toute ma vie.

Un grand merci à Mr président de jury , Pr Boutoumi Houssin d'avoir accepté de juger cette thèse.

Je remercie respectueusement tous les membres de mon jury, Pr Bellal Rachid, Pr Chabira Salem, Pr Hadj Hamou Assia Sihem , d'avoir accepté de juger ce travail.

Sans oublier mes collègues et amies de m'avoir soutenue et aidée tout au long de cette thèse

(Dr CHAHINE Claudine, Pr GHERNAOUEZ Badiiaa, Dr HAMMANI Salim, Dr MAACHOU Hamida , Dr ZOUAMBIA Karima) je vous dit MERCI.

Mes derniers remerciements (et pas des plus moindres !) sont destinés à ma famille sans qui je n'aurais pu faire ce long chemin à : ma chère YEMMA et mon défunt BABA allah yerhmek (je n'oublierai jamais que tu été le premier qui m'a appeler (DOCTORA), et bien sur mon ange Anes Malek, tu es mon espoir dans cette vie. A toute la famille HACHACHE.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGE
Résumé	
Remerciements	
Table des matières	
Liste des Abréviations	
Liste des figures	
Liste des graphiques	
Liste des tableaux	
Introduction Générale.....	10
1. Etude bibliographique.....	13
1.1. Aquatextile, description et connaissance du matériau.....	13
1.1.1. Procédés de fabrication des Aquatextiles.....	14
1.1.2. Utilisation des fourrures synthétiques.....	15
1.1.3. Traitement des eaux usées et filtration par l'Aquatextiles	15
1.1.4. Modes d'application des Aquafourrures.....	17
1.1.5. Caractéristiques morphologiques des fibres composant l'Aquatextile.....	20
1.1.6. Nature du polymère	24
1.2. Plasma.....	28
1.2.1. Définition de plasma	28
1.2.2. Classification des plasmas	29
1.2.3. Définition du plasma froid	32
1.3. Ammoniums quaternaires (QUATS)	41
1.3.1. Définition des QUATS	40
1.3.2. Classification des QUATS	42
2. Matériaux et techniques expérimentales.....	45
2.1. Traitement des fibres d'aquatextile en polypropylène (FPP) par plasma RF.....	46

2.1.1 Fibres d'Aquatextile en polypropylène (FPP)	46
2.1.2. Procédure du traitement par plasma	47
2.1.3 Caractérisation des fibres d'aquatextiles et les plaques en Polypropylène.....	50
2.2. Adsorption de l'ammonium quaternaire (aliquat336) sur les fibres de d'aquatextile en polypropylène FPP.....	62
2.3. Extraction de la pénicilline G sodique	65
3. Résultats et discussions.....	65
3.1 Modification du polypropylène par plasma N ₂ , N ₂ /H ₂ et CO ₂	65
3.1.1. Effet des paramètres de décharge sur l'évolution du caractère hydrophobe des supports de polypropylène après traitement	65
3.1.2. Caractérisation des fibres de polypropylène.....	74
3.1.3. Analyse par MEB.....	75
3.1.4 Caractérisation par FTIR-ATR.....	79
3.1.5. Détermination de la surface spécifique des fibres	79
3.2. Adsorption de l'aliquat sur les fibres de PP.....	81
3.2.1. Cinétique d'adsorption.....	82
3.2.2. Étude thermodynamique.....	84
3.2.3 Effet de gaz d'hydrogène.....	85
3.2.4 Étude de Vieillessement	88
3.3. Extraction de PNE G par les fibres de polypropylène.....	90
3.3.1. Cinétique d'adsorption.....	90
3.3.2. Effet de la concentration de PNG sur l'extraction	92
3.3.3 Effet de la température.....	93
3.3.4. Effet du pH de la solution de PNG	94
CONCLUSION GENERALE	104
Références bibliographiques.....	105
ANNEXES	108

LISTE DES ABRÉVIATIONS

pH Potentiel d'hydrogène

PP	Polypropylène
PE	Polyéthylène
PNG	Pénicilline G sodique
FPNT	Fibre de polypropylène non traitée
FPPT	Fibre de polypropylène traitée
N ₂	Azote
H ₂	Dihydrogène
CO ₂	Dioxyde de carbone
CF ₄	Tétrafluorométhane
He	Helium
pH	Potentiel d'hydrogène
CV	Crystal violet
TOMA-Cl	Chlorure de trioctylméthylammonium
QUATS et	Ammoniums quaternaires
QACS	
BACs	Benzyl-ammonium quaternaire
DDACs	Chlorure de didecyldiméthylammonium
ATMACs	triméthyle alkyle ammonium
RF	Radiofréquence
T	Température
t	Temps
V	Volume
m _s	Masse du solide ou substrat
C _i	Concentration initiale
C _f	Concentration finale
P	Puissance
PE-CVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
APP	Plasma à pression atmosphérique
FTIR-ATR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ATR	Réflectance totale atténuée
MEB	Microscope électronique à balayage
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X
AFM	Microscopie à force atomique
UV	Ultraviolet
sccm	Standard cm ³ .min ⁻¹

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Alimentation en fibre et formation de la maille par tricotage.....	14
Figure 1.2 : Vue en coupe d'un Aquatextile de type fourrure.....	15
Figure. 1.3 Transfert du processus d'auto-épuration	16
Figure 1.4 : Schéma général caractérisant un médium filtrant type Fourrure....	18
Figure I.5 : Assemblage de la fourrure en panneaux de grilles.....	19
Figure I.6 : Assemblage de la fourrure en forme de cylindres.....	19

Figure I.7 : Filtre composite contenant des flocons de fourrures.....	20
Figure 1.8 : Certaines sections transversales de trous de filature	21
Figure I.9 : Différentes sections transversales des fibres synthétiques	22
Figure 1.10: Évolution de la biomasse sur un support rugueux,	22
Figure 1.11 : Le mécanisme antibactérien de mouillabilité.....	23
Figure 1.12 : Structure générale du polypropylène.....	24
Figure 1.13 : formes de polypropylène.....	25
Figure 1.14 : Mécanisme de polymérisation de PP.....	25
Figure 1.15 : Zones cristallines et amorphes dans le polypropylène.....	26
Figure 1.16. Schéma des différentes espèces existant dans un plasma.	28
Figure 1.17 : Différents type de décharge plasma.....	29
Figure 1.18 : interaction plasma - substrat.....	34
Figure 1.19 : Le schéma du nettoyage au plasma (a), de la gravure au plasma (b), de l'activation du plasma (c) et du revêtement plasma (d).....	35
Figure 1.20: schéma de structure de dégradation et réticulation originales des polymères.....	38
Figure 1.21 : structure générale des (a) QACs et (b) BACs,DDACs et ATMACs.....	39
Figure 1.22: Les différents types de tensioactifs.....	40
Figure 1.23	41
Figure 2.1. Objectif expérimental.....	46
Figure 2.2: Vue macroscopique de l'Aquatextile.....	47
Figure 2.3: Réacteur plasma.....	47
Figure 2.4 : Schéma de fonctionnement du réacteur à plasma froid.....	48
Figure 2.5. Angle de contact de l'eau et mouillabilité.....	51
Figure 2.6. Angle de contact d'une surface solide.....	52
Figure 2.7 : description d'un goniomètre.....	56
Figure 2.8. Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission et réflexion.....	58
Figure 2.9 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.....	59
Figure 2.10 : Structure chimique du Crystal violet.....	61

Figure 2.11 : Structure chimique de l'aliquat 336.....	62
Figure 2.12: Pénicilline G sodium.....	64
Figure 3.1 : Diagramme des interactions possible entre plasma N ₂ et surface de polypropylène.....	67
Figure 3.2 : Vues microscopiques des fibres de polypropylène traité par plasma.....	75
Figure 3.3 : Vues microscopiques des fibres de polypropylène traité par Laser	77
Figure 3.4 : montre les spectres FTIR -ATR du fibre PP non traité.....	78
Figure 3.5: Adsorption des surfactants sur les surfaces non- polaires.....	83
Figure 3.6 : Adsorption des surfactants sur les surfaces polaires.....	84

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Propriétés des fibres de polypropylène.....	26
Tableau 1.2 : les différents types de tensioactifs.....	42
Tableau 1.3 : Exemples d'applications des ammoniums quaternaires	44
Tableau 3.1 : Energie de surface du polypropylène vierge et traité par plasma	73
Tableau 3.2 : Valeurs calculées de la surface spécifique des différents type de PP	81

LISTE DES GRAPHIQUES

Graphique 3.1 : Effet de puissance sur l'angle de contact du PP.....	65
Graphique 3.2 : Effet du débit de gaz sur l'angle contact.....	67
Graphique 3.3 : Effet du temps de la décharge sur l'angle contact.....	68
Graphique 3.4 : Effet du pourcentage du H ₂ dans le plasma N ₂	69
Graphique 3.5 : Hystérésis du polypropylène.....	70
Graphique 3.6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du CV PP	78

Graphique 3.1 : Effet de puissance sur l'angle de contact du PP.....	65
Graphique 3.2 : Effet du débit de gaz sur l'angle contact.....	67
Graphique 3.7 : Cinétique d'adsorption de l'aliquat sur les fibres PP.....	80
Graphique 3.8: Effet de la concentration sur l'adsorption.....	83
Graphique 3.9 : Effet de la température sur l'adsorption.....	83
Graphique 3.10 : Adsorption du TOMA-Cl sur les FPPNT.....	84
Graphique 3.11 : Adsorption du l'aliquat 336 sur les fibres PP - CF ₄	85
Graphique 3.12 : Adsorption du TOMA-Cl sur les fibres PP-He.....	85
Graphique 3.13 Variation de la durée de stockage du polypropylène traité par les différents plasmas sur ses propriétés hydrophiles	87
Graphique 3.14 Effet du vieillissement sur l'adsorption du TOMA-Cl sur PP traité par plasmas.....	87
Graphique 3.15: Cinétique d'adsorption de PNG sur PP	89
Graphique 3.16 Effet de la concentration initiale de PNG.....	90
Graphique 3.17: Effet de la température sur l'extraction du PNG.....	91
Graphique 3.18: Effet du pH sur l'extraction du PNG par les fibres de PP.....	92

INTRODUCTION GÉNÉRALE

D'origine naturelle ou synthétique, les fibres sont des matériaux extraordinaires qui peuvent avoir des propriétés remarquables. Elles doivent ces propriétés à l'organisation de leurs microstructures, jusqu'au niveau moléculaire, à leur morphologie ainsi qu'à leur flexibilité [1]. Des systèmes fibreux complexes, comme les fourrures, peuvent aussi être confectionnés aujourd'hui d'une manière peu coûteuse à partir de fibres synthétiques aux propriétés textiles authentiques. Les polyoléfines comme le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP) sont des matériaux polymériques actuellement très utilisés dans ce domaine.

En plus de l'habillement et l'ameublement, les systèmes fibreux synthétiques, structurés ou non, sont également utilisés dans des secteurs plus techniques comme le génie civil ou l'environnement comme pour le renforcement des sols ou le traitement des eaux. Citons ici comme exemple les géotextiles les aquatextiles. Ces matériaux fibreux synthétiques possèdent une consistance leur permettant d'avoir une surface spécifique et une porosité relativement élevées; propriétés mises à bénéfice dans de nombreuses applications [2].

Le choix du polypropylène (PP) en tant que matériau synthétique se justifie ici par ses excellentes propriétés mécaniques, ex. légèreté, sa durabilité et son faible coût ainsi que la possibilité de son recyclage. Cependant, malgré ses caractéristiques exceptionnelles, le PP reste souvent inadapté dans certaines applications courantes comme dans la fabrication des peintures, les produits de revêtement, le collage ou la métallisation en raison de ses faibles énergies de surface inhérentes [3].

L'amélioration des propriétés de la surface du polypropylène à l'état fibreux ou tout autre est recommandée pour envisager des applications nouvelles dans des domaines variés. C'est l'augmentation de son hydrophilie qui est dans la plupart des cas recherchée [4, 5] car, à l'origine, ce polymère est hautement hydrophobe.

Les traitements par plasmas sont considérés actuellement comme des voies respectueuses de l'environnement et intéressants pour la modification des propriétés de surface de ce polymère [6] par rapport à une activation chimique traditionnelle qui est polluante et très coûteuse. En effet, l'avantage de ces traitements réside dans le fait que la modification chimique au plasma ne concerne que les couches moléculaires supérieures de la surface du matériau dont les propriétés majeures ne se trouvent pas affectées ou altérées [7, 8].

Notre thèse s'inscrit dans ce contexte. En effet, les traitements d'un aquatextile en fibres de PP sont envisagés et étudiés, premièrement par plasmas froids et, ensuite, par immobilisation d'un ammonium quaternaire à longues chaînes aliphatiques. Ces traitements visent dans un premier lieu la modification des propriétés de surface des fibres qui présentent une certaine inertie chimique et ensuite permettre au matériau fibreux d'acquérir des aptitudes nouvelles dans l'extraction et/ou la séparation d'espèces bioactives. Il s'agit là d'un antibiotique, la pénicilline G sodique.

Le choix porté sur cet antibiotique résulte du fait qu'il est considéré comme l'un des contaminants d'origine pharmaceutique les plus émergents [9] même à des faibles concentrations, sans oublier, son activité reconnue et son large spectre d'utilisation.

Cette thèse est structurée en trois chapitres principaux :

Une étude bibliographique est présentée dans le premier chapitre en vue de positionner notre travail vis-à-vis de l'état de l'art de la recherche dans cette thématique. On décrit ici les aquatextiles, leur fabrication et leurs applications, en insistant sur le polypropylène en tant que polymère de base utilisé dans la fabrication de ces matériaux. Le plasma froid comme méthode moderne de modification de surface des polymères est également décrit amplement dans cette partie, en citant particulièrement les différents types d'interaction plasma-polymère. Un aperçu succinct est donné à la fin sur les ammoniums quaternaires, leurs propriétés et leur comportement vis-à-vis des surfaces solides.

Le deuxième chapitre comporte l'ensemble des techniques et protocoles expérimentaux utilisés pour la réalisation de cette thèse.

Les résultats obtenus sur la modification des aquatextiles par plasmas froids et par immobilisation de l'Aliquat 336 et/ou du TOMA-Cl (chlorure du trioctylméthyle ammonium) qui sont des ammoniums quaternaires à longues chaînes aliphatiques, sont présentés et discutés dans le troisième chapitre.

Notre travail se termine par une conclusion générale et des perspectives qui sont suggérées pour améliorer les traitements et comprendre mieux les phénomènes liés à ses traitements et à l'extraction de l'antibiotique.

1.ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1.Aquatextile, description et connaissance du matériau.

La séparation liquide-particules solides dans les opérations de traitements des eaux en général et de l'eau potable en particulier implique l'utilisation d'un large éventail de techniques comme la sédimentation, la floculation ou la filtration. Les principaux objectifs de cette séparation se concentrent notamment dans l'amélioration de l'aspect et de l'esthétique de ces eaux en éliminant leurs charges solides et la prévention des maladies d'origine hydrique dues à la présence d'agents parasites et de différents micro-organismes pathogènes.

Le défi fréquent lié à l'efficacité de ce traitement étant de concevoir, évidemment, des procédés innovants et rentables. En effet, les médias filtrants manufacturés offrent actuellement la possibilité d'utiliser des matériaux autres que le sable pour les pratiques traditionnelles de séparation par filtration. Les fibres textiles, en particulier les géotextiles, apparaissent maintenant comme des médias filtrants prometteurs en raison de la variété des fibres qui peuvent être utilisées et des constructions fabriquées, disponibles commercialement. Lorsque ils sont utilisés dans les applications de traitement de l'eau, ces matériaux textiles sont communément appelés *Aquatextiles* [10].

Les Aquatextiles sont des fausses fourrures synthétiques et des textiles étoffes constitués de longs poils plus ou moins frisés, greffés à des nappes tricotées, tissés ou non tissés. Leurs structures permettent de confirmer leurs performances dans les traitements des eaux domestiques usées peu chargée. Ces produits synthétiques présentent une similitude avec les produits naturels en termes de propriétés thermiques et mécaniques. En outre, leur coût relativement faible et leur apparence réaliste ont permis une évolution substantielle avec de nouveaux champs d'application [2].

En effet, en plus des secteurs d'habillement et d'ameublement, les fourrures synthétiques ouvraient la voie à des usages beaucoup plus techniques qui seront décrits dans cette partie de notre étude.

1.1.1. Procédés de fabrication des Aquatextiles

Actuellement, et après l'automatisation des tricotages aux aiguilles ou l'enchevêtrement de fils en une série de boucles est la principale méthode pour la fabrication d'une nappe textile.

Dans la fabrication de l'*Aquatextile*, une adaptation du métier à tricoter circulaire est utilisée. La machine est alimentée en fil de polypropylène préalablement bouclé et cardé, puis tricoté sous forme de nappes continues. Dans le processus de tricotage, les fils sont reliés aux mailles du tricot à l'aide d'une aiguille qui dépasse d'un fil tissé, formant ainsi des fourrures, comme le montre les figures 1.1 et 1.2.

Pour finir, les fibres non correctement fixées au soubassement sont éliminées et pour avoir un *Aquatextile* rasé, un grattage des fibres est effectué et la longueur de poils varie généralement de 10^{-3} à 0,06 m. La densité moyenne de l'*Aquatextile* résultant en fibres est alors de l'ordre de 8.10^4 fibres/cm²[2, 11, 12].

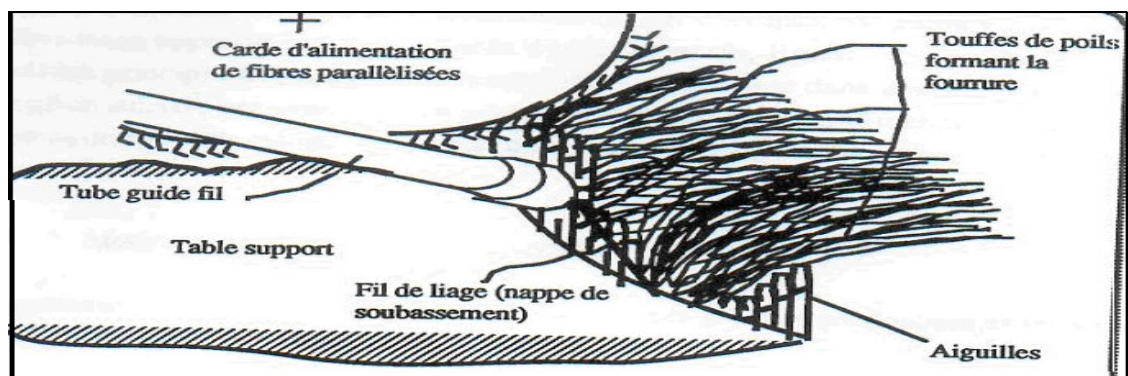


Figure 1.1 : Alimentation en fibre et formation de la maille par tricotage [2]

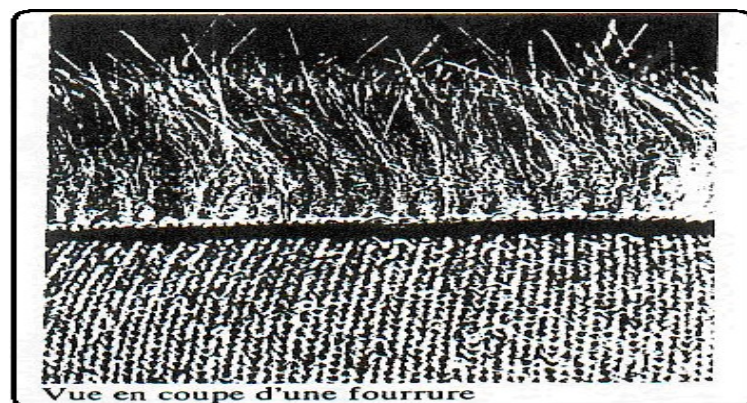


Figure 1.2 : Vue en coupe d'un Aquatextile de type fourrure [2]

1.1.2. Utilisation des fourrures synthétiques

1.1.2.1. Domaines traditionnels : les fourrures synthétiques sont bien utilisées dans certaines applications dites traditionnelles comme dans l'habillement (manteaux), l'ameublement (tapis) et dans la fabrication d'articles de loisirs (jouet en peluches).

1.1.2.2. Domaines nouveaux : grâce à leurs contextures très poreuses et à leur mode de filage, les *aquatextiles* ont trouvés des domaines d'utilisations technologiques nouveaux et très avancés, comme l'immobilisation des bactéries pour des applications, par exemple, biotechnologiques ou autres [2, 11] :

- Épuration des eaux résiduaires peu chargées.
- Production d'eau potable.
- Traitement des jus organiques de différente nature.
- Séparation de fluides polyphasiques

1.1.3. Traitement des eaux usées et filtration par l'Aquatextiles :

Depuis de nombreuses années, la protection des ressources en eau est devenue une nécessité. En effet, avec l'exposition quotidienne à diverses sources de pollution, la protection de l'eau est devenue un sujet incontournable. Depuis longtemps les eaux usées sont rejetées directement dans des récipients naturels comme les fleuves, les rivières, les lacs ou les mers, en espérant que leur capacité d'auto-épuration prendrait soin de nos déchets. Malheureusement, ce vœu ne s'est pas concrétisé du fait de l'importance de la pollution organique et inorganique déversée quotidiennement dans ces récipients naturels. Par conséquent, un traitement préalable de l'eau est souvent indiqué avant tout rejet des eaux usées.

L'un des types de traitement les plus courants est un traitement biologique qui imite plus ou moins certains de ceux que l'on trouve naturellement dans les récepteurs auto-filtrants. Ces procédés peuvent être réalisés par des micro-organismes se trouvant en suspension ou immobilisés sur des supports appropriés, ceci conduit à deux grandes familles de procédés de traitement des eaux usées (Figure. 1.3): (a) les procédés à film fixe, discutés ici et représentés par le filtre percolateur, et (b) les processus de croissance en suspension, tels que les boues activées [13].

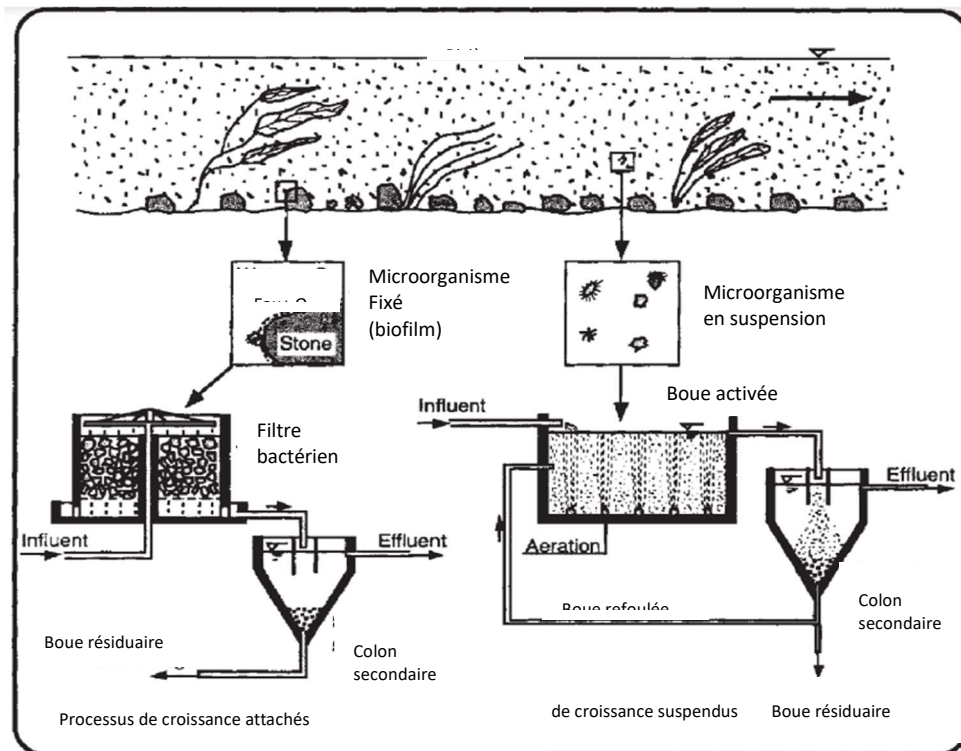


Figure. 1.3 Transfert du processus d'auto-épuration et des organismes d'une Rivière à une voie biologique station d'épuration des eaux usées [13].

D'autre part, de sérieux problèmes opérationnels tel que le colmatage des supports de filtration peuvent apparaitre progressivement pendant les traitements des effluents chargés en utilisant les méthodes traditionnelles bien que des installations de traitement puissantes peuvent être construites. En effet, la structure non consolidée des blocs de matériaux grenus engendre souvent des exigences spéciales pour leur mise en œuvre et dans pareilles circonstances, des problèmes financiers peuvent surgir rapidement[2, 10].

Les nouvelles méthodes faisant appel aux fourrures synthétiques peuvent être des solutions alternatives viables ici dans la filtration épuratrice des eaux de différentes natures.

BAL.K a écrit «*Les Aquatextiles à fourrures synthétiques se présentent le plus souvent comme des étoffes textiles constituées de longs poils plus ou moins frisés, Ils sont conçus spécifiquement pour fixer la biomasse épuratoire sur sa matrice synthétique, leurs structure permet de répondre à certaines attentes du traitement envisagé qui sont à*

la fois un bon répondeur hydraulique doublé d'une activité épuratrice non négligeable» [2].

Les acquis dus à l'usage de ce matériau concernent aussi certaines propriétés se résumant comme suit :

- A cause de leur densité est inférieure à celle de l'eau, une structure tridimensionnelle lâche dans l'eau et ce qui donne une importante surface de contact pour les micro-organismes épurateurs.
- La nappe de soubassement à la capacité de s'enrouler sur elle-même à cause de leur hétérogénéité transversale, ce qui donne des applications nouvelles tel que la filtration radiale de ces filtres
- Importance du pouvoir de rétention qui est dû à la structure enchevêtrée des poils frisés longues.
- L'amélioration de la cohésion qui est due à la longueur des poils frisés d'une structure enchevêtrée ayant un pouvoir de rétention élevé [2].
- Transport facile.

Les fonctions des Aquafourrures en relation avec leurs propriétés les plus importantes sont résumées dans la figure 1.4:

1.1.4. Modes d'application des Aquafourrures

Vu leurs structures fibreuses, les Aquafourrures peuvent être utilisées dans diverses géométries et formes qu'on décrit succinctement ci-après :

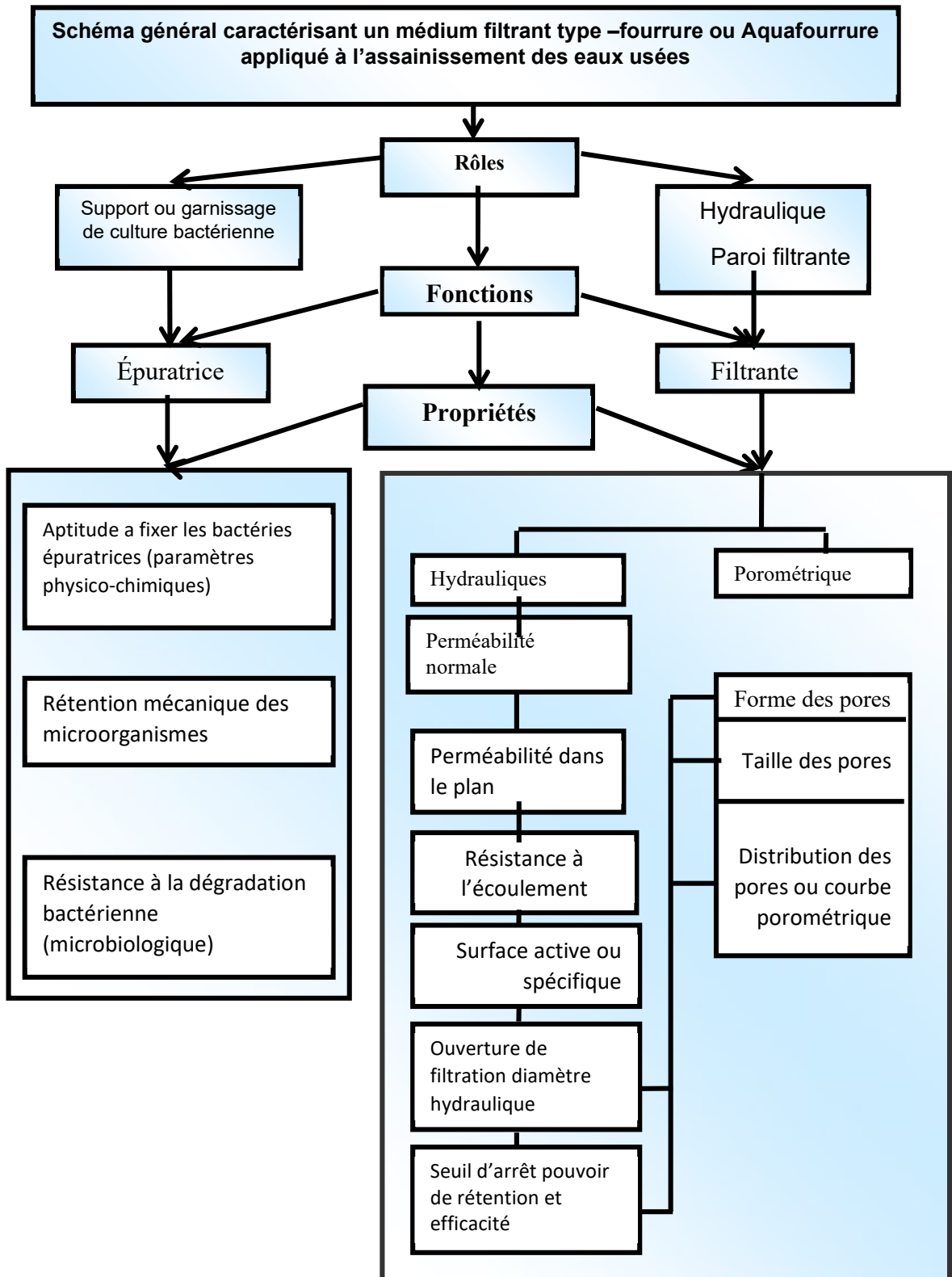


Figure 1.4 : Schéma général caractérisant un médium filtrant type Fourrure ou aquafourrure appliqué à l'assainissement des Eaux usées [2].

1.1.4.1. Structures en grilles :

Dans cette configuration simple et très pratique, des éléments de fourrure sont tendus et assemblés par couture sur un cadre métallique comme il est montré dans la figure 1.5. En pratique, plusieurs grilles sont montées en parallèle de façon à produire une surface spécifique très élevée [14]

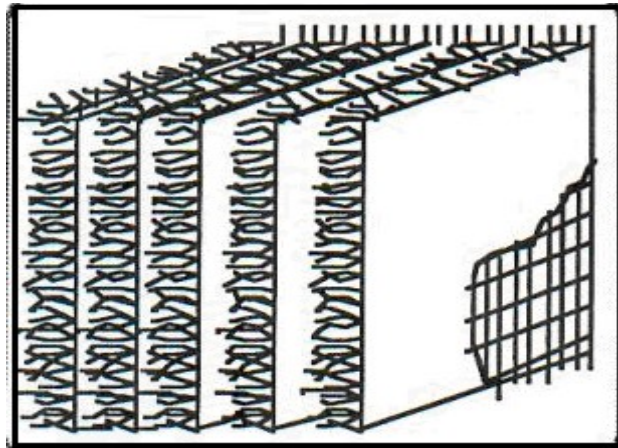


Figure I.5 : Assemblage de la fourrure en panneaux de grilles [2].

1.1.4.2. Structures en cylindres

Dans Cette forme l'aquatextile est sous tendu sur un tambour en mouvement rotatif. Le système obtenu est très perméable [2]. (Voir figure I.6)

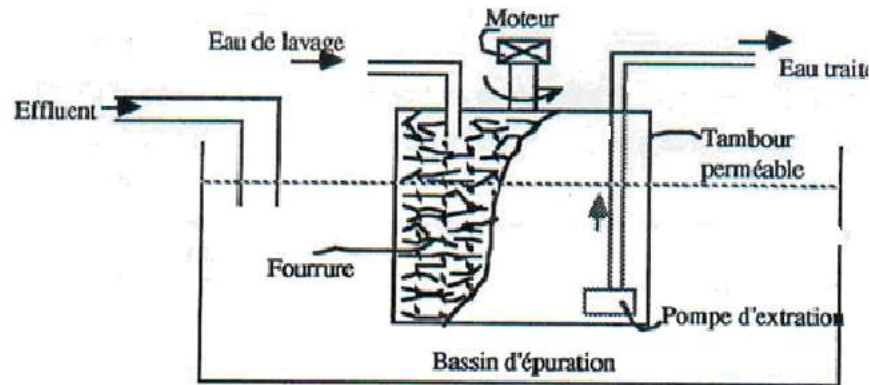


Figure I.6 : Assemblage de la fourrure en forme de cylindres [2].

1.1.4.3. Structures en pompons

A partir d'une fourrure composée elle-même de colonnes de fourrures reliées entre elles par des filaments très résistants, des découpes variées permettent d'obtenir une texture composée de séries de pompons qui peuvent s'adapter à toutes formes de milieux filtrants, [2]

1.1.4.4. Structures en flocons

Comme nous montre la figure I.7 les aquatextiles sont utilisées sous forme de nodules de fibres courtes et ultracourtes, cette forme est applicable surtout en agriculture parce qu'elle augmente l'aération des cultures, humidification du système sol-culture et le drainage des eaux excédantes

Et dans le cas où cette forme est utilisée comme filtre, il faut maintenir les flocons de fibres entre deux supports rigides comme nous montre la figure I.7.

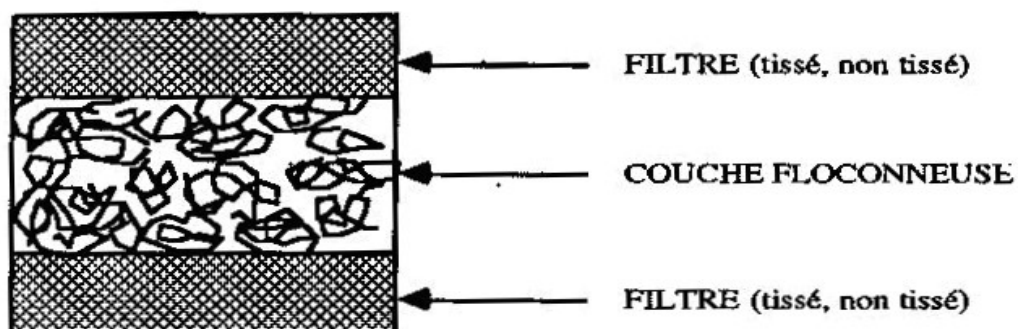


Figure I.7 : Filtre composite contenant des flocons de fourrure [2].

En outre, les caractéristiques globales de l'Aquafourrure découlent naturellement des caractéristiques propres des fibres qui le composent. Certaines de ces propriétés de première envergure se trouvent être la forme, la finesse et la texturation de la fibre ainsi que les propriétés de surface du matériau utilisé dans la fabrication de cette fibre. Dans ce qui suit, quelques-uns de ces aspects sont présentés.

1.1.5. Caractéristiques morphologiques des fibres composant l'Aquatextile

L'aspect morphologique de la fibre des *aquatextiles* présentent une importance primordiale, surtout après que les intérêts sur ce matériau s'orientent actuellement plus vers des applications environnementales et biotechnologiques

- Section des fibres :

Les fibres d'origine synthétique utilisées dans la fabrication des Aquafourrures, (surtout en polypropylène) peuvent avoir des sections de formes variables. Certaines de ces formes les plus courantes sont illustrées dans les figures 1.8 et 1.9, d'après ces figures, on note la présence de forme simple circulaire, cependant, des formes de contexture plus complexe peuvent aussi exister. Ces dernières offrent souvent des propriétés de rétention et d'adhésion bactériennes beaucoup plus intéressantes.

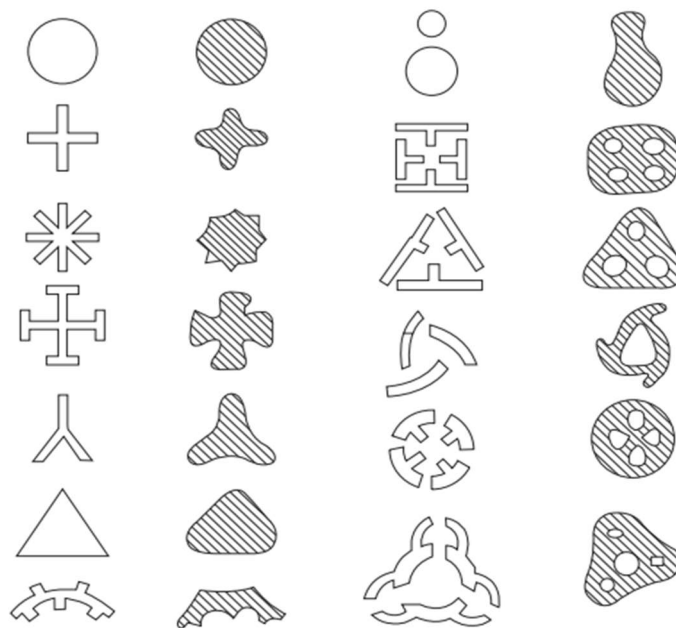


Figure 1.8 : Certaines sections transversales de trous de filature et section transversale de filament correspondante [15].

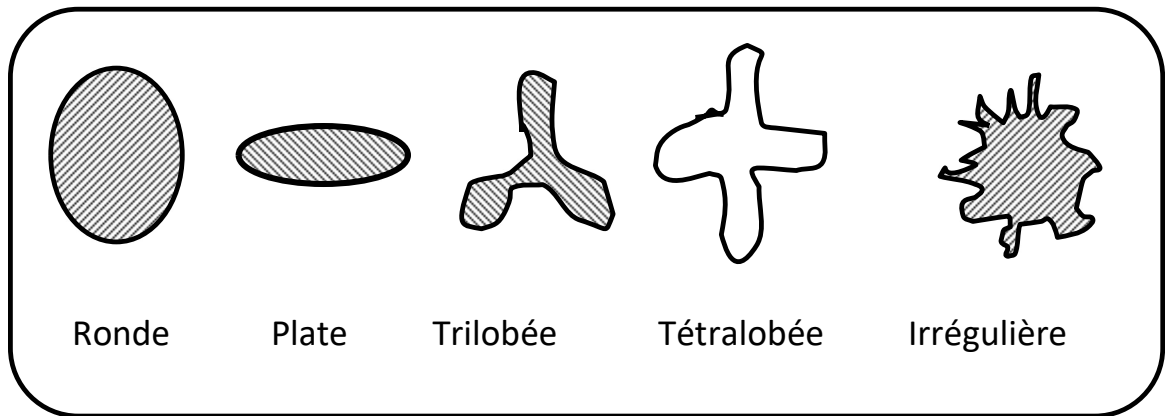


Figure I.9 : Différentes sections transversales des fibres synthétiques utilisées dans la fabrication d'un Aquatextile [2].

En effet, ce sont les formes trilobées, tétralobées et irrégulières de la section des fibres qui donnent une surface spécifique volumique la plus élevée. Il est évident que cette grande surface spécifique est beaucoup plus favorable à une rétention meilleure des faunes bactériennes susceptibles d'être utilisée dans l'épuration et la dépollution des eaux usées ou impropres à la consommation. Un tel argument peut être vérifié par des études qui ont été faites sur le mode d'accroissement de la biomasse microbienne sur une fibre présentant une surface spécifique convenable [2], comme il est illustré dans la figure 1.10.

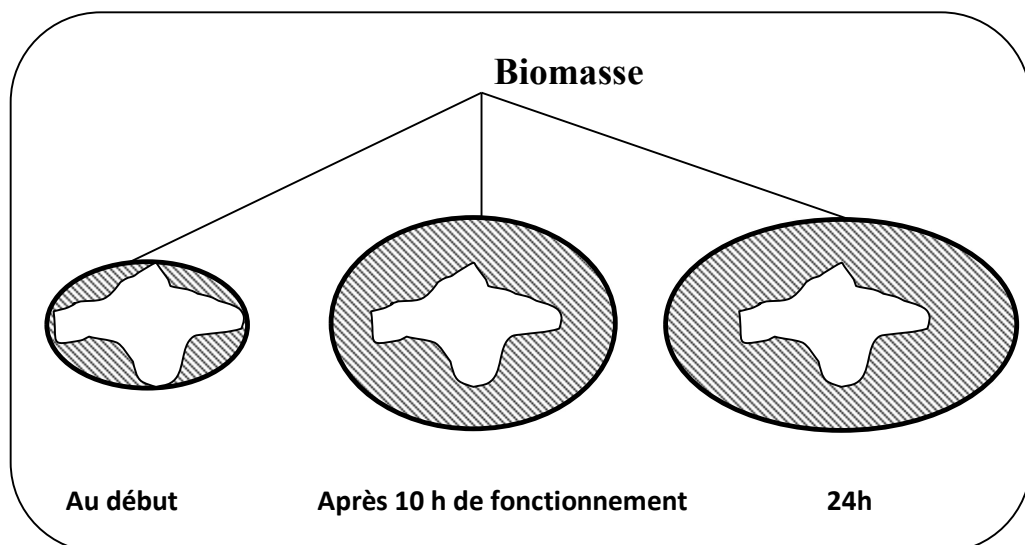


Figure 1.10: Évolution de la biomasse sur un support rugueux [13].

D'une manière générale, il apparaît que l'effet de mouillabilité sur l'adhérence bactérienne est séparé en deux parties : surfaces hydrophiles et hydrophobes, surfaces superhydrophiles et superhydrophobes [16]. Des rapports sur les surfaces hydrophiles et hydrophobes ont démontrés que les bactéries préféraient se fixer à la surface avec une hydrophobicité plus élevée, [17-24]. Cette tendance est largement attribuée à la force d'adhérence plus élevée entre les bactéries et la surface hydrophobe. Lorsque les bactéries s'approchent d'une surface, l'hydrophobicité de surface pourrait réduire la vitesse des bactéries par des collisions pour favoriser l'atterrissage et l'adhésion des bactéries [25]. Au stade d'adhésion réversible, d'après Beaussart, A. et al *Lactobacillus plantarum* a interagi avec la surface hydrophobe terminée par l'alkyle plus rapidement et plus fermement que la surface hydrophile terminée par hydroxyle [26] (Figure 1.11)

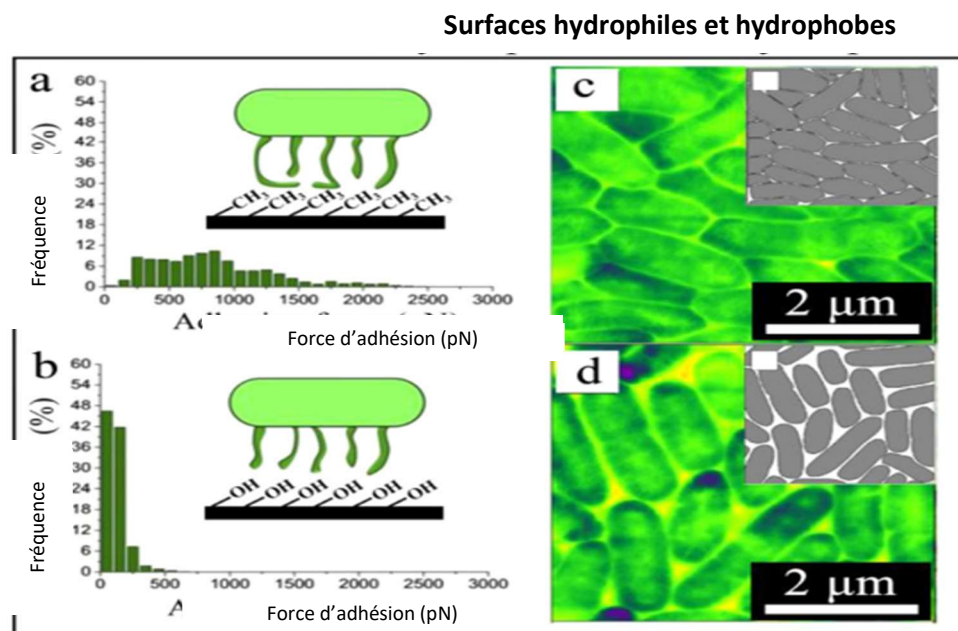


Figure 1.11 : Le mécanisme antibactérien de mouillabilité. Histogramme de Force d'adhérence obtenu à partir de SCFS de *Lactobacillus plantarum* sur (a) monocouche hydrophobe à terminaison méthyle et b) monocouche hydrophile à terminaison hydroxyle. Images topographiques AFM de *P. aeruginosa* sur (c) hydrophobe hautement ordonné pyrolytique graphite (HOPG) et d) mica hydrophile. Les illustrations sont les contours bactériens [26].

1.1.6. Nature du polymère :

Les aquatextiles sont fabriqués à partir de matériaux polymères synthétiques. On retrouve ici principalement et par ordre d'importance, le polypropylène, le polyéthylène, le polyester et le polyamide [2].

Dans cette étude les fibres d'*aquatextile* utilisées sont à base de polypropylène (PP). Quelques-unes des propriétés remarquables de ce polymère sont présentées et discutées dans ce qui suit :

1.1.7. Polypropylène

Le polypropylène ou PP est une polyoléfine obtenue par polymérisation du propylène (conduisant à l'homopolymère) ou par copolymérisation du propylène avec de l'éthylène (conduisant au copolymère). Il présente une similitude au polyéthylène, sauf que sur un carbone sur deux de la chaîne principale il y a un groupe méthyle attaché comme le montre la figure 1.12. [27-33].

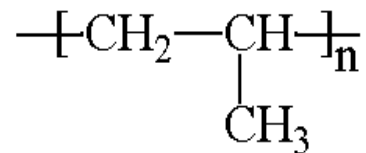


Figure 1.12 : Structure générale du polypropylène.
avec n généralement compris entre 5 000 et 10 000.

Selon la position du groupe méthyle (CH₃) dans la chaîne polymérisée il en résulte des variétés stéréochimiques distinctes : dans la forme isotactique (figure 1.13. a), l'ensemble des fragments méthyle se trouvent du même côté du plan formé par la chaîne carbonée, [33-35] et dans un espace tridimensionnel, cette conformation s'apparente à une hélice, [35, 36]. Par ailleurs, dans la structure syndiotactique (figure 1.13. b), les groupements méthyle sont alternés par rapport au plan formé par la chaîne carbonée alors que dans la forme atactique du polymère (figure 1.13. c) la position des chaînes méthyle est aléatoire par rapport à ce plan. Et d'une manière générale, l'orientation spatiale du polypropylène en forme isotactique et syndiotactique confère au matériau une résistance à la rupture bien plus importante (400 Mpa) que le polymère non orienté (50MPa), [33, 37, 38].

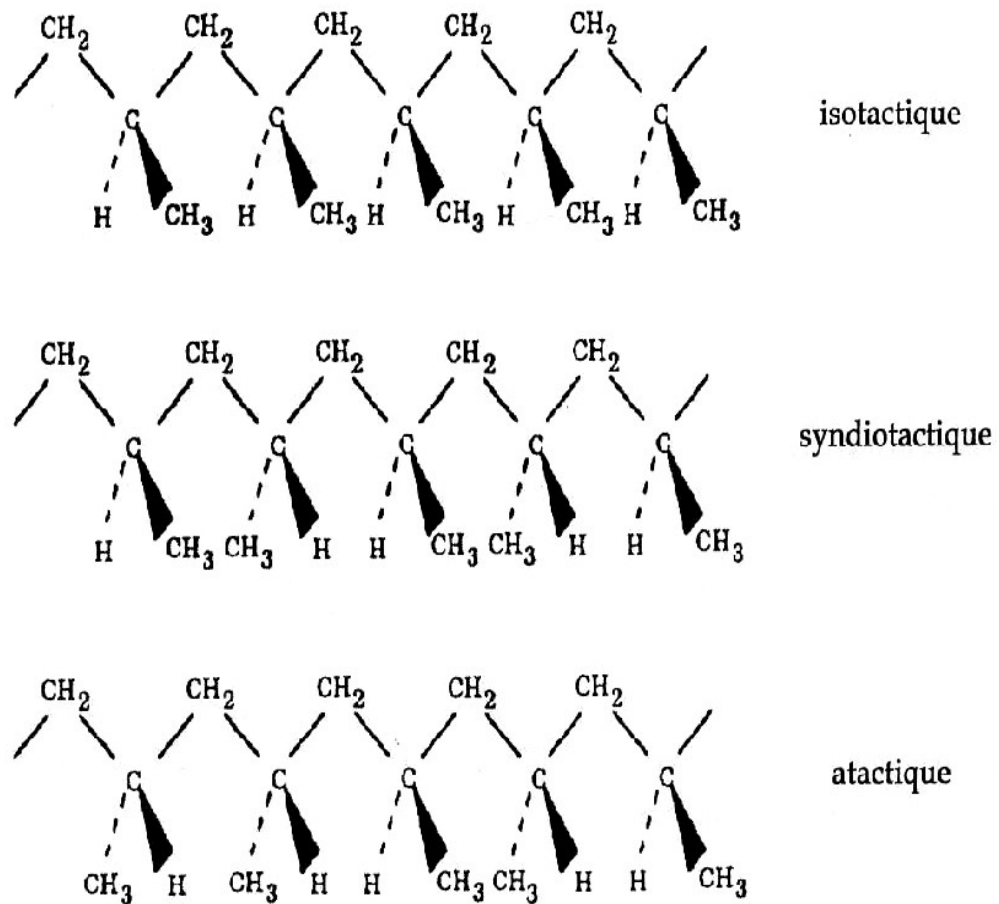


Figure 1.13 : formes de polypropylène [33]

La préparation du polypropylène est actuellement réalisée à grande échelle selon le procédé catalytique dit de « Ziegler-Natta » dont le mécanisme est illustré dans la figure 1.14. A partir de cette méthode, du polypropylène isotactique cristallisable pouvait être produit et filé aisément, [39, 40]. Des catalyseurs à base de $TiCl_3$ ou $TiCl_4$ supportés sur de l'alumine sont habituellement utilisés dans ce procédé chimique [28-32, 41].

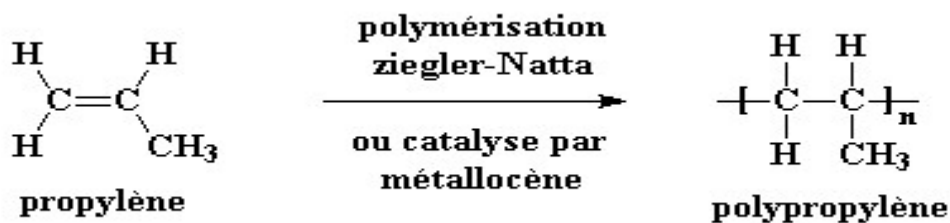


Figure 1.14 : Réaction de polymérisation de PP[1] .

1.1.7.1. Fibres de polypropylène

La fibre de polypropylène est considérée comme l'une des fibres les plus importantes dans l'industrie des textiles. Son intérêt est attribué à ses excellentes propriétés chimiques et physico-mécaniques, comparées à d'autres fibres, [29, 42]. La structure à l'état solide des PP semi-cristallins est complexe, (voir figure 1.15). Les homopolymères ont tendance à cristalliser sous forme lamellaire, les cristaux étant séparés par des régions amorphes. Les propriétés macroscopiques des homopolymères cristallins sont intimement liées aux distributions spatiales des régions amorphes et cristallines ainsi qu'à leurs mobilités respectives [39].

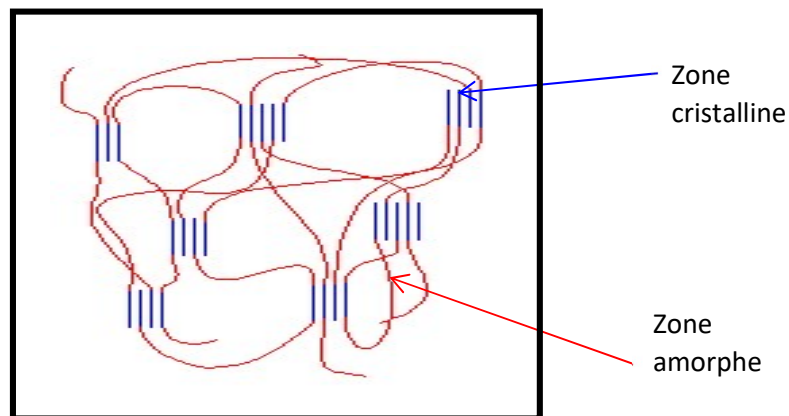


Figure 1.15 : Zones cristallines et amorphes dans le polypropylène.

1.1.7.2. Modification des propriétés du polypropylène :

Le polypropylène est caractérisé par une haute inertie vis-à-vis de l'agression chimique, une hydrophobie marquée et des températures d'utilisation supérieures à 100°C. Les produits en PP, les fibres en l'occurrence, trouvent très bien des applications dans des milieux tout à fait inhospitaliers. Cependant, à l'état brut, le polypropylène est sensible à l'action des UV; il peut vieillir à ce moment-là rapidement et perdre notamment certaines de ses propriétés initiales. L'addition préliminaire de certains composés photo stabilisante peut pallier cet inconvénient [43, 44]. Dans le tableau ci-dessous (tableau 1.1) on cite quelques propriétés communes des fibres de PP.

Tableau 1.1 : propriétés des fibres de polypropylène [45].

Polypropylène	Propriétés
Poids (g/cm ³)	0,9-0,91
Reaction avec l'eau	Hydrophobique
Point de fusion	175
Conductivité thermique (W/m/K)	0,12
Longueur (mm)	6
Resistance a la traction (MPA)	300-400
allongement à la rupture (%)	100-600

Grâce à ces propriétés, le polypropylène est devenu un matériau prometteur pour diverses applications dans les industries de l'emballage, du textile, de l'impression et de l'automobile, et récemment dans les domaines biomédicaux, [46]. Comme mentionnée avant il a une excellente résistance chimique et mécanique, la transparence et une faible densité, [47]. Il est rentable et recyclable.

Néanmoins, en raison de sa faible énergie de surface et du manque de groupes fonctionnels polaires suffisants à sa surface, les propriétés d'adhérence, de biocompatibilité et d'imprimabilité sont médiocres. Ces propriétés de surface PP doivent souvent être améliorées pour obtenir les propriétés requises par ces applications [47, 48].

Pour cette raison plusieurs méthodes telles que l'irradiation UV, [49-55], le traitement par plasma[46, 56-62], et la modification chimique, [63-67], ont été utilisées pour modifier la surface du polypropylène pour lui conférer de nouvelles propriétés de surface souhaitées, telles que la mouillabilité, l'hydrophilie, l'hydrophobie et adhérence, ...etc.

Le contexte lié à la modification des propriétés de surface des fibres de PP sera discuté dans la suite de ce chapitre. Il va s'axer principalement sur l'usage des méthodes de traitement récentes, et en particulier les plasmas.

1.2. Plasma :

Le plasma est considéré parmi les méthodes les plus amicales à l'environnement à cause de leur milieu qui est presque exempt de produits chimiques, ce qui permet de ne pas altérer l'environnement, c'est pour cette raison que ce traitement est considéré comme étant très avantageux [47].

1.2.1. Définition de plasma :

Le plasma est le quatrième état de la matière, généralement considéré comme gazeux, qui est une combinaison d'ions et d'électrons. Le plasma est généré en électrisant les gaz de manière à produire à la fois des actions et des anions libres de se déplacer [68, 69], tout en imitant le plasma naturel où les électrons libres, présents dans l'atmosphère sont accélérés par le champ électrique vers la terre et ils gagnent des vitesses assez grandes pour exciter par collisions les autres atomes rencontrés pendant leurs chemins et qui à leurs tours éjectent des électrons secondaires. Ce processus se propage puis prend la forme d'une avalanche créant une décharge électrique entre les nuages tombant sur la terre. Les électrons des atomes excités peuvent se recombiner avec de la lumière, [70].

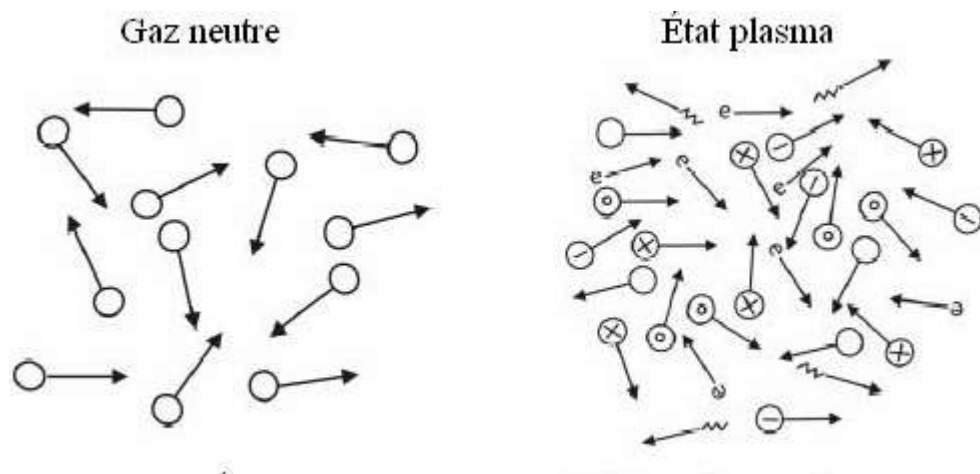


Figure 1.16. Schéma des différentes espèces existant dans un plasma.

Qualitativement parlant, le plasma peut être un gaz partiellement ionisé constitué de molécules neutres, d'ions présents à la fois dans le sol et dans l'états d'excitation, d'ions atomiques, d'atomes neutres, d'électrons et d'ions moléculaires, comme il est illustré dans la figure 1.16 [71-73].

1.2.2. Classification des plasmas

Les plasmas peuvent être classés selon plusieurs paramètres et grandeurs comme : degré d'ionisation, équilibre thermodynamique, pression des plasmas

1.2.2.1. Ionisation des plasmas :

La densité est le nombre de particules (ions, molécules, électrons) existant dans le plasma par unité de volume, elle est exprimée en cm^{-3} .

La neutralité du plasma implique la relation suivante $n_i^+ = n_e + n_i^-$

avec n_i^+ densité d'ions positifs, n_e densité électronique et n_i^- densité d'ions négatifs.

Dans le cas des gaz électropositifs $n_i^- = 0$,

on exprime alors le degré d'ionisation α par la relation :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad \text{Eq. 1.1}$$

avec n_n et n_e correspondant respectivement aux densités des espèces neutres et des électrons.

Dans le cas des plasmas froids leurs densité électronique n_e sont très faible par rapport à celles des espèces neutres, comme nous montre la relation suivante [74, 75] :

$$\alpha \approx \frac{n_e}{n_n} \quad \text{Eq.I.2}$$

- Si $\alpha \geq 10^{-6}$ on dit que le gaz est ionisé et peut être identifié comme étant un plasma.
- Si $10^{-6} < \alpha < 10^{-1}$ on dit que le plasma est faiblement ionisé ou les collisions se produisent souvent entre les particules neutres et les électrons. Alors que les collisions entre les ions et les électrons sont permanentes et déterminent la dynamique du système [75]. Ce plasma peut être appelé plasma à basse température ou plasma froid à cause de l'énergie des électrons qui est faible.
 - Si $\alpha \approx 1$ le plasma peut être appelé plasma chaud [69]. (Figure1.17)

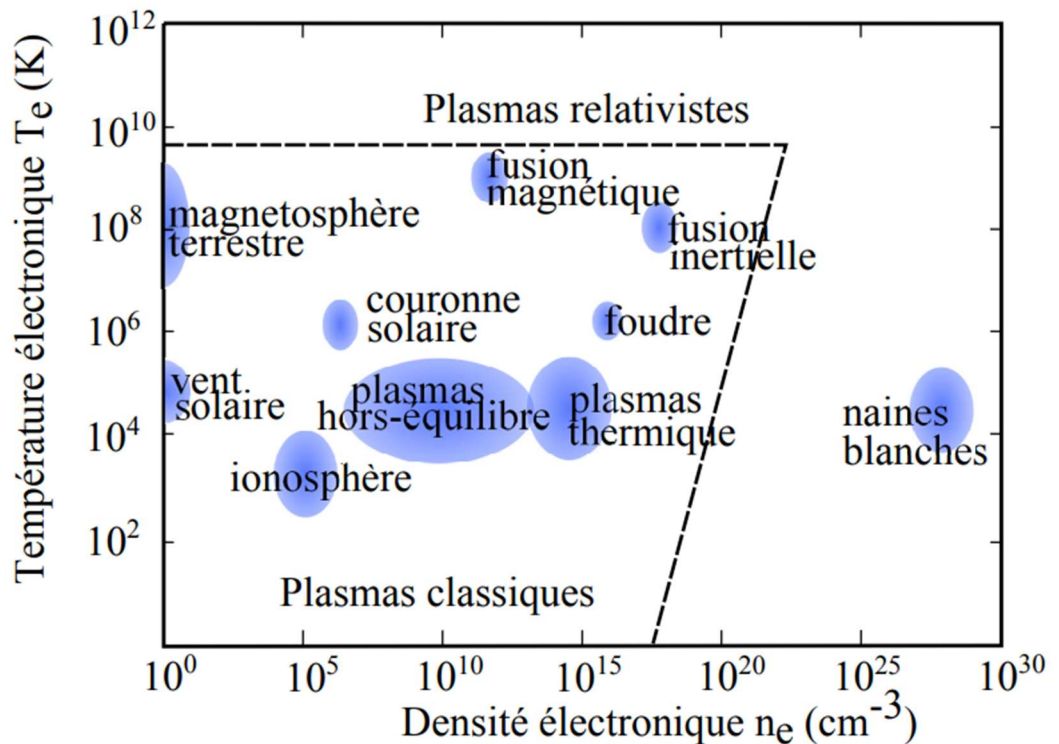


Figure 1.17 : Différents type de décharge plasma [76].

1.2.2.2. Equilibre thermodynamique dans les plasmas

La température électronique T_e est la grandeur essentielle qui nous permet de déterminer les équilibres thermodynamiques dans un système plasma. Il s'agit là d'une corrélation avec l'énergie cinétique des électrons qui est généralement exprimé en électronvolts eV ($1\text{eV} = 11605\text{K}$) [77].

On cite ci-dessous les classes de plasmas définies selon leur équilibre thermodynamique.

a).Equilibre thermodynamique

Dans ce type les composants sont en équilibre thermodynamique où $T_{\text{électron}} = T_{\text{ion}} = T_{\text{gaz}}$, un tel environnement peut être créé dans le plasma à haute température et à haute densité en raison des collisions fréquentes entre les électrons et les espèces lourdes [69].

Dans le domaine industriel les plasmas chauds sont utilisés dans la torche à plasma ou plasmas d'arc pour vitrification (traitement des déchets) ou la projection thermique. Elles nécessitent une grande quantité d'Énergie et des installations coûteuses [78].

b). Equilibre non thermodynamique

Dans le plasma non thermique ou hors équilibre, la température des électrons est comprise 2 et 10 eV, la température des ions sont différentes tel que :

$$T_{\text{électron}} \gg T_{\text{ion}} = T_{\text{gaz}}$$

La raison de cette différence est que les électrons ont plus d'énergie que l'énergie appliquée en raison de leur masse nettement inférieure à celle des ions. De plus, le transfert d'énergie des électrons aux ions au niveau des particules neutres n'est pas efficace dans cette catégorie en raison de la conservation de la masse. Habituellement, ces plasmas sont faiblement ionisés et sont donc généralement des plasmas froids, mais il existe également des plasmas non thermiques qui sont plus fortement ionisés

Des exemples de plasmas non thermiques sont l'ionosphère terrestre et la plupart des « plasmas technologiques ». La gamme d'applications des plasmas non thermiques est large et couvre la chimie analytique, l'ingénierie environnementale et la biomédecine, entre autres. Ces plasmas sont les plus appropriés pour le traitement des matériaux sensibles à la chaleur tels que les polyoléfinés [69].

1.2.2.3. Pression des plasmas

La pression et la densité du plasma sont considérés comme un seul paramètre et sont directement proportionnelles entre eux.

La pression montre l'apparence, la température d'autres caractéristiques du plasma qui sont essentielles pour les applications de modification de surface.

Un plasma à basse pression fonctionne à des pressions suffisamment basses (généralement inférieures à 1 Torr), auxquelles la collision entre les particules lourdes est proportionnellement faible, ce qui favorise son caractère d'équilibre non thermique. Tout aussi important, lorsque la pression est très faible, une tension et un courant élevés sont nécessaires pour enflammer et maintenir la décharge pour les mêmes raisons mentionnées ci-dessus. Cependant, un plasma basse pression fournit un environnement contrôlé dans lequel des paramètres tels que la puissance, la température et le débit de gaz peuvent être réglés pour obtenir les réactions de surface souhaitées. À des pressions très basses, l'absence de particules chargées diminue l'efficacité de couplage de l'énergie électromagnétique dans

le plasma, ce qui rend impossible l'utilisation de sources d'énergie à haute fréquence telles que la décharge radiofréquence (RF) et micro-ondes (MW), [79, 80].

Pour les plasmas à pression atmosphérique (APP), le libre parcours moyen des électrons est considérablement réduit par rapport aux plasmas à basse pression en raison de l'augmentation de la pression. En conséquence, le nombre de collisions augmente considérablement, ce qui augmente la température du plasma. Par conséquent, un APP a un degré d'ionisation plus faible, une température électronique plus basse et une densité de particules et d'électrons plus élevée par rapport aux plasmas à basse pression. La densité des particules est de l'ordre de 10^{12} – 10^{14} particules cm^{-3} pour les plasmas basse pression et de 10^{15} – 10^{18} particules cm^{-3} pour les APP. Le premier APP a été développé en tant que source à arc à haute température. [80-82].

Du fait que les caractéristiques et les propriétés d'un plasma froid sont en adéquation avec la problématique soulevée dans cette thèse est qui est la modification des propriétés de surface d'un matériau fibreux polymérique d'origine synthétique. Nous avons vu utile ici de s'approfondir dans la connaissance des différentes possibilités de ce système

1.2.3. Définition du plasma froid :

En se basant sur ce qui a été dit avant, le plasma froid est la technique de modification chimique du polymère choisie dans cette étude en tant que traitement préliminaire principal. En effet, quelques considérations fondamentales liées à ce type de plasma sont exposées dans ce qui suit.

On tient à préciser, initialement, que les plasmas froids gazeux sont générés à basses pressions et à basses températures et les espèces présentes dans ces conditions, en l'occurrence, molécules, atomes, ions, ...etc. seront associées à des températures froides variant entre la température ambiante et quelques centaines de Celsius, alors que les électrons possèdent des niveaux d'énergies de 1 à 10 eV. Dans ce cas, le système ne se trouve pas en équilibre thermodynamique mais dans un état stationnaire, [68, 80, 83].

1.2.3.1. Création du plasma froid

Pratiquement, un plasma froid est créé suite à l'apport d'une énergie au système. Cette énergie peut être sous forme d'un champ électromagnétique tel qu'un laser ou d'un champ électrique résultant de l'action d'ondes électromagnétiques dans le domaine des micro-ondes ou des radiofréquences (RF) qui ont fait l'objet d'application dans cette thèse. La

quantité d'énergie et de gaz reste normalement constante dans le système de réaction, créant des espèces réactives qui bombarderont les surfaces du matériau présent et objet du traitement envisagé, [84, 85].

Les plasmas froids permettent de modifier les propriétés de surface de matériaux variés. Ils permettent, selon la nature du matériau traité et des gaz utilisés, d'obtenir des surfaces hydrophiles contenant des groupements acides, amines...etc. comme avec les plasmas CO_2 [86], N_2 [87-91], N_2/H_2 [92] aussi bien que des surface hydrophobes contenant des groupements du type CF_x , C_nH_m avec des plasmas de type CF_4 [93-95], C_2H_2 [96-98], à titre d'exemple .

1.2.3.2. Interactions plasma froid -surface

Pendant un traitement de surface, des réactions élémentaires à la surface d'un matériau ont lieu, ces interactions plasma/surface (ici plasma/polymère) seront mentionnées et expliquées dans le texte suivant.

Le plasma, rappelons-le, est un environnement hautement réactif dû à la présence d'espèces instables avec une large gamme d'énergies internes. Par conséquent, ces espèces actives ont des effets différents sur les matériaux exposés à la phase de plasma comme le montre la figure 1.18.

Les liaisons chimiques entre les atomes dans un matériau solide possèdent une énergie de liaison typique de 3-5 eV, de sorte que les ions accélérés, le rayonnement UV sous vide et les radicaux auront suffisamment d'énergie pour rompre toute liaison chimique [99].

Comme mentionné précédemment, le plasma est un mélange d'atomes, de molécules, d'électrons, d'ions, d'espèces excitées, de radicaux et de rayonnement dans le domaine de l'UV-visible. La présence de ces espèces réactives fait du plasma un environnement propice à l'interaction avec une surface. Même celle des polyoléfines, considérées comme des matériaux chimiquement relativement inertes, peut être modifiée par des espèces formant le plasma. La raison derrière ce phénomène est que la gamme d'énergie de dissociation et de fragmentation des liaisons dans les polyoléfines (et les polymères en général) est faible par rapport à l'énergie des espèces du plasma. De plus, comme le plasma n'interagit qu'avec la couche supérieure de la surface, les propriétés globales peuvent être préservées tout en modifiant les propriétés de surface [80].

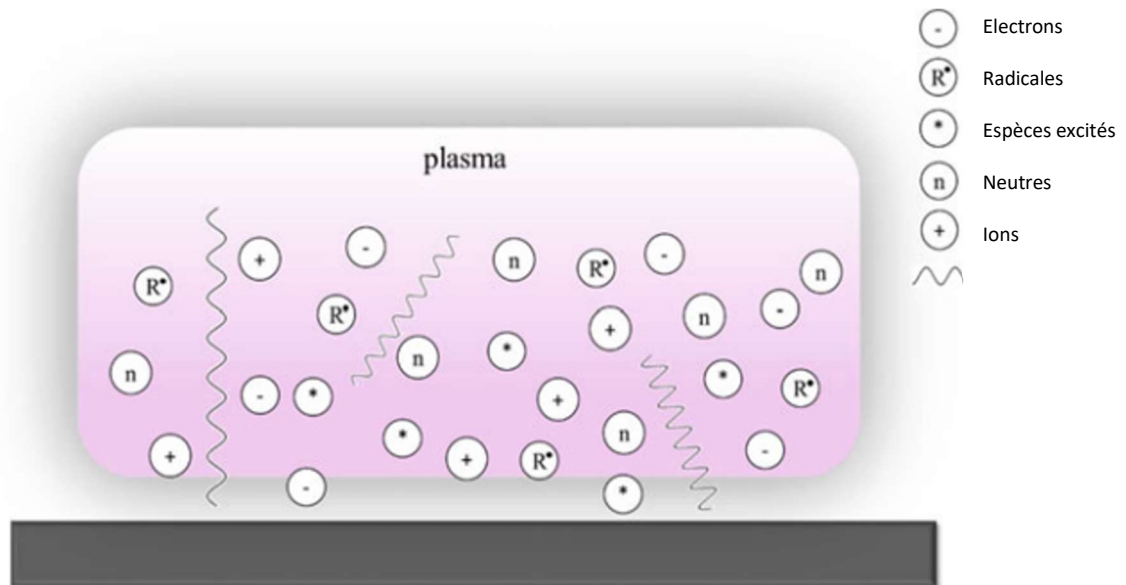


Figure 1.18 : interaction plasma – substrat, d’après [80].

Afin d’utiliser le plasma pour toutes les applications, de l’ingénierie de surface au biomédical, il est important de bien comprendre les interactions du plasma avec le substrat et surtout avec les polymères. Les interactions entre la surface et le milieu de plasma sont très complexes, ceci est due au bombardement avec les ions, les électrons et les espèces neutres à haute énergie. Il en résulte une modification de la chimie de surface et de la topographie, [100]. Bien que la surface des polyoléfines soit considérée comme assez inertes, elle peut être modifiée par des espèces du plasma.

La raison derrière ce phénomène est que la gamme d’énergie de dissociation et de fragmentation des liaisons dans les polyoléfines (et les polymères en général) est faible par rapport à l’énergie des espèces plasmatiques. De plus, comme le plasma n’interagit qu’avec la couche supérieure de la surface, les propriétés globales peuvent être préservées tout en modifiant les propriétés de surface [79].

Dans le cas du traitement au plasma à l’aide de gaz non polymérisant, on relève d’habitude la présence de quatre types de phénomènes qui sont:

- a) nettoyage de surface (élimination des contaminants),
- b) gravure ou ablation de surface,

c) activation par modification de la composition chimique de surface et la fonctionnalisation chimique (réticulation) de la surface

d) Polymérisation par plasma, comme il est montré dans la figure 1.19, [101-104].

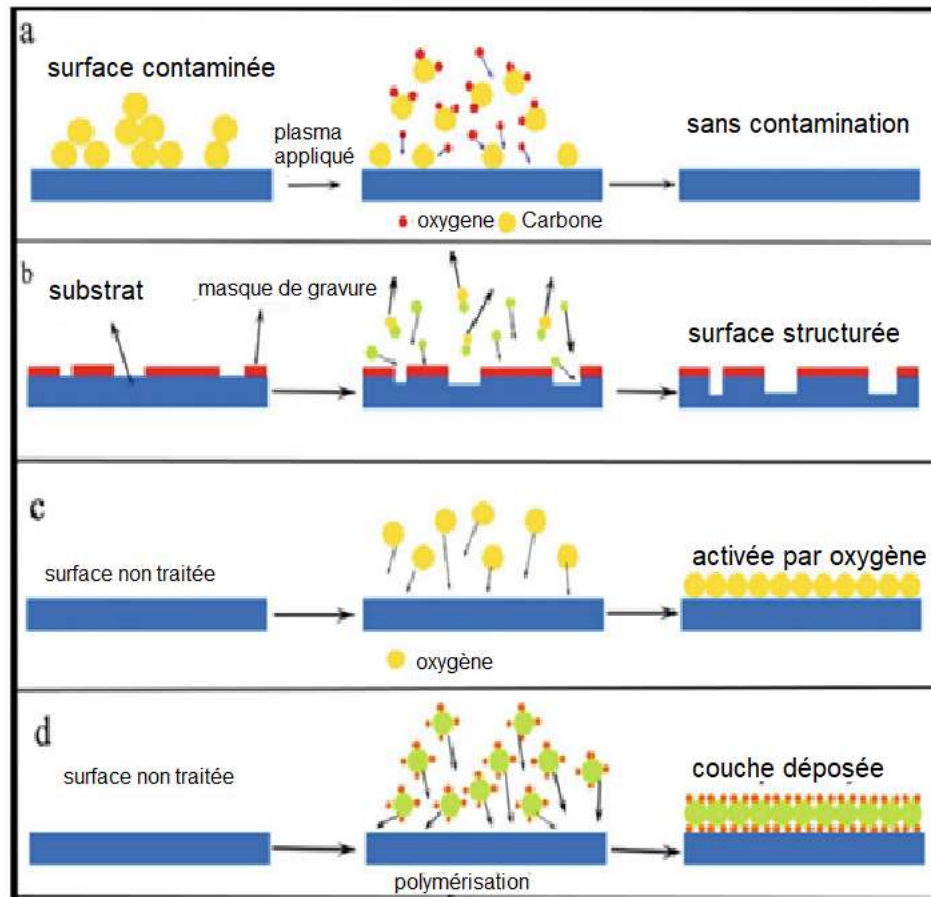


Figure 1.19 : Le schéma du nettoyage au plasma (a), de la gravure au plasma (b), de l'activation du plasma (c) et du revêtement plasma (d), [80]

a)- Nettoyage de surface (décapage)

D'habitude la plupart des autres méthodes de nettoyage laisse une fine couche de contaminant organique sur la surface, alors que le nettoyage par plasma permet d'éliminer cette couche. Les couches de faible cohésion, « weak boundary layers », sont éliminées à cause de l'ablation légère par ce type de plasma [100] , par conséquent, les propriétés d'adhésion de substrats polymères qui sont traités par ce plasma se trouve être améliorée [105] . A titre d'exemple d'application, ce décapage de couches superficielles permet d'être utilisé dans la stérilisation d'objets [106].

b)- Gravure ou ablation de surface (Etching)

La gravure consiste à l'élimination d'une couche limite de matériau de la surface par des processus dynamiques physiques ou chimiques. Ces processus présentent des caractéristiques uniques à cause de leur sélectivité chimique et anisotropie. En bombardant la surface avec des ions de haute énergie, l'élimination de matière et la formation de produits en phase gazeuse se produit. Une large gamme de pressions et de fréquences sont pratiquement utilisées pour la gravure au plasma de surfaces polymères. Mais la puissance doit être optimisée pour éviter la dégradation du matériau. Ce processus est associé à une fonctionnalisation de la surface. Cette fonctionnalisation est préliminaire et est suivie de gravure et de formation de produits gazeux [80].

Pour que ce processus soit réussi sur des surfaces des polyoléfines, les gaz plasmagènes utilisés sont généralement O₂, F₂, Cl₂ et Ar, et les produits volatils tels que CO_x, CCl_x et CF_x seront générés dans le réacteur plasma [107]. Grâce à ces gravures sur les polymères après l'ablation, la rugosité de surface augmente ce qui leur confère des effets d'ancrage. Les propriétés d'adhérence pendant les processus de gravure sont influencées par la fonctionnalisation [108].

Cependant, il convient de noter que les polyoléfines sont moins sensibles à la gravure au plasma que les polymères contenant des groupes contenant de l'oxygène, et que les polymères semi cristallins. L'ablation affecte les zones amorphes plus que les zones cristallines. Ce changement dans la morphologie de la surface peut améliorer l'enclenchement mécanique et augmenter la surface disponible pour les interactions chimiques, [105, 109-111]

c)- Réticulation

La réticulation est un processus qui a lieu simultanément avec tout traitement par plasma. Ce type de processus est effectué sur une couche superficielle de moins de quelques micromètres d'épaisseur. Les propriétés d'absorption du polymère et la longueur d'onde du rayonnement UV émis par le plasma influent fortement sur l'épaisseur de la couche (Figure 1.20). Elle a été l'un des premiers effets de traitement plasma reconnus sur les surfaces polymères [112].

Ce type de traitement se produit lorsque les polymères sont traités par plasma de gaz rare comme (par exemple He ou Ar), qui sont efficaces pour créer des radicaux libres mais n'ajoutent pas de nouvelles fonctionnalités chimiques à partir de la phase gazeuse. Les liaisons C-C ou C-H, très fortes, peuvent se rompre sous bombardement ionique ou action des photons ultraviolets sous vide (VUV)*. Il en résulte des radicaux libres pouvant uniquement réagir dans ces conditions avec d'autres radicaux de surface ou avec d'autres chaînes dans des réactions de transfert. En réalité, ces liaisons très stables ont tendance à rester très peu réactives [113]. Si la chaîne polymère est flexible, ou si le radical peut migrer le long de celle-ci, cela peut donner lieu à une recombinaison, une insaturation, une ramification ou une réticulation, dans la structure organique [105]. En fait, la dominance du phénomène de réticulation dans la dégradation à l'aide de gaz plasmatisés chimiquement inertes a été utilisée comme procédé technique pour durcir les polymères à la surface.

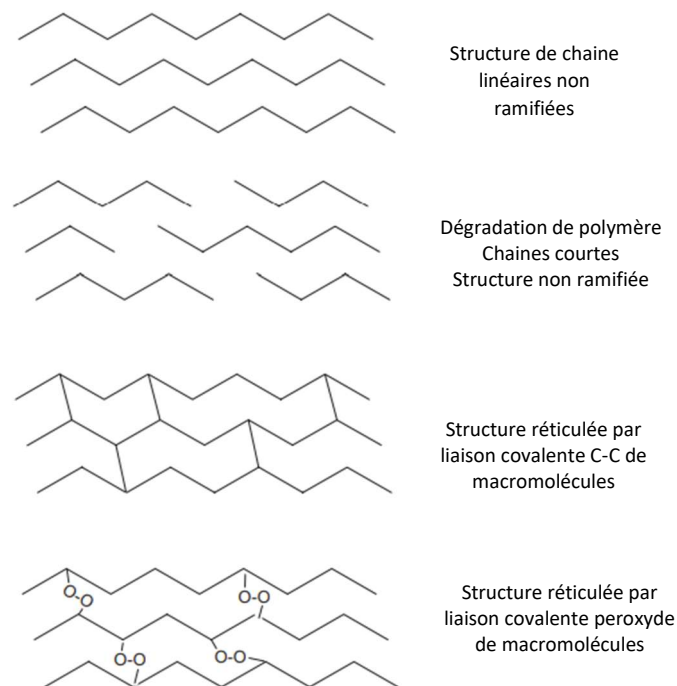


Figure 1.20: schéma de structure de dégradation et réticulation originales des polymères [80].

d)- Fonctionnalisation de surface

Le traitement par plasma gazeux réactif permet l'incorporation de groupes polaires (par exemple des fractions contenant de l'oxygène) sur la surface [114], qui vont à leur tour changer et améliorer plusieurs propriétés de surface comme la mouillabilité, l'énergie de surface et la rugosité [115].

Les espèces de plasma actives bombardent la surface des atomes et brisent les liaisons covalentes entre eux, conduisant à l'abstraction d'hydrogène et à la création de radicaux de surface. Les radicaux ont la puissance de réagir avec les espèces en phase gazeuse pour former plusieurs groupes fonctionnels chimiquement actifs à la surface [116]. Le type de groupes fonctionnels formés repose sur le gaz utilisé pour la fonctionnalisation ainsi que sur les conditions expérimentales telles que le type d'excitation, la géométrie du réacteur, la puissance appliquée, le temps, la température, le débit et la pression du gaz.

e) polymérisation : Le terme « polymérisation par plasma » est utilisé pour décrire des procédés variés de plasma dans lesquels des précurseurs sont introduits entraînant le dépôt d'un revêtement [100]. Le dépôt chimique en phase vapeur amélioré par plasma (PE-CVD) est le type de polymérisation plasma le plus fréquemment utilisé pour la modification de surface des polyoléfinés. La PE-CVD est considérée comme processus important pour la formation des matériaux innovants résultant de l'excitation d'un monomère puis la recombinaison et la réorganisation des espèces excitées sur un substrat. Classiquement, Trois principales étapes décrivent ce phénomène (voir Figure 1.21):

-Etape d'amorçage : qui consiste en l'ionisation des molécules monomères pour donner suite aux collisions avec les électrons accélérés par la décharge. Par suite la formation des radicaux libres, d'atomes qui vont participer à l'ionisation et la dissociation des liaisons chimiques du monomère.

-Etape de propagation : dans cette phase des chaînes de polymère sont formées dans la phase gazeuse et à la surface du substrat.

-Etape de terminaison : dans cette étape, le même processus de propagation est suivi, la réaction est finalisée et un produit chimiquement stable est obtenu, c'est le film polymère [113, 117].

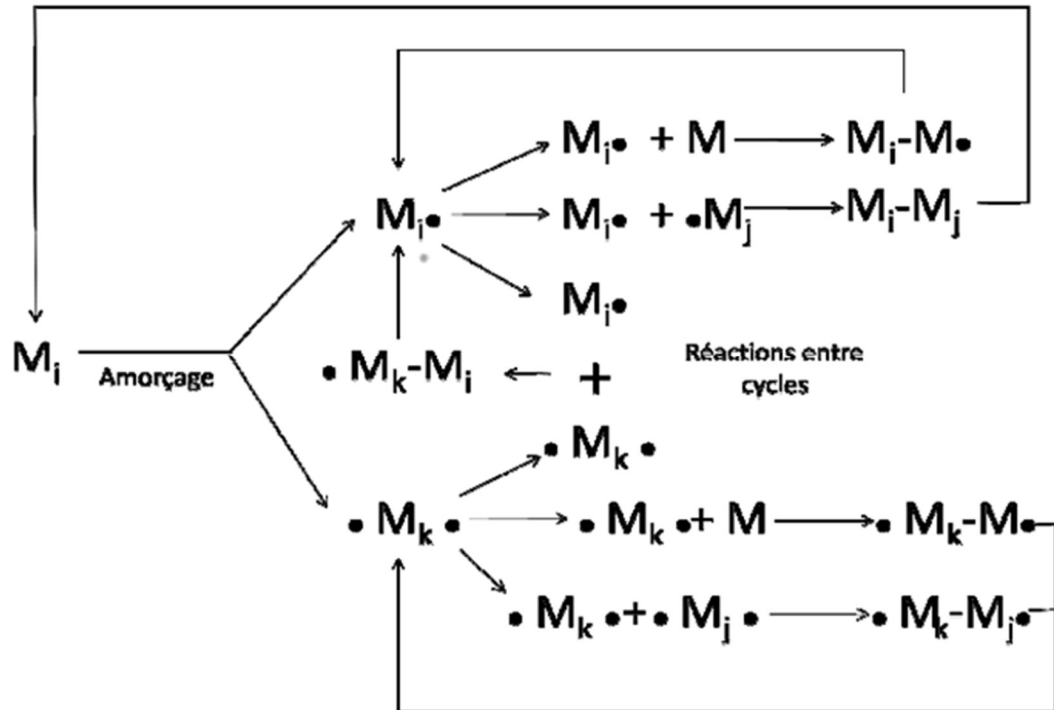


Figure 1.21 : Mécanisme de polymérisation plasma selon Yasuda [113].

Le plasma d'oxygène guide, en général, vers la mise en place d'une variété de groupes fonctionnels d'oxygène comme les groupes acide carboxylique, les groupes peroxyde et les groupes hydroxyles sur les surfaces polymères comme il est montré dans la figure 1.22, [118]. Si le gaz plasmagène est celui de dioxyde de carbone, CO_2 , les groupements formés seront hydroxyles, des cétones, des aldéhydes, des esters et des groupes carboxyle sur une surface traitée [118, 119]. Avec les plasmas d'azote et d'ammoniac, les fonctions créées sur la surface du matériau traitée sont fréquemment de type amines primaires, secondaires et tertiaires, ainsi que des amides à la surface du matériau, [118, 120].

1.3. Ammoniums quaternaires (QUATS)

1.3.1. Définition des QUATS :

Les QUATS sont des tensioactifs amphotères, contenant généralement un azote quaternaire associé à au moins un substituant hydrophobe majeur, voir figure 1.23[122]. Leur structure contient un atome d'azote chargé positivement lié à au moins une chaîne hydrocarbonée hydrophobe, c'est-à-dire des groupes alkyles, qui sont généralement des substituants à chaîne plus au moins courte tels que les groupes méthyle ou benzyle .

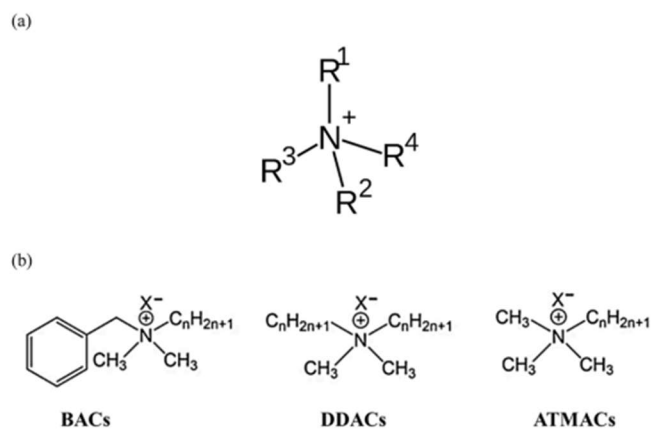
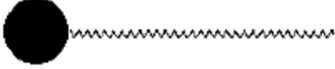
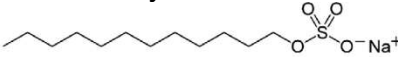
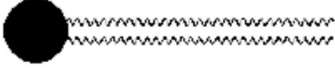
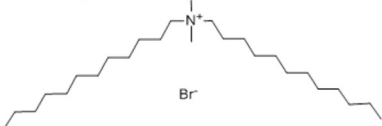
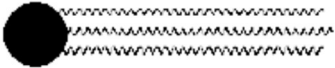
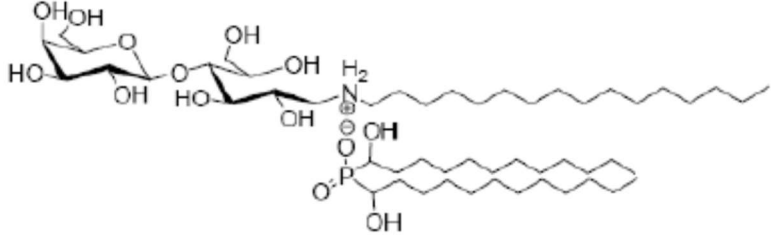
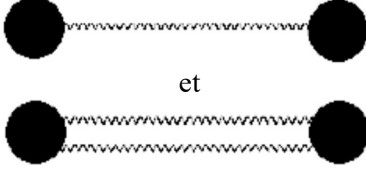


Figure 1.23 : structure générale des (a) QACs et (b) BACs,DDACs et ATMACs [123]

À la structure moléculaire de base des QAC peut avoir un (mono-QAC), deux (bis-QAC) ou plusieurs (multi-QAC, poly-QAC) atomes d'azote chargés, y compris de nombreux composés hétérocycliques tels que la pipéridine, la pyridine et l'imidazole [124]. La plupart des QAC contiennent également des anions chlorure ou bromure, forment des micelles, et la concentration critique de la formation de micelles détermine la nature amphiphile de ces composés, [125] comme il est illustré dans le tableau 1.2 :

Tableau 1.2. Différents types des tensioactifs

Structure du tensioactif	Type de tensioactif
	Monocaténaire
SDS : Sodium dodécyl sulfate $C_{12}H_{25}-O-SO_3^-Na^+$	
	
	Bicaténaire
DDAB : Bromure de diméthyl-dodécyl-ammonium $(C_{12}H_{25})_2-N^+-(CH_3)_2Br^-$	
	
	Tricaténaire
N-hexadécylammonium-1-déoxylactitol bis-(α -hydroxydodécyl)phosphinate	
	
	Bolaformes

1.3.2. Classification des QUATS

Dans la formule générale des sels d'ammonium quaternaires, au moins un des radicaux est formé d'une longue chaîne aliphatique de plus de 8 atomes de carbone. Ils peuvent être classés en sept grandes classes :

- Les halogénures d'alcoyl triméthyl ammonium: constitués d'une longue chaîne carbonée et 3 groupements méthyle ou éthyle : exemple le bromure de cétrinium ou cétrimide.
- Les halogénures de dialcoyl diméthyl ammonium : exemple le chlorure de didécyl-diméthyl ammonium.
- Les halogénures d'alcoylbenzyl diméthyl ammonium :

- Les halogénures d'ammonium hétéroatomique: exemple le chlorure de cétylpyridium.
- Les sels organiques d'ammonium quaternaires: exemple le saccharinate d'alcoylbenzyl diméthyl ammonium. La partie cationique est la même dans les autres dérivés. La partie anionique est un ion organique de haut poids moléculaire.
- Les dihalogénures d'ammonium quaternaires : exemple le chlorure de qualinium.
- Les polymères d'ammonium quaternaires : exemple le polyquaternium. Ils sont composés d'un enchaînement plus ou moins long d'ammonium quaternaires identiques ou différents, [126].

1.3.3. Propriétés générales des ammoniums quaternaires

Ces produits sont stables en milieu acide et basique et sont généralement solubles dans l'eau et les alcools. Ils s'adsorbent fortement sur différents matériaux, ce qui peut diminuer la concentration de leurs solutions. Les dérivés d'ammonium quaternaire sont bactéricides sur une grande variété de germes, en particulier sur les germes à Gram positif. Ils ont souvent des propriétés fongicides, virucides et algicides. Le pH, la présence de protéines, la dureté de l'eau influencent leurs activités. Enfin, la présence d'atomes de carbone et d'azote dans leurs molécules favorise la multiplication des souches résistantes. Il est donc nécessaire d'éviter la contamination des solutions diluées

1.3.4. Application des QUATS

L'application des QUATS dans le monde entier et depuis leur découverte à la fin des années 1950 et leur disponibilité dans le commerce dans les années 1960, ils étaient utilisés comme herbicides pour le contrôle des mauvaises herbes avant la plantation, y compris l'utilisation agricole pour le maïs, le riz, le soja, le blé, les pommes de terre, les pommes, les bananes, le café, le thé, le cacao, le coton, l'huile de palme, la canne à sucre, les haricots et les agrumes. L'Union européenne (UE) a interdit l'application du paraquat (PQ), mais elle est toujours appliquée dans près de 90 pays, tels que la Chine, le Mexique, la Thaïlande et le Brésil, [127]. En plus des QUATS ont trouvés leurs efficacités dans l'extraction de plusieurs molécules tel que les métaux lourds, molécules d'origine naturelles comme les antibiotiques et le tableau suivant résume quelques travaux qui ont comme objectifs l'extraction et la valorisation des produits d'intérêt industriels (voir tableau 1.3) :

Tableau 1. 3. Exemples d'application des différents types des ammoniums quaternaires

Type de Quats	Molécule à extraire	Méthode	Reference
(TOMA-Cl) Aliquat 336	Cr(III)	Extraction liq-liq	[128]
2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (GTA)	chromium (VI)	Adsorption sur matériaux fibreux	[129]
Aliquat 336 ou TOMA-Cl	Or ou Au(III)	Quats impregne l'alginate	[130]
Aliquat 336 (TOMA-Cl)	Chromium (VI)	Adsorbe sur membrane en polypropylène	[131]
Aliquat 336 (TOMA-Cl)	Méthyle orange	Imprégné dans une résine d'Amberlite XAD-2	[132]
Aliquat 336 (TOMA-Cl)	Chromium(VI)	Extraction liq-liq	[133]
Chlorure de tetraheptylammonium	iridium(IV) and rhodium(III)	Extraction liq-liq	[134]
Plusieurs type d' Ammonium quaternaire	Indole	Extraction liq-liq	[135]

2. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, les méthodes utilisées pour la modification des propriétés de surfaces du polymère sont décrites. L'immobilisation d'un ammonium quaternaire à longues chaînes aliphatiques sur le système fibreux de nature polymérique étant la question principale soulevée dans cette étude. Avec cette immobilisation, l'extraction de molécules d'intérêt biologique ou biomédicale est envisagée. La potentialisation du phénomène d'adsorption a été aussi étudiée après traitement du support polymérique fibreux par plasma radiofréquence (RF). La majeure partie des travaux expérimentaux entrepris à ce sujet a été réalisée au niveau du laboratoire de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (CNRS no. 6283) IMMM à l'université du Maine (France) et ceci dans le cadre d'une bourse PROFAS.

Dans une première partie, le matériau polymérique utilisé principalement ici - *aquatextile* en fibres de polypropylène- est présenté ainsi que l'équipement utilisé pour le traitement plasma à pression atmosphérique. Les différentes techniques d'analyse et de caractérisation du matériau sont par la suite citées.

Dans une deuxième partie, les fibres en polypropylène préalablement traitées par plasma de radio fréquence (RF) à basse pression faiblement ionisé de Nitrogène (N_2), sont soumises à l'adsorption, par imprégnation, dans une solution d'ammonium quaternaire (l'Aliquat 336) afin de conférer au système fibreux un potentiel extractif meilleur. Dans cette partie, plusieurs techniques d'analyse de surface ont été appliquées pour étudier les caractéristiques nouvelles du polymère modifié. Il s'agit ici notamment de la microscopie électronique à balayage (MEB), de la spectroscopie FTIR et de la mesure de l'angle de contact par un goniomètre.

L'étude d'extraction des antibiotiques modélisés ici par la pénicilline G sodique par le système fibres d'aquatextile modifiées est entreprise dans une troisième partie.

L'ensemble de notre procédure expérimentale planifiée et entreprise peut être schématisée comme suit :

2.1. Objectif du travail expérimental

Notre objectif comme il a été mentionné précédemment est résumé sur la figure 2.1

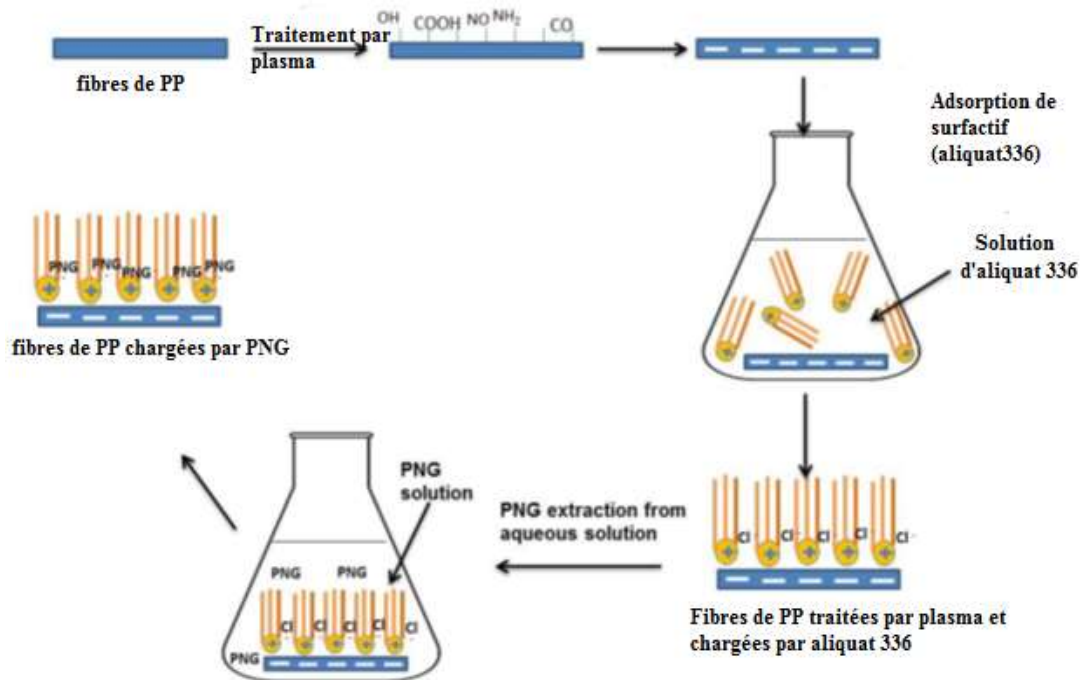


Figure 2 .1 : Protocol expérimental

2.2. Traitement des fibres d'aquatextile en polypropylène (FPPNT) par plasma RF

2.2.1 Fibres d'Aquatextile en polypropylène (FPPNT)

Les fibres en polypropylène utilisées dans ce travail se trouvent sous forme de fibres libres ou bien sous forme de fourrure synthétique. Ce produit est fabriqué par l'établissement (CAILLETON - FRANCE); la densité moyenne de cette fourrure est de l'ordre de 8.10^4 fibres/cm² et la hauteur des poils peut varier de 10^{-3} à 0.06m[2] (voir figure 2.2).

Autre type de polypropylène en même temps que les fibres a été utilisé, c'est les plaques en PP (Exxon-Mobil) c'est pour faciliter la mesure de l'angle de contact



Figure 2.2: Vue macroscopique de l'Aquatextile

2.2.2. Procédure du traitement par plasma

2.2.2.1. Présentation du Réacteur plasma radiofréquence (RF)

L'appareillage à plasma froid est un prototype conçu à l'IMMM - Institut des Molécules et Matériaux du Mans, (figure 2.3). Il a été mis au point par Métal Process (Grenoble). Cet équipement est composé de trois parties principales : le système d'excitation (a), le réacteur (b), le groupe de pompage (c) et la chambre d'arrivée de gaz (d) [136], comme c'est illustré dans les figures suivantes (figure 2.3 et 2.4) :



Figure 2.3: Réacteur plasma

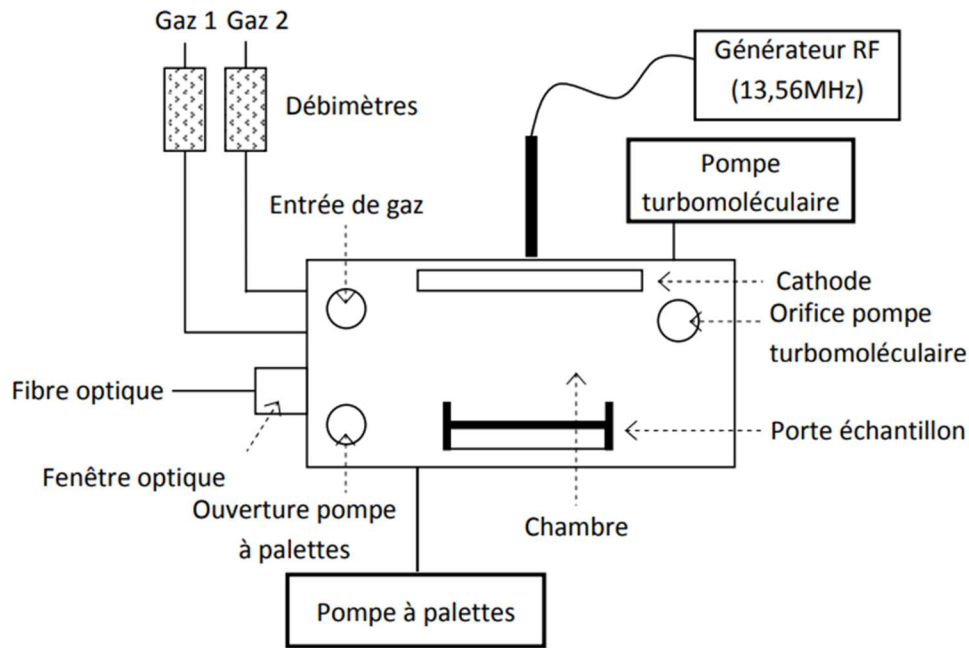


Figure 2.4 : Schéma de fonctionnement du réacteur à plasma froid

- *Système d'excitation*

Le réacteur est équipé d'un générateur (SAIREM) délivrant, à une puissance s'échelonnant entre 0 et 600 W, une onde électromagnétique radiofréquence (13,56 MHz). La puissance incidente (P_i) et la puissance réfléchie (P_r) sont mesurées à l'aide d'un Wattmètre (Métrix). La puissance réfléchie est ajustée de manière qu'elle soit minimale.

- *Enceinte à vide ou réacteur*

L'enceinte de traitement est une chambre en aluminium de 310 mm de longueur et de 255 mm de largeur contenant une cathode et une anode. La cathode est directement reliée au générateur et l'anode à la masse. Le refroidissement de la cathode est assuré par la circulation d'eau. Une boîte d'accord, placée entre le générateur et le réacteur, permet d'obtenir une puissance incidente maximale. Cette chambre possède un porte-échantillon posé sur un plateau vibrant (utilisé pour le traitement des poudres). Elle est aussi munie, sur ses côtés, de deux fenêtres optiques permettant des analyses par spectroscopie d'émission optique.

- *Groupe de pompage*

Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire (CIT-ALCATEL Pascal N°2010 SD) et d'une pompe turbomoléculaire (ALCATEL ATP 80/100) permettant

d'atteindre un vide limite de l'ordre de 10^{-5} mbar. Le gaz est alors injecté jusqu'à une pression d'environ 10^{-2} mbar.

La pression (p) est mesurée au moyen d'une jauge combinée Pirani/cathode froide ACC 1009. Le flux de gaz (D) est contrôlé par un régulateur de débit massique FC 7700 CDC (Area). Le débit affiché sur l'unité de contrôle ROD-4 (Area) est exprimé en sccm (standard $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Dans notre dispositif, le débit de gaz et la pression sont des paramètres liés : normalement la pression varie avec le flux en raison d'un pompage constant. [136-138].

❖ Procédure du traitement et optimisation des paramètres

Nettoyage des films et les fibres

Avant de commencer le traitement, les films et les fibres de polypropylène doivent être nettoyés afin d'enlever toute poussière qui peut engendrer des modifications des propriétés de surface.

Pour cela, les matériaux sont préalablement immergés dans une solution d'éthanol, puis mis sous ultrasons pendant 15 minutes. Ils sont par la suite lavés à l'eau distillée et séchés dans une hotte à flux laminaire.

Le protocole à suivre, décrit ci-dessous, depuis l'introduction de l'échantillon dans le réacteur jusqu'à la remise à l'air du réacteur en fin d'opération, est toujours scrupuleusement respecté.

- Introduction des échantillons dans la chambre du réacteur (sur l'anode) ;
- Pompage sous vide primaire (10^{-2} mbar) ;
- Ouverture de la vanne d'isolement ;
- Vide pompage secondaire ($\approx 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) ;
- Introduction du ou des gaz ; - Traitement plasma ;
- Arrêt de la décharge et du débit gazeux ;
- Fermeture de la vanne d'isolement ;
- Remise sous pression atmosphérique de la chambre ; -
- Ouverture de la chambre du réacteur.

Les facteurs opérationnels que nous avons pu contrôler dans cette étude afin d'optimiser la modification superficielle de l'échantillon exposé au plasma sont : [136-138].

- la nature du gaz : N_2 , CO_2 , N_2/H_2 , He, CF_4 ;
- la puissance RF d'excitation (PRF en W) entre 0 et 90 W ;
- le temps du traitement (t en s) entre 0 et 150 s ;
- le débit du gaz (D en sccm) entre 0 et 90 sccm ;

2.2.3 Caractérisation des fibres d'aquatextiles et les plaques en polypropylène

2.2.3.1. Mesure de l'angle de contact et détermination de l'énergie de surface (mouillabilité) :

Avant d'exposer la technique utilisée pour la mesure des angles de contact et le calcul des énergies de surface, un aperçu sur le phénomène de mouillabilité d'un substrat solide doit être donné.

La mouillabilité est une propriété de surface solide d'une grande importance des matériaux et c'est un facteur décisif dans de nombreuses applications industrielles. [139]. Les différentes interactions entre les liquides et les surfaces solides sont élucidées par le phénomène de mouillabilité. Lorsqu'une gouttelette d'eau entre en contact avec un substrat solide, elle aura tendance à s'étaler sur la surface si la surface est hydrophile ou à rester sous forme de gouttelettes si la surface est hydrophobe, [140] (figure 2.5). Ce sont les exemples les plus connus de mouillage et de non-mouillage. Afin de manipuler la mouillabilité des surfaces en conséquence, une compréhension fondamentale du comportement de mouillage liquide sur une surface solide est très importante [141].



a) surface hydrophobe

b) surface hydrophile

Figure 2.5. Angle de contact de l'eau et mouillabilité [142]

Les comportements de mouillage révèlent la façon dont les liquides interagissent avec les surfaces solides, qui sont déterminées par l'équilibre des forces de cohésion et d'adhésion à la ligne triphasée. L'énergie de surface, qui fait référence à l'excès d'énergie d'une surface matérielle par rapport à son volume, est une propriété intrinsèque importante contribuant à la mouillabilité d'une surface [143].

Lorsqu'une gouttelette est placée sur une surface solide, au lieu de s'étaler complètement, elle a tendance à y avoir un angle avec la surface du solide. Un tel angle est appelé angle de contact, qui est noté θ . Comme le montre la figure 2.5, il est défini comme l'angle entre la surface solide et la tangente de la gouttelette à la ligne de contact triphasée. θ est généralement accepté pour estimer la mouillabilité d'un liquide sur une surface solide, ce qui est intuitionniste et pratique. Cependant, il ne peut pas représenter l'évolution énergétique pendant le processus de mouillage, [144].

Cet angle de contact, θ , est défini comme l'angle de Young ou l'angle de contact statique (Fig. 2.5). Il résulte d'un équilibre mécanique entre les trois tensions superficielles, la tension superficielle liquide (γ_{LV}), la tension de surface solide (γ_{SV}) et la tension interfaciale liquide-solide (γ_{SL}). Il est exprimé selon l'équation de Young

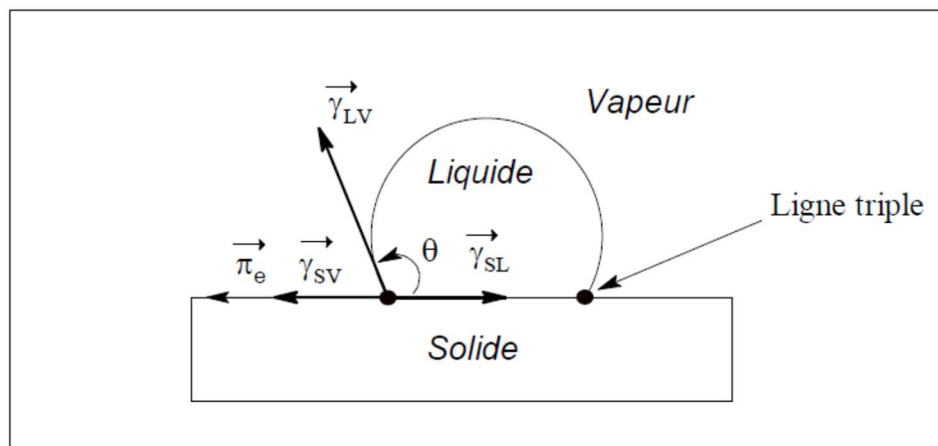


Figure 2.6. Angle de contact d'une surface solide.

(Equilibre d'une goutte du liquide déposée sur une surface solide)

Deux angles de contact, en plus de l'angle de Young, ont été observés par plusieurs chercheurs et qui pouvaient être mesurés de manière fiable avec un liquide avançant et reculant à un rythme très lent. Ce que nous connaissons jusqu'à ce jour, les angles d'avancement et de recul, et la différence est connue par l'hystérésis et qui est devenue une

signature de la surface réelle. La mesure de l'angle de contact statique par la méthode de chute sessile devient plus précise et reproductible au fur et à mesure que la procédure et l'instrument sont améliorés [145].

En raison de la simplicité de la technique, la mesure de l'angle de contact est devenue un outil très populaire pour la caractérisation de surface et l'étude de diverses interactions liquide-solide. Les gouttelettes liquides sont généralement de l'ordre du millimètre. Puisque l'angle de contact est capturé optiquement, la surface solide doit être parfaitement plane pour l'observateur. Les constituants sur la surface solide doivent être homogènes, aussi, par rapport à la taille de la gouttelette liquide [146]. A l'aide de cette méthode relativement simple, les composantes de l'énergie de surface des plaques solides et leurs caractères acido-basiques peuvent être en général évaluées. Bien que les résultats soient dépendants de nombreux paramètres, une analyse simple des résultats est possible et permet d'accéder aux énergies de surface de nombreux matériaux

L'énergie de surface γ d'un solide est définie comme la variation d'enthalpie libre (G) nécessaire pour accroître l'aire de la surface (A) de δA :

$$\gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,P,n} \quad \text{Eq 2.1}$$

Dans le cas des solides, il n'y a pas de méthode directe de mesure de l'énergie de surface γ_s . Pour la déterminer, on utilise une méthode indirecte : la mesure des angles de contact.

La mesure des angles de contact se base sur l'existence d'une ligne (la ligne triple) pour laquelle trois phases : liquide, solide et vapeur sont en contact (Figure 2.6).

Sur cette ligne, les trois phases sont en équilibre si bien que la somme des tensions interfaciales est nulle et on obtient, après projection, la relation (Eq 2.2):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times \cos \theta \quad \text{Eq 2.2}$$

Cette relation est l'équation d'Young et sa validité requiert les conditions suivantes

- l'équilibre thermodynamique est effectivement atteint,
- la surface du solide est lisse, rigide, uniforme et homogène,
- il n'y a pas de réorganisation conformationnelle de la surface en contact avec le liquide,
- l'énergie de surface du liquide est constante et connue avec précision,

Il n'y a pas d'interaction "parasite" entre solide et liquide (gonflement, extraction).

D'après les travaux de Bangham et Razouk [147] ayant remarqué que la vapeur du liquide est souvent adsorbée en surface du solide, ce qui donne une diminution de l'énergie de surface de ce dernier, la différence s'appelle la pression d'étalement (π_e). Relation (Eq 2.3) :

$$\gamma_{SV} = \gamma_S^0 - \pi_e \quad \text{Eq 2.3}$$

avec,

γ_S^0 : énergie de surface du solide dans le vide,

π_e : pression d'étalement de la vapeur à la surface du solide.

Dans le cas où $\theta > 10^\circ$, π_e est négligeable.

Le terme γ_{SV} peut donc être remplacé par γ_S^0 qui est une propriété intrinsèque du solide.

La relation de Dupré permet de relier le travail d'adhésion W_{SL} , défini comme le travail nécessaire à la séparation liquide-solide pour créer deux nouvelles surfaces indépendantes (L) et (S), à l'énergie interfaciale γ_{SL} : (Eq 2.4)

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \text{Eq 2.4}$$

En combinant cette équation avec l'équation d'Young on obtient la relation (Eq 2.5) :

$$W_{SL} = \gamma_L \times (1 + \cos \theta) \quad \text{Eq 2.5}$$

Les travaux de Fowkes ont permis de relier le travail d'adhésion W_{SL} aux interactions intermoléculaires qui se produisent à l'interface. Pour cela, il discerne le travail provenant des interactions dispersives qui sont toujours présentes de celui provenant des interactions non dispersives observées lorsque l'un au moins des deux composés est polaire d'où :

$$W_{SL} = W_{SL}^d + W_{SL}^{nd} \quad \text{Eq 2.6}$$

En combinant cette relation (6) avec celle de Dupré, on obtient la relation suivante (Eq 2.7):

$$W_{SL} = W_{SL}^d + W_{SL}^{nd} = \gamma_L \times (1 + \cos \theta) \quad \text{Eq 2.7}$$

avec,

γ_{LV} la tension superficielle du liquide en équilibre avec sa vapeur,

γ_{SV} l'énergie libre de surface du solide en équilibre avec la vapeur de liquide,

γ_{SL} l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide,

θ l'angle de contact.

La mesure des angles de contact est donc une mesure indirecte des interactions interfaciales qui se produisent entre le liquide et le solide.

Selon Girifalco et Good [148], lorsque deux phases A et B ne sont pas miscibles et qu'elles n'interagissent que via des interactions dispersives alors l'énergie interfaciale obéit à la relation suivante (Eq 2.8):

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \times (\gamma_A \gamma_B)^{1/2}$$

Eq 2.8

Fowkes a proposé la relation suivante, puisque dans ces systèmes seule la valeur des angles de contact influencé par les interactions dispersives :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \times (\gamma_A^d \gamma_B^d)^{1/2} \quad \text{Eq 2.9}$$

En associant cette relation avec l'équation d'Young on obtient l'équation de Girifalco-Good-Fowkes-Young (Eq 2.10) :

$$\cos \theta = -1 + \frac{2 \times (\gamma_S^d \times \gamma_L^d)^{1/2}}{\gamma_L} \quad \text{Eq 2.10}$$

Les méthodes utilisées pour mesurer les angles de contact sont très diverses. Ainsi, il est possible de les déterminer soit, en éclairant avec un laser le ménisque que fait le liquide avec la surface solide, et en mesurant la déflexion du faisceau laser soit, en s'appuyant sur les propriétés optiques d'un coin de liquide, mais la technique la plus simple et la plus répandue consiste en la mesure directe des angles grâce à un goniomètre. C'est ce dernier choix qui a été retenu dans notre étude. Un appareil de chez RAME-HART.inc (model : 100-00-230) a été utilisé. Il se compose de trois parties principales (figure 2.7) :

- une source lumineuse associée à un collimateur
- un porte échantillon
- et une lunette optique de lecture

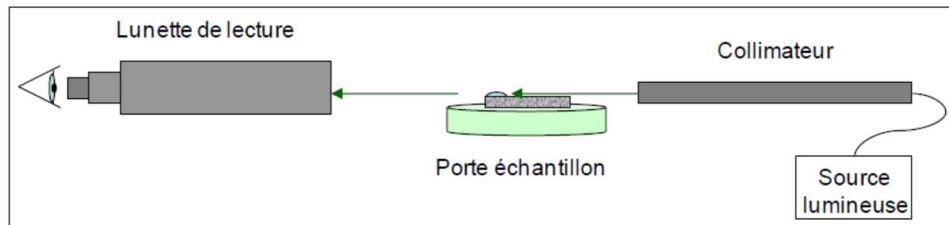


Figure 2.7 : description d'un goniomètre

Un disque radian disposé sur la lunette optique permet par la suite d'effectuer la lecture de la valeur de l'angle déterminé d'une part par la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, et d'autre part avec la surface du substrat. Pour chaque substrat analysé, la valeur de l'angle de contact relevé est la moyenne de six mesures réalisées à l'aide de trois gouttes de chaque liquide, de 3 μL d'eau ultra-pure et de 1,5 μL de diiodométhane.

Nous recommandons fortement d'utiliser des techniques complémentaires de caractérisation de surface, telles que la microscopie à force atomique (AFM) ou la microscopie électronique à balayage (MEB), lors de l'étude de surfaces planes ou rugueuses hétérogènes microscopiques. Bien que les échantillons de petite surface et les surfaces courbes ou super-rugueuses ne soient pas couverts dans ce chapitre, nous croyons que ces mesures peuvent encore être effectuées par une modification appropriée de l'appareil et de la procédure basée sur un principe connu

2.1.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. L'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau est réalisée à partir de la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Cette méthode est considérée simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle est utilisée surtout pour analyser des matériaux organiques que pour les matériaux inorganiques. Tous les types d'échantillons peuvent être pratiquement caractérisés, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage en réflexion totale atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $< 10^{-6}$ m)
- Poudres (dispersées dans une pastille de KBr) : montage en transmission.

Dans cette méthode, le faisceau infrarouge est dirigé vers un cristal transparent en IR et avec un indice de réfraction élevé (diamant, Ge, ...). Le faisceau IR est réfléchi à l'interface échantillon-cristal puis dirigé vers le détecteur. Afin que le détecteur reçoive un signal, il faut que l'échantillon soit en contact intime avec le cristal. Du fait des conditions de continuité du champ électrique, la réflexion n'est pas totale et est perturbée par la formation d'une onde progressive appelée onde évanescente. (Figure 2.8)

Les spectres de transmission ont été obtenus sur un spectromètre IFS 66 (Bruker). Ce dispositif comporte principalement :

Deux lampes permettant l'analyse dans différents domaines spectraux

- ✓ Lampe Global (moyen IR : 400 à 7000 cm^{-1})
- ✓ Lampe Tungstène (proche IR : 7000 à 10 000 cm^{-1}).

Deux détecteurs :

- ✓ Détecteur DTGS (Sulfate de Triglycine Deutérée),
- ✓ Détecteur MCT (Mercure Cadmium Telluride) haute résolution refroidie à l'azote liquide pour limiter sa sensibilité aux bruits, plus particulièrement au bruit thermique.

Enfin, comme tout spectromètre, plusieurs outils optiques (miroirs, objectifs, monochromateur, réseaux...) sont intégrés dans le dispositif, afin de permettre l'optimisation du fonctionnement du spectromètre.

Les spectres de transmission FTIR ont été enregistrés entre 4000 et 500 cm^{-1} et accumulés 200 fois. Les spectres sont obtenus avec une résolution de 2 cm^{-1} en employant le détecteur DTGS. Les échantillons sont analysés directement sans KBr

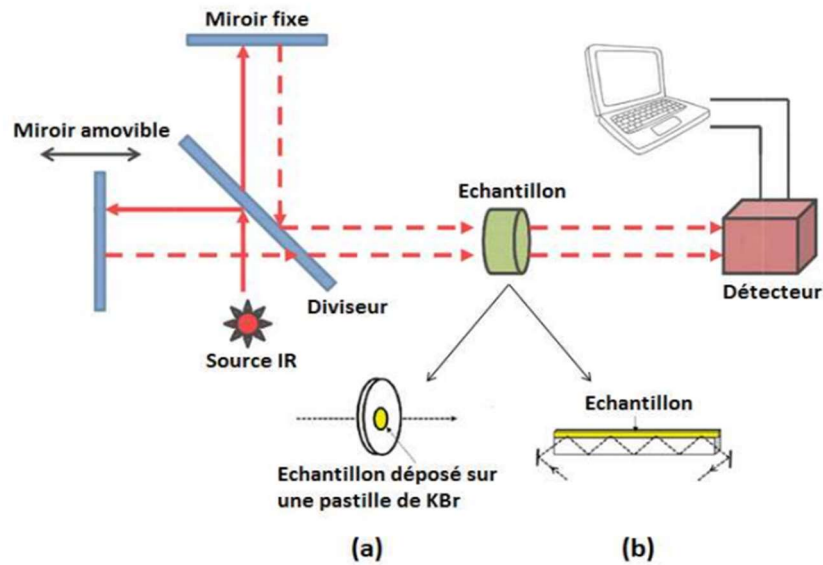


Figure 2.8. Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission et réflexion

2.1.3.3. Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM) est un instrument qui crée des images agrandies qui révèlent des informations à l'échelle microscopique sur la taille, la forme, la composition, la cristallographie et d'autres propriétés physiques et chimiques d'un échantillon. Le principe de fonctionnement de base du MEB implique la création d'un faisceau finement focalisé d'électrons énergétiques au moyen de l'émission d'une source d'électrons. Ces interactions électrons-matière vont produire des images 2D ou 3D avec une résolution nanométrique de la surface d'un échantillon et une grande profondeur du champ. Un fin faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser. La figure 2.8 présente l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon [121].

Les images MEB ont été obtenues après métallisation de l'or grâce au microscope électronique à balayage (Hitachi type 2300).

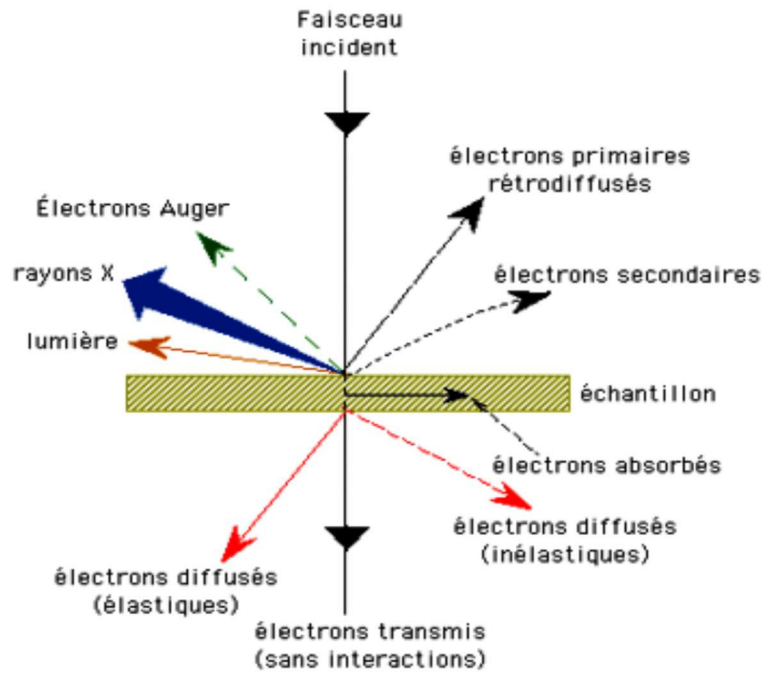


Figure 2.9 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon [121].

2.1.3.4. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre double faisceau `CARY 100 UV Visible. Il comporte une source de lumière, un monochromateur et un détecteur. La source lumineuse est composée de deux lampes : une lampe au deutérium pour l'UV (200-340nm) et une lampe au tungstène pour la gamme visible (340-900 nm). Le rayonnement polychromatique est dispersé en fonction de la longueur d'onde pour faire une analyse spectrale. Cette dispersion est réalisée par un monochromateur fonctionnant avec un réseau. Le photodétecteur reçoit le faisceau et le transforme en courant électrique. Afin de traiter le signal électrique, le spectromètre est relié à un ordinateur (Compaq Prosignia 320 desktop). Un logiciel (Cary software) a été utilisé pour l'acquisition et l'analyse des données.

2.2.3.5. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique des fibres est déterminée par une technique d'adsorption des colorants d'après une méthode de Smith et Coackly [149], Andreadakis [150], Hachache [88]. L'utilisation de colorants est particulièrement intéressante car elle est simple et permet pour une analyse colorimétrique rapide des solutions.

La plupart des colorants constitués d'une grande structure organique avec joint groupes ioniques. La partie organique de la molécule de colorant est hydrophobe tandis que les

composants ioniques sont hydrophiles. Selon Giles et Nakhwa [151], un certain nombre de propriétés du soluté sont nécessaires pour donner des mesures fiables de la surface spécifiques :

- Le soluté doit être polaires pour assurer une forte adsorption (attachement) sur la surface du solide.
- il devrait également avoir une partie hydrophobe afin d'assurer l'adsorption par les solides apolaires.
- le soluté devrait être facilement soluble dans l'eau et les solvants non polaires.
- La surface spécifique est calculée comme suit (voir la relation Eq 2.11):

$$S = Y \times N \times A \quad \text{Eq 2.11}$$

S : Surface spécifique (m^2/g)

Y : Quantité du colorant adsorbée (mol/g)

N : Nombre d'Avogadro = 6.023×10^{23} molécules/mol

A : Surface couverte par chaque molécule de crystal violet = 50 \AA^2 , [88].

Dans ce présent travail, le crystal violet a été choisi comme colorant de référence dont la structure chimique est la suivante : (Figure 2.10)

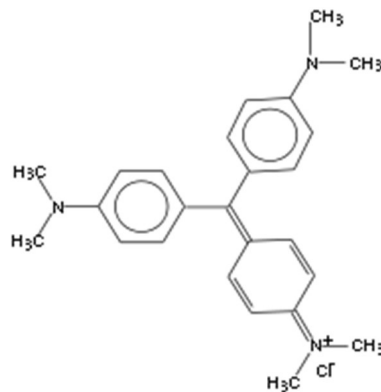


Figure 2.10 : Structure chimique du Crystal violet, [152]

Nom chimique : Chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino) benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium (Aldrich ref C3886)

Formule brute : $\text{C}_{25} \text{H}_{30} \text{N}_3 \text{Cl}$

L'adsorption de ce colorant a été effectuée sur les fibres de polypropylène vierges et traités par plasma N_2 , CO_2 , N_2/H_2 . Le dosage du colorant a été effectué par Uv-Visible à $\lambda = 590$ nm.[88] La mesure de surface spécifique des fibres PP a été réalisée grâce à l'étude de l'adsorption de ce colorant à partir d'une solution aqueuse de concentration connue. La surface spécifique est calculée à partir de la méthode citée précédemment.

2.1.3.6. Étude de Vieillessement :

Dans les applications nécessitant une mouillabilité ou fonctionnalisation stable, le vieillissement et la récupération de l'hydrophobie sont des paramètres clés dans un procédé plasma. La variation de l'angle de contact de l'eau sur le polypropylène traité par trois types de plasmagène (N_2 , N_2/H_2 , CO_2) a été suivis pendant une période de stockage jusqu'à 60 jours.

2.3. Adsorption de l'ammonium quaternaire (aliquat336) sur les fibres d'aquatextile en polypropylène FPP

2.3.1. Étude de l'adsorption de l'ammonium quaternaire (Aliquat336 ou TOMA-Cl)

Bien que notre intérêt soit focalisé sur les tensioactifs cationiques et, en particulier, les ammoniums quaternaires, le chlorure de trioctylméthylammonium, Aliquat 336, a été l'agent principal utilisé et étudié dans cette thèse. Il est caractérisé par trois chaînes alkyle comprenant 8 atomes de carbone et une tête polaire de type méthylammonium positivement chargée avec un ion chlorure comme contre-ion (figure 2.11). Il s'agit en effet d'un mélange de deux ammoniums substitués soit par un groupement alkyl en C_8 (octyl) ou C_{10} chaînes (capryl) (figure 1) avec le C_8 qui prédomine. Le dérivé en C_8 est prépondérant. C'est un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et réactif d'extraction en hydrométallurgie.[88, 153].

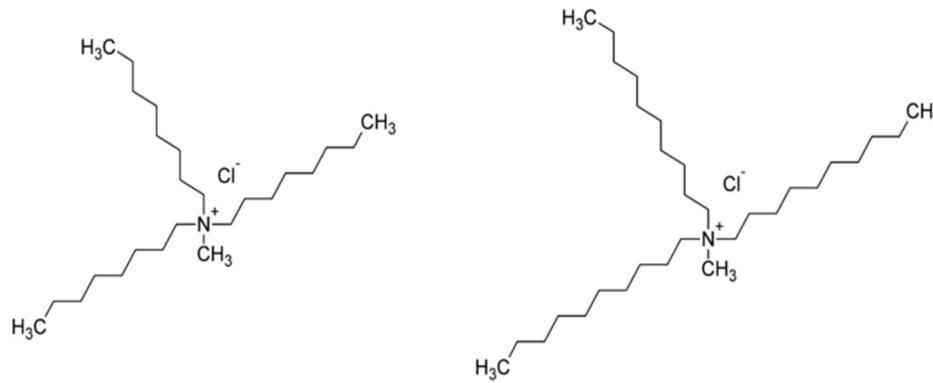


Figure 2.11 : Structure chimique de l'aliquat 336

2.3.1.1. Procédure d'adsorption [88, 153],

L'adsorption de l'ammonium quaternaire, trioctylmethylammonium chloride (TOMA-Cl ou Aliquat 336), sur les fibres de polypropylène traitées par plasma des différents gaz plasmagène (N₂, CO₂, N₂/H₂, CF₄ et He) FPPT et non traitées FPPNT a été effectuée en batch en utilisant un agitateur magnétique, sous des conditions opératoires bien précises telles que la température (T varie entre 23-25 °C), concentration initiale de l'adsorbat (C₀ = 0,01 N) et la masse de l'adsorbant (m_s = 0.058 g).

Après, le surnageant a été clarifié et la teneur en ammonium quaternaire déterminée par un dosage volumétrique, détaillé ci-dessous. Le taux d'adsorption a été calculé par la relation suivante (Eq 2.12):

$$Q = \frac{C_i - C_f}{m_s} \times V \quad \text{Eq 2.12}$$

Avec :

Q : la quantité adsorbée (mg/g).

C_i : Concentration initiale de l'Aliquat336[®] (TOMA-Cl) (mg/L).

C_f : Concentration finale de l'Aliquat336[®] (TOMA-Cl) (mg/L).

M_s : Masse des fibres de PP.

V : volume d'imprégnation (mL).

- Procédure du dosage de l'Aliquat 336 :

- ✓ Transférer l'échantillon à doser dans un bêcher.
- ✓ Ajouter 10 ml de l'acide acétique, puis 10 ml de l'acétate de mercure.
- ✓ Mélanger l'ensemble pendant 10 min.
- ✓ Ajouter quelques gouttes de cristal violet.
- ✓ Titrer avec la solution d'acide perchlorique jusqu'à la disparition de la couleur violette et l'apparition de la couleur jaune verdâtre.

La méthode de dosage de l'ammonium quaternaire et la méthode de calcul du taux d'adsorption ont été utilisés dans toutes nos expériences suivantes.

2.3.1.2. Etude thermodynamique

Dans cette partie le même protocole expérimental a été suivi en variant seulement l'un des facteurs suivants :

- Concentration initiale du TOMA-Cl : 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08 N
- Température de traitement : 4, 15, 25, 35, 45 °C

2.4. Extraction de la pénicilline G sodique

La pénicilline G (PEN G) (figure 2.12), appartient à la classe des antibiotiques β -Lactames ; c'est l'un des premiers antibiotiques préparés qui peut inhiber la synthèse de la paroi bactérienne de cellules bactériennes. Il est largement appliqué dans les essais cliniques en raison de sa forte activité anti-bactéricide, large spectre, faible toxicité, et une excellente répartition. En outre, le PEN G est la matière première des pénicillines semi-synthétiques [154].

Le procédé classique de fabrication de la PEN G implique généralement cinq étapes: filtration, extraction par solvant, de réextraction, cristallisation, et le séchage. L'étape de ré-extraction est l'une des plus importantes dans ce procédé, car d'elle dépend la productivité et la pureté de ce composé. Classiquement, cette opération est accomplie à partir du bouillon de fermentation par extraction physique[154].

C'est dans ce contexte que s'inscrit, la troisième partie de cette thèse. En effet, l'adsorption de cet antibiotique sur les fibres traitées et non traitées a été étudiée. Les aspects cinétiques et thermodynamiques de cette adsorption ont été considérés à travers la mesure de l'effet des différents paramètres opératoires

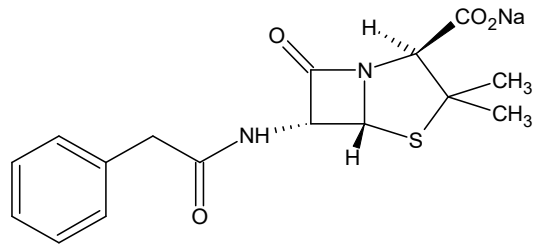


Figure 2.12 : Pénicilline G sodique

3.RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie, les principaux résultats obtenus dans cette étude seront présentés et amplement discutés. La modification de la surface des fibres de PP constituant l'*Aquafourrure* par plasma radiofréquence étant le départ dans le plan de notre démarche expérimentale. Cette modification comprend, comme nous l'avons déjà signalé, l'optimisation des paramètres opératoires en utilisant des films en polypropylène comme échantillon.

La valorisation des propriétés interfaciales acquises initialement à l'issue du traitement par plasma a été envisagée, ensuite, par une adsorption de l'Aliquat 336 (ammonium quaternaire à longues chaînes aliphatiques) sur les surfaces traitées. Le matériau polymérique, ainsi modifié, a été prédestiné pour l'extraction d'antibiotique en tant que model d'un agent bioactif.

3.1 Modification du polypropylène par plasma N₂, N₂/H₂ et CO₂

Afin de déterminer les paramètres de décharges optimaux réalisés dans le plasma avec certains gaz comme l'azote et le dioxyde de carbone pour arriver à obtenir une surface plus hydrophile possédant une énergie de surface de l'ordre de 20 mJ.m⁻² et dans le but de fixer par la suite des molécules spécifiques pour une fonctionnalisation supplémentaire. La mesure de l'angle de contact constitue ici une évaluation directe des propriétés superficielles du polymère en relation avec la variation des facteurs opérationnels du plasma.

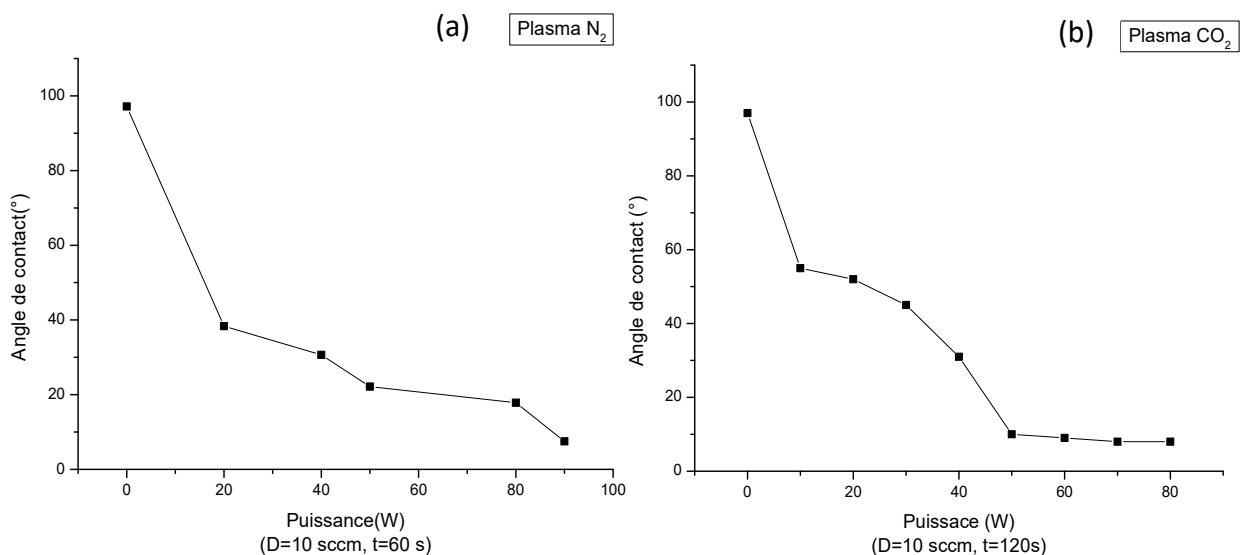
3.1.1 Effet des paramètres de décharge sur l'évolution du caractère hydrophobe des supports de polypropylène après traitement

3.1.1.1. Effet de puissance de décharge

La variation du caractère hydrophile de la surface en fonction de la variation de la puissance de décharge est représentée sur le graphique 3.1. Les paramètres correspondant au débit et au temps de décharge sont fixés à 10 sccm et 60 s pour N₂ et 10 sccm et 120 s pour le CO₂.

La pression dans l'enceinte du réacteur lors de la décharge est maintenue constante ($p \approx 10^{-2}$ mbar).

Il est important de signaler que la variation de la mouillabilité du polymère évolue de la même façon. Plus la puissance est importante, plus l'angle de contact entre la goutte d'eau ultra-pure déposée et la surface de l'échantillon est faible. Les deux courbes présentent une décroissance rapide de la valeur de l'angle de contact jusqu'à une valeur de la puissance de l'ordre de 50 W à 60 W, respectivement pour N_2 et CO_2 . Au-delà de ces valeurs, il semble que l'augmentation de la puissance de décharge n'affecte plus l'environnement chimique au niveau de la surface. La valeur de l'angle de contact demeurant presque constante et avoisine 4° et 10° respectivement pour les deux gaz à la fin du traitement. Cette stabilité est remarquable dans le cas du CO_2



Graphique 3.1 : Effet de la puissance du plasma sur la variation de l'angle de contact sur le PP, (a) plasma N_2 , (b) plasma CO_2

Les traitements par plasma sélectionnés ne modifient que la surface du matériau sans altérer ses propriétés en bloque, ainsi que permettent la fixation de nouveaux groupes chimiques hydrophiles, ayant donc une plus grande affinité vers des molécules comme l'ammonium quaternaire [155].

Ces résultats montrent clairement que de nouvelles entités chimiques se sont formées sur la surface du polymère ne comportant initialement que des liaisons de type C-C et C-H,

comme on le sait. Ceci veut dire tout simplement qu'une réaction quantitative entre ces groupements et les espèces chimiques générées dans le plasma gazeux s'est produite. En effet, des radicaux de carbone peuvent être formés au niveau de la chaîne polymérique du PP. Ces radicaux de carbone seront successivement oxydés en groupes fonctionnels oxygénés tels que des groupements hydroxyle, carbonyle, et des groupes carboxyle [155, 156], et interagir par la suite avec des espèces comme N_2^* . Ces réactions consécutives peuvent créer de nouveaux groupements fonctionnels tels que les amines, les amides, les éthers, les carboxyles et les carbonates liées à l'azote et l'oxygène sur la surface du polymère. Ceci peut être illustré par la figure 3.1. Plus la concentration de N_2 et N_2^* excités augmente dans le plasma, les fractions atomiques de l'oxygène et de l'azote incorporés à la surface du polymère augmentent aussi, comme il est montré dans de nombreux travaux,[3, 88, 155]

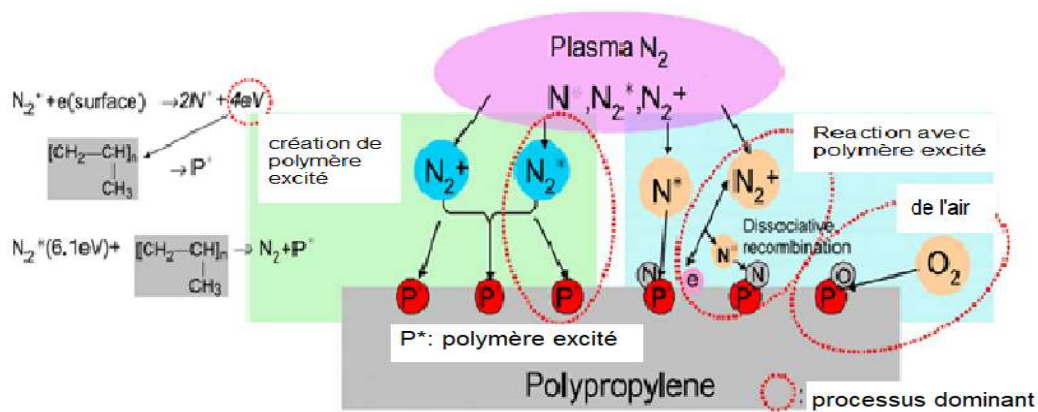
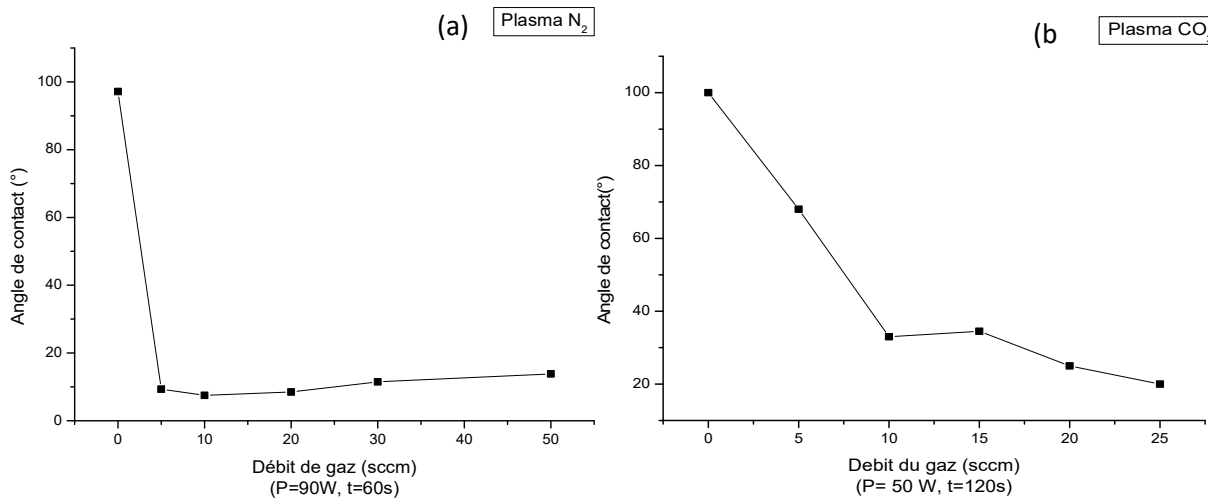


Figure 3.1 : Schéma montrant les interactions possibles entre les constituants d'un plasma N_2 et la surface du polypropylène d'après [3].

3.1.1.2. Effet de débit de gaz lors de la décharge plasma

Normalement, lors d'une décharge plasma, le débit de gaz doit rester constant durant le traitement de la surface. Ceci permet d'assurer au sein de l'enceinte du réacteur une quantité toujours identique en espèces réactives [157]. Les variations de l'angle de contact de l'eau permettent d'évaluer l'influence de ce facteur -débit du gaz- sur l'activation de la surface de PP pour une puissance effective de 90 W. les résultats obtenus sont représentés dans le graphique 3.2.



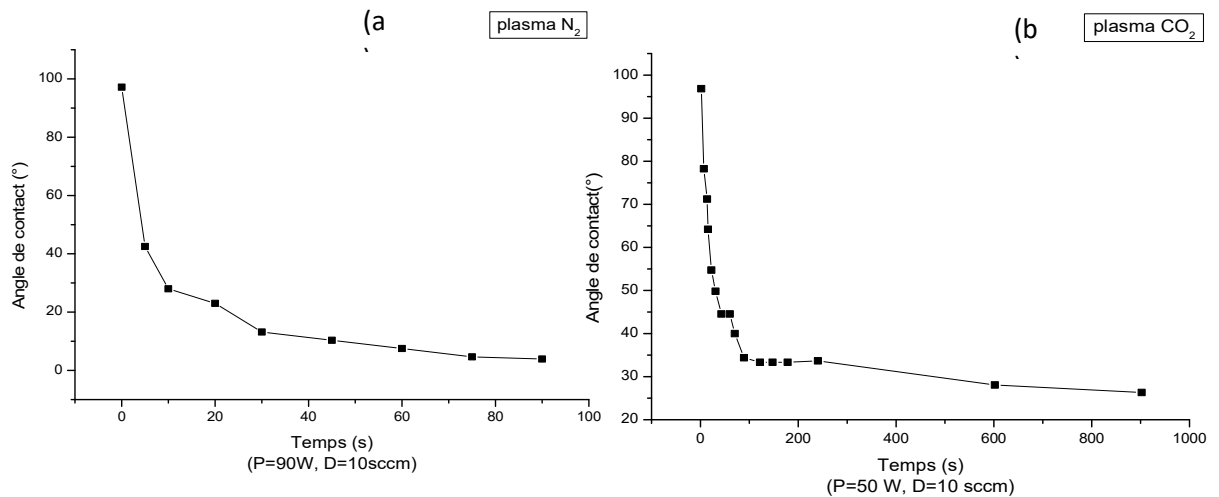
Graphique 3.2 : Effet de la variation du débit du gaz dans le plasma sur l'angle contact du système eau-PP.

Naturellement, ces résultats montrent que la valeur de l'angle de contact diminue avec l'augmentation du flux de gaz à partir d'une valeur correspondant à 5 sccm pour N₂. A des valeurs supérieures, une très légère augmentation de l'angle est observée, mais reste toujours faible par rapport au PP vierge. ($\Theta < 20^\circ$). Il est évident qu'en augmentant le débit du gaz, la concentration des espèces plasmagènes augmente [158]. Ce qui peut inverser le taux d'interaction de celles-ci avec la surface du polymère car la collision entre elles augmente aussi.

Dans un plasma d'oxygène, les espèces responsables de la dégradation et de la fonctionnalisation du polymère sont l'oxygène atomique. Plusieurs travaux ont confirmés que plasma CO₂ génère des fonctions oxygénées plus que les autres gaz tel (CO, NO, NO₂ ou O₂). Pour cette raison l'effet dégradant du CO₂ était beaucoup plus remarqué. [158-161].

3.1.1.3. Effet du temps de la décharge de plasma

Le dernier paramètre influençant l'activation de la surface de PP est le temps de traitement durant lequel la puissance et le débit de gaz vont être maintenus constants. La variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau ultra-pure déposée sur les surfaces traitées à différents temps est reportée sur le graphique 3.3.



Graphique 3.3 : Effet du temps sur la variation de l'angle de contact sur le PP, (a) plasma N₂, (b) plasma CO₂

Plus le temps de traitement augmente -puissance de la décharge et débit de gaz maintenus constants-, plus la valeur de l'angle de contact avec la surface décroît, ce qui veut dire que la mouillabilité du polymère augmente. En tant de facteur cinétique principal, il est remarquable de noter qu'une durée de décharge élevée de l'ordre de 100 s est à même suffisante pour conférer à la surface du PP une hydrophilie maximale (ce qui correspond à un angle de contact minimal).

Par comparaison des deux gaz dans les conditions expérimentales pratiquées, il apparaît que le plasma N₂ permet d'obtenir une hydrophilie meilleure. En effet, un angle de contact eau-PP moins que 10° est atteint dans ce cas. Ceci peut être expliqué par un rendement de fonctionnalisation plus élevé, comme il a été signalé dans la littérature pour le même type de polymère[162]. Un traitement plasma CO₂ plus long (900 s) n'est en mesure d'atteindre l'hydrophilie obtenue avec N₂ en un temps beaucoup plus court. Un angle de contact non inférieur à 27 ° est juste obtenu avec ce plasma. Ceci est probablement dû à un effet de dégradation accrue par la fonctionnalisation par plasma CO₂ qui produit des espèces de gravure tel que l'oxygène atomique [163].

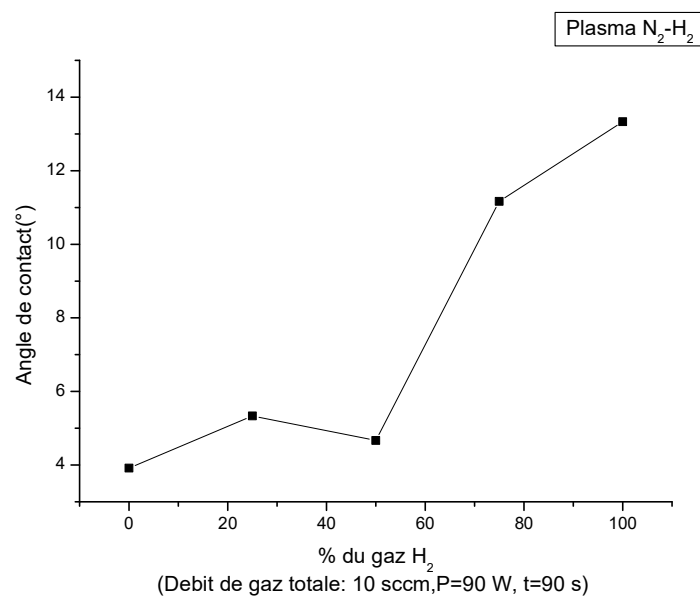
A partir des résultats précédents, on est en mesure de choisir les conditions opératoires pour lesquels une augmentation significative de l'hydrophilie de la surface du polypropylène peut être obtenue. Ces conditions sont :

Plasma N₂ : P = 90W, D = 10sccm et t = 90 s donne un angle de contact de 4°

Plasma CO₂ : P = 50W, D = 10 sccm et t = 150 s donne un angle de contact 10°

2.1.1.4. Effet du gaz d'hydrogène dans le plasma N₂ sur l'angle de contact

Afin d'augmenter la concentration des groupes amines sur la surface du polypropylène traitée comme suggéré [88], et d'assurer en même temps une fonctionnalisation meilleure, de l'hydrogène gazeux a été ajouté à la phase de plasma N₂. Cette mesure devrait favoriser la formation des radicaux NH dans la phase de plasma pour, ensuite, permettre une fixation consistante des groupes amines sur la surface du polymère. Les résultats obtenus avec ce traitement sont présentés dans le graphique 3.4, qui nous montre la variation de l'angle de contact eau-PP avec le taux de H₂ dans le plasma.



Graphique 3.4 : Effet du pourcentage du H₂ dans le plasma N₂ sur l'angle de contact

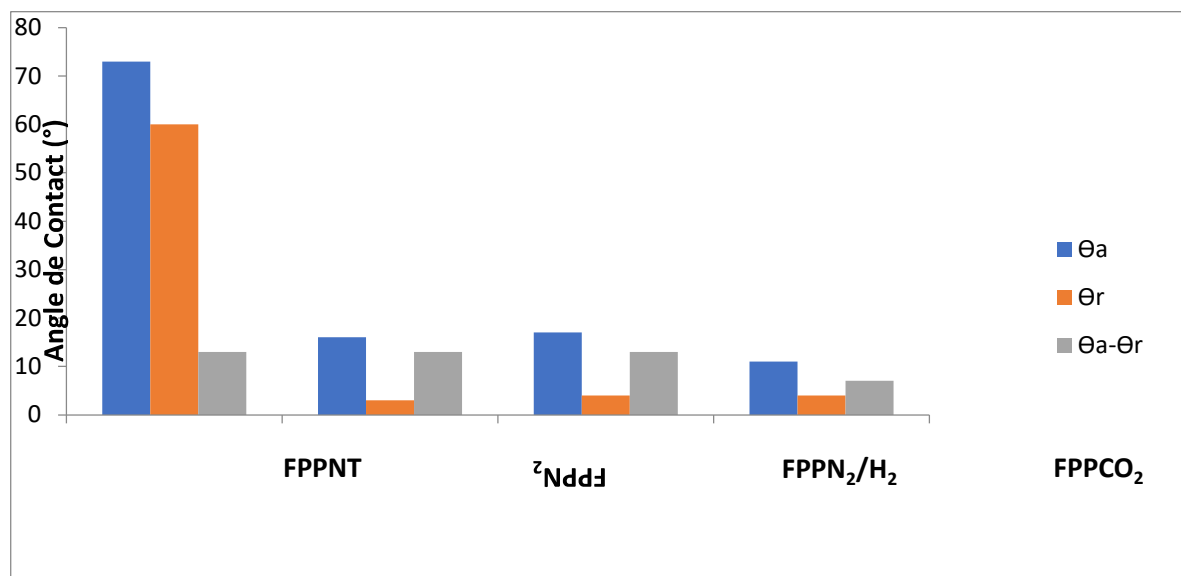
D'après le graphique 3.4 présenté, il semble significatif de dire que l'addition de l'hydrogène à l'azote dans le plasma n'apporte pas de grands changements dans la modification des propriétés de surface du polymère en terme d'hydrophilie car l'angle de contact mesuré reste

faible et du même niveau que lorsque l'azote est utilisé seul. Ceci est vrai uniquement lorsque le taux de H_2 reste inférieur à 50%. En effet, à des concentrations plus élevées, l'hydrophilie (mouillabilité à l'eau) diminue d'une manière drastique -l'angle de contact augmentant- du fait que le milieu gazeux s'appauvrit en espèces actives azotées. Ce constat nous a permis à choisir un plasma N_2/H_2 à proportions égales de gaz pour la fonctionnalisation ultérieure des fibres PP [88].

3.1.1.5. Étude de l'hystérésis du polypropylène

Cette mesure correspond à la caractérisation de l'angle de contact dynamique et de son évolution avec la vitesse de déplacement du liquide sur une plaque inclinée. On peut distinguer l'angle à l'avancée θ_a qui se trouve à l'avant de la goutte et l'angle de retrait θ_r qui se trouve à l'arrière. La différence entre ces angles provient généralement de la rugosité et de l'hétérogénéité de la surface, ou encore d'une contamination de la surface.

Nos mesures ont été effectuées ici sur des films de polypropylène et l'angle d'inclinaison retenu est de 50° . Les résultats obtenus de cette mesure sont représentés dans le graphique 3.5.



Graphique 3.5 : Hystérésis produit sur un film de polypropylène après un traitement par plasma.

Il est bien connu que les interactions du plasma (N_2 , N_2/H_2 et CO_2) avec la surface du solide provoquent une hystérèse (graphique 2.5) reflétant une hétérogénéité de surface du matériau modifié. Cette dernière peut s'expliquer par la fonctionnalisation et /ou l'augmentation de la

rugosité générée notamment par des phénomènes de dégradation du matériau polymérique traité, comme il a été déjà insinué [162, 164].

3.1.1.6. Calcul de l'énergie de surface

Ce calcul vise une étude quantitative comparative des propriétés dispersives, polaires et acido-basiques au niveau de la surface du polymère étudié. Dans cette optique, nous avons choisi la théorie de Fowkes et le modèle d'Young qui s'appuie sur la considération des interactions électrostatiques qui dissocient entre les interactions de nature dispersives des interactions polaires, en calculant les composantes polaire γ_s^p et dispersive γ_s^d de l'énergie de surface γ_s^t tel que:

$$\gamma_s^t = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (13)$$

Par ailleurs, la théorie de Owens-wends permet d'avoir, quant à elle, une estimation du caractère acido-basique de la surface traitée par plasma.

L'ensemble des mesures visant la détermination des énergies de surface étant effectué en considérant trois liquides de référence : à savoir l'eau, le diiodométhane et le glycérol. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 3.1.

D'après celui-là, on remarque que le film de polypropylène non traité possède une énergie de surface totale égale à 35.94 mJ/m². γ_s^t comprenant une énergie de surface polaire faible de 0.46 mJ/m² et une énergie de surface dispersé de 35.47 mJ/m². Après traitement par plasma N₂, N₂/H₂ et CO₂ une augmentation de cette énergie de surface pour les trois type de gaz plasmagènes jusqu' à 73.94, 73.30 et 72.81 mJ/m², respectivement. Dans la composante polaire, l'augmentation de l'énergie de surface polaire est de 98 % alors que l'énergie de surface dispersée reste presque inchangée. Ceci est dû à la modification de la polarité de la surface du PP après le traitement par plasma par la création de groupements fonctionnels polaires tels que C=O, COOH, NO ou NO₂. La confirmation de ces propos demande, néanmoins plus d'investigations de nature spectroscopiques

Tableau 3.1 Energie de surface du polypropylène vierge et traité par plasma N₂, N₂/H₂ et CO₂

	PP-NT	PP-N ₂	PP-N ₂ /H ₂	PP-CO ₂
Θ Eau	96°	5.5	8	10
Θ Diodomethane	47.66	20	24.17	25.88
Θ glycérol	76	10.83	11.66	14.83
Energie de surface Fowkes				
γ_s	35.94	73.94	73.30	72.81
γ_{ps}	0.46	41.84	42.42	42.46
γ_{ds}	35.47	32.10	30.87	30.357
Energie de surface Acide-Base				
$\gamma_s\gamma_s$	36	65.23	64.74	63.86
γ_{lws}	35.57	47.78	46.44	45.83
γ_{-s}	0.15	44.72	44.54	44.92
γ_{+s}	0.31	1.7	1.87	1.81

Dans le cas où les propriétés acido-basiques sont considérées, on remarque aussi une augmentation consistante de l'énergie de surface du matériau traité de 36 jusqu'à 65.23, 64.74 et 63.86mJ/m², respectivement, pour les trois types de plasma. Cette augmentation provient de l'augmentation de la composante anionique γ_s et une légère augmentation des autres composantes γ_{lws} et γ_{+s} . Nous avons ici, par conséquence, une confirmation que la surface du polypropylène a acquis, après traitement au plasma, des fonctions anioniques.

Les fibres et les films traités aux plasmas N₂, N₂/H₂ et CO₂ et obtenus dans l'ensemble de l'étude précédente ont été utilisés dans les travaux expérimentaux qui vont suivre et à titre de comparaison des plasmas de type H_e, CF₄, d'après des travaux antérieur [88, 162], ont également été étudiés

3.1.2. Caractérisation des fibres de polypropylène

Une caractérisation morphologique –par microscopie électronique à balayage- et spectroscopique –par FTIR- a été effectuée sur les fibres de PP (*aquatextile*) traitées par plasmas afin d'évaluer la modification apportée au matériau. Une procédure expérimentale a été aussi entreprise pour la détermination de la surface spécifique du polymère traité.

3.1.3. Analyse par MEB

Par analyse microscopique, au MEB, des fibres vierges et traitées par plasma, les microphotographies obtenues sont présentées dans la figure 3.2. L'observation de ces photos nous permet de signaler l'absence d'une altération du matériau après traitement au plasma. En effet, on peut bien voir que la topographie n'est pas ou peu modifiée par le traitement par rapport à la topographie de la fibre vierge. Ceci est un bon signe dans la mesure où le matériau polymérique n'est pas détruit par plasma, qui, rappelons-le ici, il est du type froid. Cette observation est valable pour les trois types de plasma. En fait, ce résultat est confirmé par les mesures de l'hystérésis de l'angle de contact de l'eau ; seulement une hystérésis de dix degrés a été mesurée

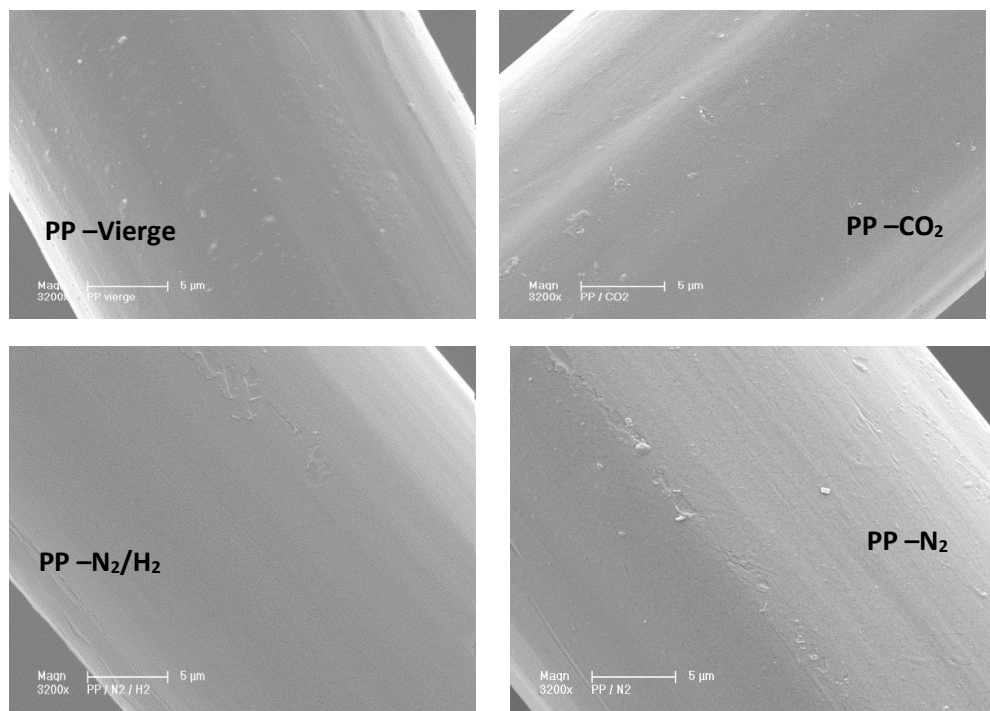


Figure 3.2 : Microphotographies des fibres de polypropylène traitées par plasma de base de différents gaz

Traitée par laser excimère -au niveau du CDTA-Alger avec un laser Krypton-Fluor, faisant partie des systèmes laser d'halogène-gaz inerte, La longueur d'onde de ce laser est $\lambda = 248$ nm) pour le même objectif, les fibres montrent une modification morphologique évidente ; au début elles ont une forme pleine et lisse alors qu'après irradiation, elles sont devenues vrillées, comme le montre la figure 3.3, d'après des travaux personnels de Mr Bal.Y et Mme Hachache. N (travaux pas encore publiés).

La spécificité de l'interaction laser - excimère est avant tout liée à la courte longueur d'onde des photons. Dans cette région du spectre UV (193 nm – 308 nm), beaucoup de polymères présentent des propriétés d'absorption au rayonnement élevée. Il en résulte que la profondeur de pénétration du rayonnement est souvent limitée à quelques centaines de nanomètres ou microns au plus. De plus, dans cette gamme spectrale, l'énergie véhiculée par un photon est susceptible d'induire en surface du polymère des effets photolytiques puisque cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison de beaucoup de liaisons rencontrées dans les polymères (C-H ou C-C), ce qui peut conduire à des altérations structurales.

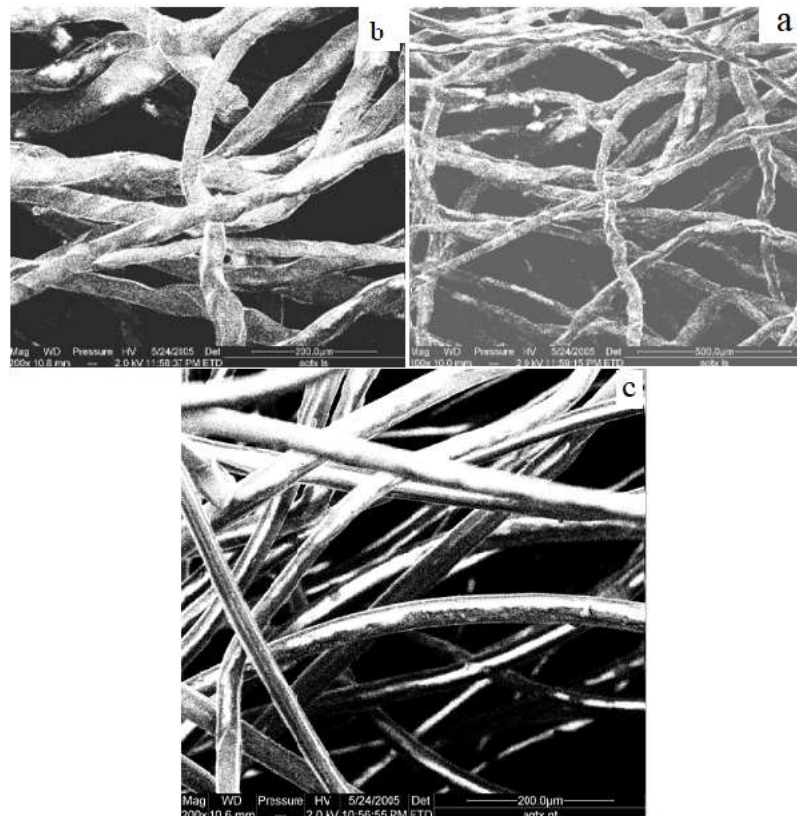


Figure 3.3 : Vue microscopique des fibres d'Aquatextile irradiés par laser KrF, $E = 180$ mJ (a : X100 , b : X 200) et c non traitées,. Photos enregistrées sur un instrument de type Philips, Quanta 200.

3.1.3. Caractérisation des fibres de PP par spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR)

La caractérisation chimique du polypropylène a été accomplie, ensuite, par spectroscopie FTIR –ATR sur les fibres de PP (et film) vierges et traités aux plasmas N₂ et CO₂. Les spectres ATR-FTIR obtenus sont exposés dans la figure 3.4. Les pics d'absorption à 2922 cm⁻¹ représentent la vibration du groupe CH₂ dans la chaîne principale de polymères PP, (figure en a).

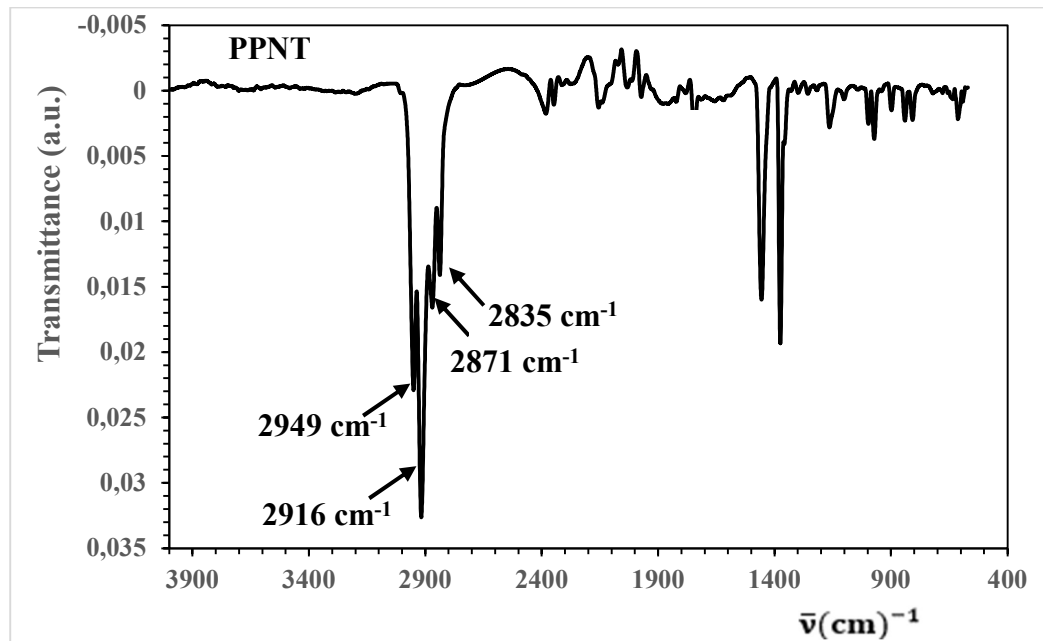


Figure 3. 4: Spectres FTIR des fibres vierges de polypropylène.

Le spectre des fibres non traité montre également quatre grands pics dans le domaine 3000–2800 cm⁻¹ : ces pics (2949 et 2871 cm⁻¹) peuvent être attribués respectivement aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques de CH₃, alors que les deux autres (2916 et 2835 cm⁻¹) sont dus respectivement aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques de CH₂ [165, 166] . Le spectre ATR-FTIR montre également deux pics intenses à 1460 et 1378 cm⁻¹ provenant des vibrations de déformation asymétrique de CH₃ et CH₂ et des vibrations de déformation symétriques de CH₃.

Il est bien connu que les pics produits dans le domaine moins que 1300 cm⁻¹ sont l'empreinte bien connue du PP isotactique. L'étirement asymétrique de la liaison C–C se produit vers 1167 et 974 cm⁻¹ alors que vers 844 et 810 cm⁻¹, les vibrations de bascule du CH₂ sont observées,[166].

La comparaison des spectres obtenus sur le matériau à l'état vierge et traité par plasma N_2 et CO_2 figure 3.5 montrée en a,b respectivement, présente une différence notable dans la région $1830-1580\text{ cm}^{-1}$. Un large pic vers 1739 cm^{-1} apparaît en raison de la présence probable de groupes carbonyle (CO) susceptibles d'être présents dans les fonctions cétone, aldéhyde et/ou carboxyle [166].

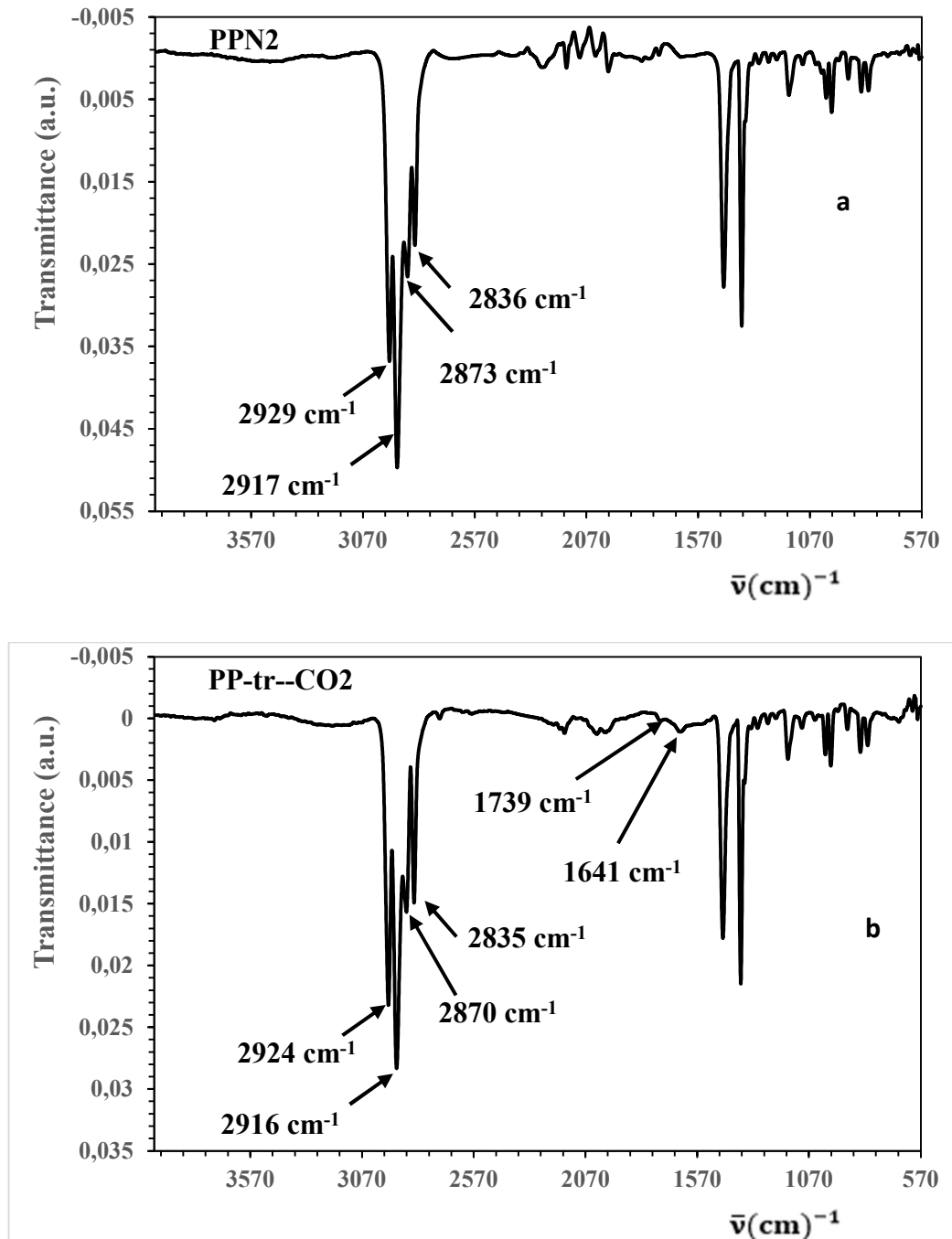


Figure 3. 5 : Spectres FTIR des fibres de polypropylène traitées : a) par plasma N_2 , b) par plasma CO_2

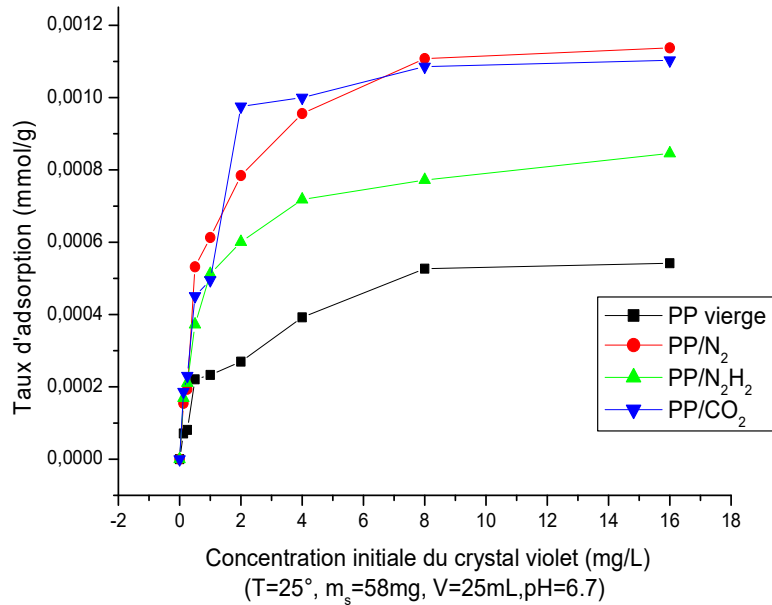
Des vibrations peu intenses peuvent être observées, notamment dans le cas du PP traité au plasma N_2 , vers $3400-3800\text{ cm}^{-1}$ et pouvant être attribuées aux vibrations des fonctions O-H (élongation) et N-H/C-H/O-H (élongation) dans les amines et amides. Cette suggestion étant soutenue par la présence d'un nouveau pic vers 1080 cm^{-1} , pouvant être attribué à un alkyle-amine. En effet, dans la zone $1020-1220\text{ cm}^{-1}$, on trouve souvent l'absorption de ce type de groupement avec la vibration (vers 1026 cm^{-1}) C-O (hydroxyle alcoolique). Cette observation nous amène à confirmer la formation de nouveaux groupements polaires, azotés et/ou carbonés, sur la surface du polymère traité aux plasmas étudiés. [56, 167, 168].

Cette formation semble plus importante dans le cas du traitement par N_2 . Ce constat se trouve en accord avec les résultats obtenus précédemment dans la quantification de l'hydrophilie générée après traitement.

3.1.3. Détermination de la surface spécifique des fibres

La surface spécifique d'un substrat solide est un facteur déterminant dans les phénomènes d'échange ou de réaction solide-liquide. Elle a été évaluée dans cette étude selon la méthode d'adsorption d'un colorant ; le crystal violet, CV. Les mesures effectuées sur les différents échantillons de polypropylène sont affichées dans le graphique 3.6 montrant les variations du taux d'adsorption de ce colorant en fonction de sa concentration initiale en solution, et ceci pour les fibres vierges ou traitées aux plasmas N_2 , N_2-H_2 et CO_2 .

L'analyse préliminaire de ces résultats montre, dans un premier temps, l'affinité réelle du matériau fibreux traité par plasma vis-à-vis du crystal-violet. En effet, il est remarquable de noter que le taux d'adsorption du CV augmente avec la concentration initiale jusqu'à l'obtention d'un palier qui explique la saturation de surface des fibres et état d'équilibre.



Graphique 3.6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du crystal violet sur fibres de PP vierges et traitées aux plasmas N₂, N₂/H₂ et CO₂

Une meilleure adsorption du colorant sur les fibres traitées par rapport aux fibres vierges est interprétée par le fait que, le premier cas, des interactions plus intenses sont produites entre ce soluté et l'interface solide mieux activée sous plasma car de nouvelles entités chimiques sont générées. En effet, parmi les quatre grands types de forces intermoléculaires qui sont les liaisons covalentes, les liaisons électrostatiques (ioniques), les liaisons hydrogène et les forces de van der Waals [169], certaines participent au phénomène d'adsorption ayant lieu ici

Pour les polyoléfines comme dans le polypropylène, la présence de liaison covalente est absente dans les interactions colorant-fibre à cause de l'absence des sites réactifs ainsi que les liaisons ioniques et hydrogènes, ce qui explique le taux faible du CV adsorbé et qui est due principalement aux forces faibles de type Van der Waals. Bien que ces forces soient faibles, leur intensité augmente avec l'augmentation de la taille moléculaire.

Cette intensité est également proportionnelle à la zone de contact ainsi qu'à la distance entre les molécules. Sans oublier les chaînes alkyles, qui ont tendance à se regrouper dans un environnement aqueux en utilisant des « interactions hydrophobes ». Dans le processus

d'adsorption, ce phénomène est causé par des groupes hydrophobes présents dans le colorant et les fibres. Si l'interaction hydrophobe entre le colorant absorbé et la fibre est suffisamment forte, le colorant ne peut pas migrer vers le bain de colorant, [170]. En raison de la nature des polyoléfinés, on pourrait s'attendre à ce qu'elles génèrent suffisamment de forces intermoléculaires entre un colorant à longue chaîne alkyle et une fibre [169].

Dans les cas où les fibres sont traitées, on remarque bien que le matériau fixe plus le colorant. On sait bien dans ce cas, le polypropylène devient plus hydrophile à cause de la création de nouvelles fonctions chimiques tel que COOH, NH₂, OH qui contribuent à multiplier les interactions, notamment de type polaires et liaisons H.

La détermination de la surface spécifique des fibres d'aquatextiles en polypropylène, se fait par application de la relation suivante :

$$S = Y \times N \times A \quad \text{Eq 2.11}$$

S : Surface spécifique (m²/g)

Y : Quantité du colorant adsorbée (mol/g)

N : Nombre d'Avogadro = 6.023*10²³ molécules/mol

A : Surface couverte par chaque molécule de colorant = 50 Å²,

$$S_{\text{pp-vierge}} = 0.1631 \text{ m}^2/\text{g} = 1631 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Les valeurs de la surface spécifique des différents types de polypropylène sont regroupées dans le tableau 3.2 suivant :

Tableau 3.2 : Valeurs calculées de la surface spécifique des différents types de PP traité par plasma, selon la méthode d'adsorption du crystal violet.

Type de polypropylène	Taux max d'adsorption Y (mmol /g)	Surface spécifique A (cm ² /g)
PP vierge	5.42* 10 ⁻⁴	1631
PP-N ₂	11.4*10 ⁻⁴	3560
PP-N ₂ /H ₂	8.46* 10 ⁻⁴	2640
PP-CO ₂	11 *10 ⁻⁴	3450

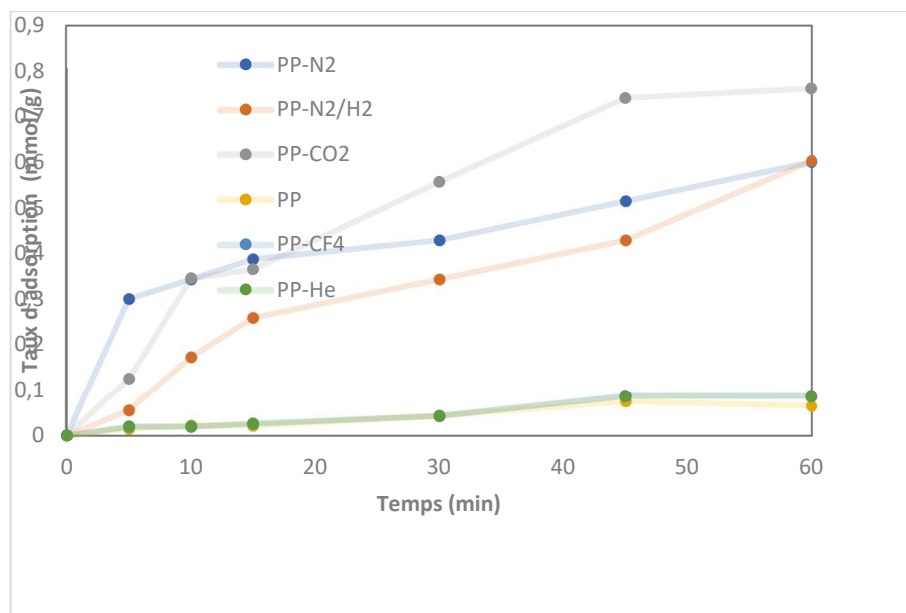
La surface spécifique évaluée est plus grande lorsque les fibres PP sont traitées par plasma N_2 et plasma CO_2 . Le plasma N_2/H_2 est moins performant dans ce cas mais produit, bien évidemment, une surface plus importante par rapport aux fibres vierges, comme il a été déjà signalé [88].

3.2. Étude sur l'adsorption de l'Aliquat 336 sur les fibres de PP

Afin d'augmenter la capacité de fixation des fibres de polypropylène au niveau de sa surface, l'adsorption d'un ammonium quaternaire à longues chaînes aliphatiques, l'Aliquat 336, a été envisagée. Cette étude comporte des investigations sur le plan cinétique aussi bien que sur le plan thermodynamique

3.2.1. Cinétique d'adsorption de l'ammonium quaternaire sur les fibres

Les principaux résultats obtenus dans cette étude sont illustrés dans le graphique 3.7 où l'on a représenté la variation du taux d'adsorption en fonction de la durée de contact des fibres avec une solution contenant l'ammonium.



Graphique 3.7 : Cinétique d'adsorption de l'Aliquat 336 sur les fibres de Polypropylène vierges et traitées par plasma. ($T=25^{\circ}$, $C_{0\text{aliquat}}=0.01$ mol/L, $m_s=58\text{mg}$, vitesse d'agitation= 150tr/min , $V=25\text{mL}$)

D'après le graphique 3.7, il est important de signaler les faits suivants :

1. L'équilibre d'adsorption demande une durée de contact égale ou supérieure à 60 minutes dans pratiquement tous les cas. (fibres différemment traitées)
2. Le traitement des fibres de PP sous un plasma He (hélium) ou CF₄ (tétrafluorure de carbon) n'apporte aucun effet à la surface du polymère vis-à-vis de l'opération d'adsorption de l'ammonium quaternaire. En effet, traitées avec ces plasmas, les fibres présentent des taux d'adsorption extrêmement faibles (moins que 0.1 mmole/g) qui se situent au même niveau qu'avec les fibres vierges. Ceci nous amène à dire que dans ces cas soit la surface du polymère n'a subi aucun changement soit que le changement éventuel se trouve incompatible avec le phénomène d'adsorption de l'Aliquat 336. En effet, le plasma CF₄ permet le greffage de groupements hydrophobes tels que CF_x sur la surface de PP et qui peuvent ne présenter aucune affinité dans l'adsorption de l'espèce étudiée ici. Les paramètres du plasma sont choisis ici sur la base de travaux antérieurs [94, 137].
3. Le taux d'adsorption obtenu est meilleur lorsque les fibres sont traitées au plasma-CO₂. Un taux d'adsorption relativement important (0.75 mmole/g) est mesuré dans ce cas après seulement 45 mn de contact entre le solide et le liquide.
On peut admettre, que la fixation de l'ammonium, se produit ici via la charge positif (+) de l'ammonium et les charges négatives (-) se trouvant sur la surface du substrat polymérique. Ces dernières proviennent des fonctions basiques (par exemple des carboxylates) qui peuvent se former sous l'action de ce plasma, comme il été signalé précédemment. Des interactions oléophiles entre les longues chaînes aliphatiques de l'ammonium et la surface hydrocarbonnée (liaisons C-H et C-C) du polymère peuvent aussi contribuer au phénomène global d'adsorption . Cela étant expliqué dans les figures 3.6 et 3.7 qui montrent que les bicouches peuvent s'auto assembler avec une organisation tête-queue-queue-tête. Ce schéma a été proposé après un traitement PP-plasma-N₂ dans des essais de dépollution de l'eau [171, 172].
4. Cinétiquement parlant, le traitement au plasma N₂/H₂ conduit moins rapidement à des résultats qui sont du même ordre que dans le cas d'un traitement au plasma N₂.

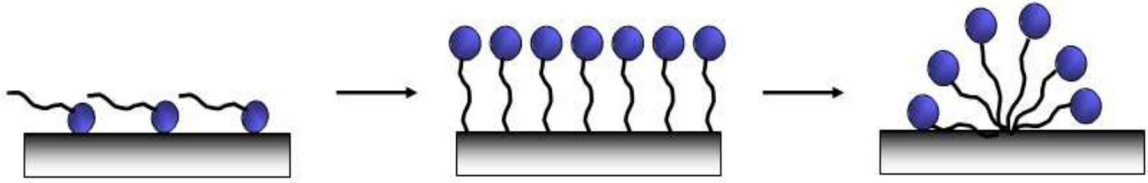


Figure 3.6 : Adsorption des surfactants sur les surfaces non- polaires,[162]

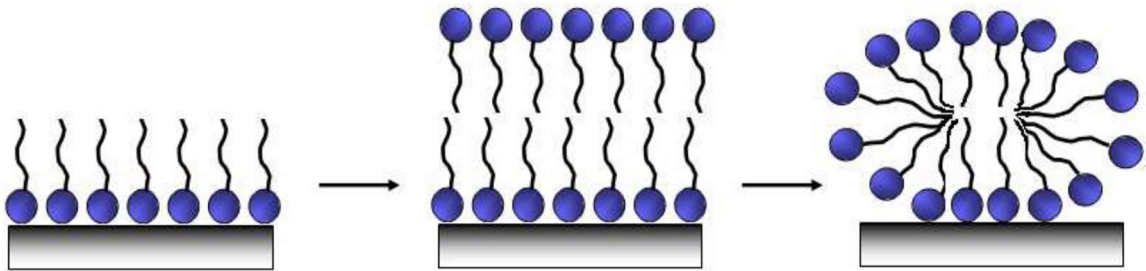


Figure 3.7 : Adsorption des surfactants sur les surfaces polaires.[162]

3.2.2. Étude thermodynamique

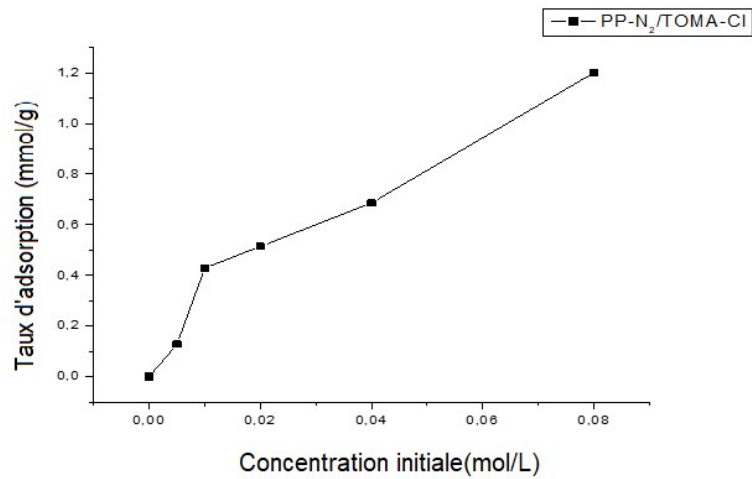
3.2.2.1. Effet de la concentration de l'aliquat336

Dans le domaine des concentrations étudiées, la capacité d'adsorption de l'Aliquat sur les fibres traitées par le plasma N_2 dépend de sa concentration initiale et varie presque linéairement sans avoir un plateau de saturation (graphique 3.8). La cinétique d'absorption semble suivre une loi de premier ordre.

Les études d'adsorption sur les fibres de PP ont été menées avec différentes concentrations initiales d'Aliquat. L'adsorption augmente avec la concentration et ceci est dû à l'augmentation de la concentration des espèces du soluté à la surface. Toutefois, le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration croissante révèle les détails du processus d'adsorption, . L'isotherme d'adsorption de l'aliquat sur les fibres PP traitées par plasma, est de forme en S typique. Dans la région des faibles concentrations, l'adsorption augmente de manière linéaire, confirmant l'adsorption en monocouche sur les fibres de PP, en augmentant la formation d'une adsorption en multicouches est favorisée,

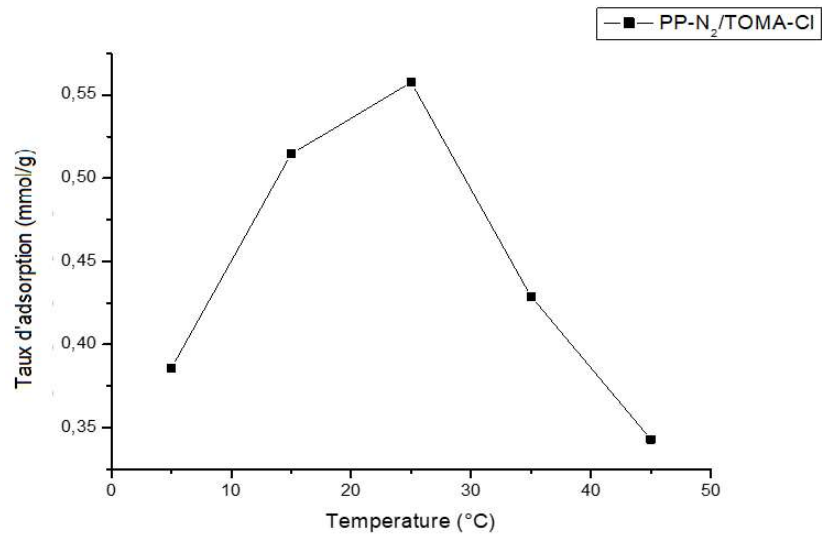
Le taux d'adsorption d'Aliquat est également fortement dépendant de la température (graphique 3.9), en passant par un maximum lorsque la température se trouve de l'ordre de 25° . Au-delà de cette valeur, le taux d'adsorption diminue d'une manière non négligeable.

Ce résultat indique que l'adsorption correspond principalement à un phénomène de physisorption sous forme d'interactions de type Van der Waals entre l'aliquat et le matériau[88]



Graphique 3.8: Effet de la variation de la concentration en Aliquat sur le taux l'adsorption.

(V=25mL, T=25 °C, m_s=58 mg, t=60min)

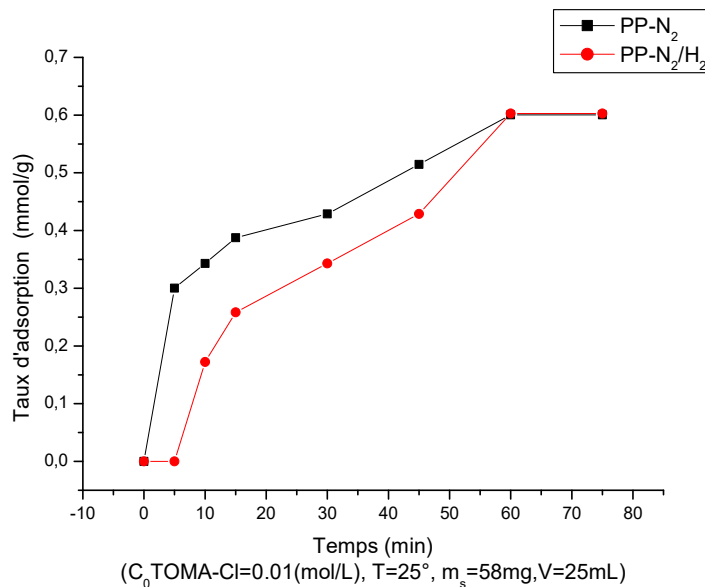


Graphique3.9 : Effet de la température sur l'adsorption. (C₀=0.01 N, V=25mL, m_s=50 mg, t=60 min

3.2.3. Effet de gaz d'hydrogène

Afin d'évaluer l'influence de l'hydrogène dans le plasma- N_2 sur le comportement des fibres vis-à-vis du phénomène d'adsorption de l'ammonium quaternaire sur les fibres de PP, une étude cinétique a été réalisée en utilisant des fibres traitées uniquement sous plasma- N_2 seul, pour comparaison et sous plasma N_2/H_2 50/50 %. Le graphique 3.10 montre les résultats obtenus.

D'après cette figure, on constate que l'adsorption du TOMA-Cl (principal constituant de l'Aliquat 336) sur les deux types de matériaux fibreux suit un profil cinétique identique conduisant à la fin, après une heure, au même taux max d'adsorption qui avoisine 0.6 mmol/g, sauf que l'adsorption sur les PP traitées sous plasma- N_2 est plus rapide. Une observation similaire a déjà été avancée.



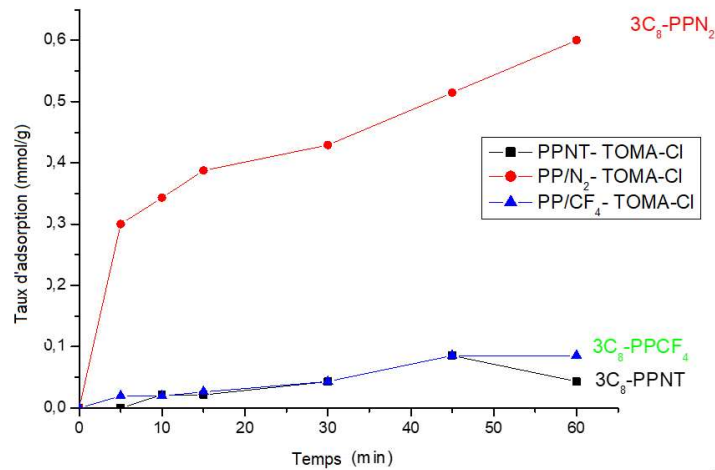
Graphique 3.10 : Cinétique d'adsorption du TOMA-Cl sur fibres traitées aux plasmas $-N_2$, et $-N_2 /H_2$.

Sachant que l'ajout du gaz H_2 dans la phase plasma, augmente les fonctions hydrogénées dans les groupements produits à la surface du polymère, il apparait, alors, que ceci défavorise l'adsorption rapide de l'ammonium quaternaire.

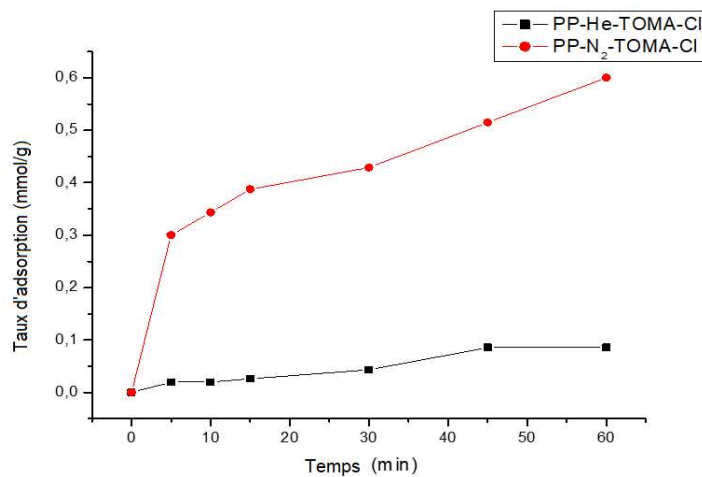
L'effet de la durée de contact des fibres traitées sous d'autres plasmas sur les taux d'adsorption du TOMA-Cl a été aussi évalué. Les résultats obtenus sont présentés dans les graphiques 3.11 et 3.12 où l'on peut observer les traitements des plasmas CF_4 et He, respectivement.

D'après la figure, on constate que l'adsorption de l'aliqat 336 sur les deux types de fibres suit la même cinétique avec un taux max d'adsorption de 0.6mmol/g sauf que l'adsorption sur les PP-/N₂ est plus rapide que celle sur les PP -N₂/H₂.

Sachant que l'ajout du gaz H₂ dans la phase plasma, augmente les fonctions hydrogénées dans les groupements greffés, alors on constate que ce type de fonction ne favorise pas l'adsorption de l'ammonium quaternaire



Graphique 3.11 : Cinétique d'adsorption du TOMA-Cl sur les fibres PP traitées sous plasma CF₄. (C₀=0.01 N, V=25mL, T= 25°C, m_s=50 mg, V=25mL, Vitesse d'agitation=150tr/min).



Graphique 3.12 : Cinétique d'adsorption du TOMA-Cl sur les fibres PP traitées sous plasma-He. . (C₀=0.01 N, V=25mL, T= 25°C, m_s=50 mg, V=25mL, Vitesse d'agitation=150tr/min).

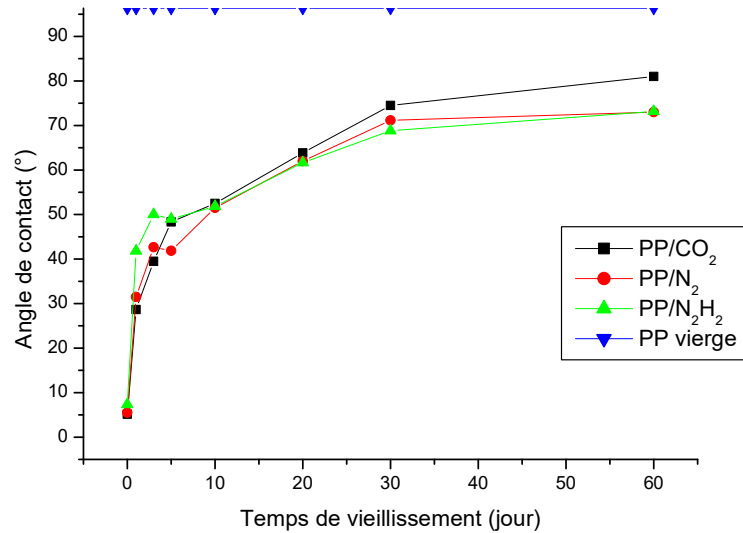
L'analyse des deux figures montre que l'adsorption de l'ammonium quaternaire sur les fibres traitées aux plasma CF_4 et He reste insignifiante et sachant que l'hélium est comme tous les gaz rares est un gaz plasmagène réticulant et que les espèces actives de ces gaz entraînent la création en surface du matériau de radicaux libres et d'insaturation qui conduisent à la formation des pontages entre les chaînes polymères plutôt que la création d'espèces polaires [103].

3.2. 4. Étude de Vieillessement :

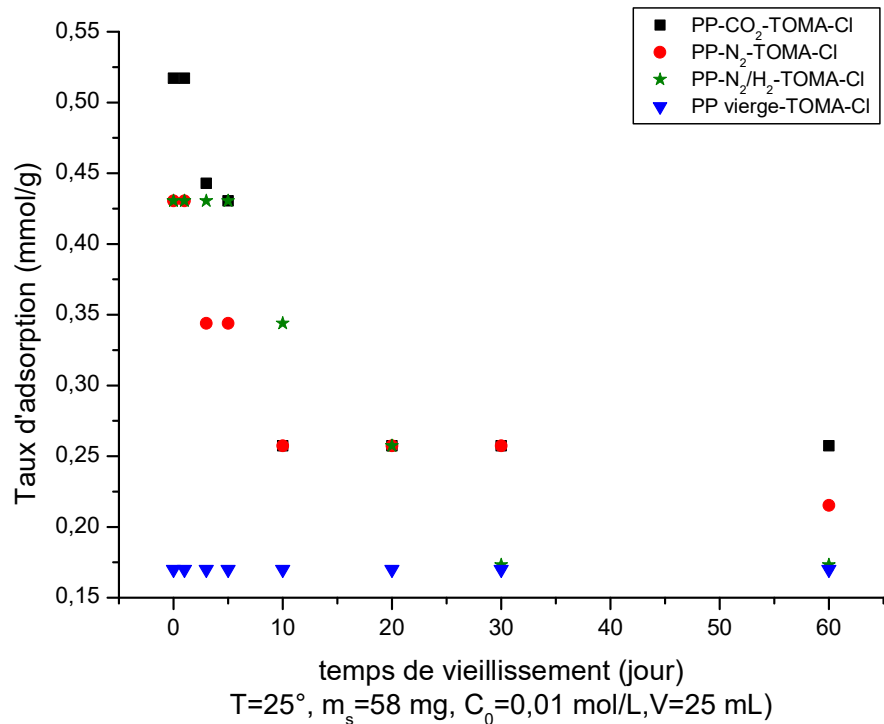
Dans le but d'une utilisation réelle du matériau fibreux traité préalablement aux plasmas choisis dans cette étude, une étude de l'effet du vieillissement du matériau sur ses capacités adsorptives a été conduite. En effet, dans le graphique 3.13 nous avons présenté la variation des propriétés superficielles des fibres, à travers la mesure de l'angle de contact eau-polymère, en fonction du temps de stockage du matériau fibreux, préalablement traité sous plasma.

D'après les résultats obtenus, il serait important de signaler que le traitement par plasmas N_2 , CO_2 et N_2/H_2 des fonctions interfaciales qui sont labiles et qui peuvent se perdre quantitativement lorsque le matériau est stocké assez longtemps. L'angle de contact eau-surface qui exprime l'hydrophilie et le taux de fonctionnalisation de la surface du polymère augmente, i.e. la fonctionnalisation diminue, lorsque la durée de stockage augmente bien qu'un certain seuil pourrait être atteint qui exprime le fait que la présence de certaines fonctions est irréversible car le polymère traité ne revient, tout de même, jamais à son état initial, c.-à-d. comme l'état vierge ou non traité.

Sur Le graphique 3.14, l'étude de l'effet du vieillissement du matériau traité aux plasmas a été considérée dans l'adsorption de l'ammonium quaternaire. En effet, comme c'est prévisible, on constate que le taux d'adsorption diminue avec le temps jusqu'à l'obtention d'un plateau à partir du 20^{ème} jour, et ne peut revenir au niveau d'adsorption du polypropylène vierge, sauf dans le cas où les fibres sont traitées sous plasma- N_2/H_2 . Ces observations se trouvent en parfaite adéquation avec les conclusions faites auparavant et reliant la durée de stockage du matériau traité avec la variation de la concentration des espèces actives au niveau de la surface du polymère.



Graphique 3.13 : Variation de la durée de stockage du polypropylène traité par les différents plasmas sur ses propriétés hydrophiles. (Modification est faite dans les conditions optimales de chaque gaz)



Graphique 3.14 : Effet du vieillissement sur l'adsorption du TOMA-Cl sur PP traité par plasmas. (C₀=0.01 N, V=25mL, T= 25°C, m_s=50 mg, V=25mL, Vitesse d'agitation=150tr/min).

3.3. Extraction de PNG par les fibres de polypropylène

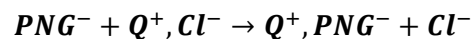
Dans cette partie de notre thèse on expose les résultats obtenus sur l'extraction de la PNG par le matériau polymérique fibreux différemment traité. Il s'agit là d'un des principaux objectifs de cette thèse, rappelons-le.

3.3.1. Cinétique d'adsorption

Une étude cinétique d'extraction préalable de l'antibiotique a été réalisée après utilisation des fibres de PP à l'état vierges (brut), traitées aux différents plasmas et /ou imprégnées par l'ammonium quaternaire. Les résultats obtenus sont montrés dans le graphique 3.13 où les variations du taux d'adsorption (en mg/g fibres) sont représentées en fonction du temps, dans les différents cas.

D'après ces résultats, il apparaît dans nos conditions expérimentales, que le matériau fibreux traité au plasma ensuite imprégné par l'ammonium quaternaire offre des capacités d'adsorption meilleures et l'équilibre étant atteint au bout d'une durée de l'ordre d'une heure. Par ailleurs, on peut signaler ici que les fibres de PP non traitées présentent une affinité insignifiante vis-à-vis de la molécule de l'antibiotique [95]. Dans le cas du plasma CO₂, des fonctions de type carboxyliques sont générées.

En dernier, il est important de signaler qu'un traitement à l'ammonium quaternaire par imprégnation sur les vierges est aussi en mesure d'offrir des capacités d'adsorption à l'égard de la PNG du même ordre que les fibres traitées uniquement aux plasmas, comme c'est démontré sur les figures présentées. Il semble dans ce cas que la formation d'un complexe entre la PNG et l'ammonium quaternaire serait possible sur la surface du polymère, par échange d'ions selon la réaction [173, 174]. Il serait, cependant, intéressant de confirmer de tels propos en complétant des analyses spectroscopiques appropriées telles que l'XPS, l'FTIR-ATR, entre autres.



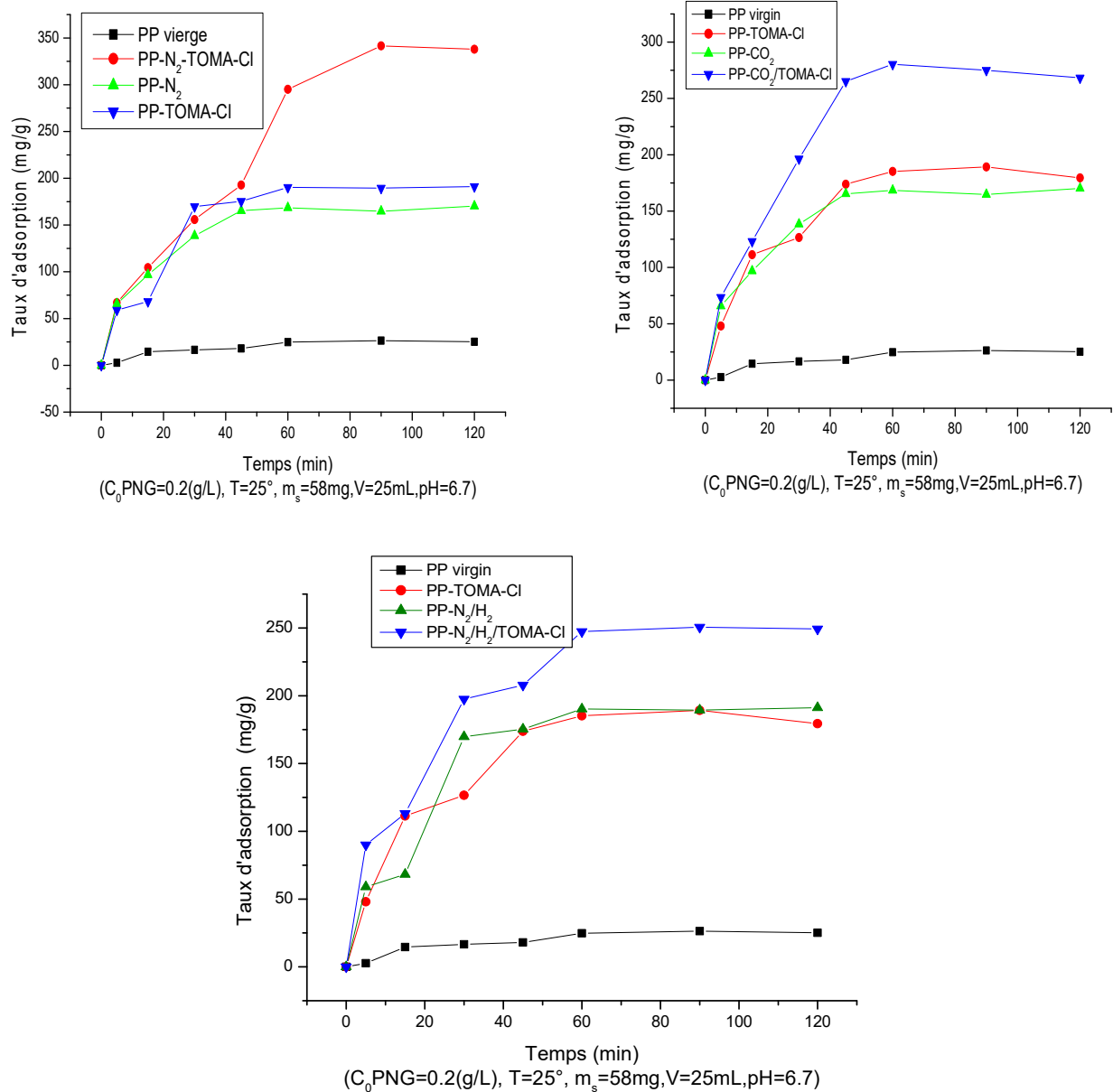
Où

PNG⁻ est l'ion de pénicilline G sodique

Q⁺Cl⁻ est l'ammonium en solution

Cl⁻ est l'ion de chlorure

Il est à noter que, la chimie de surface, la structure morphologique, les sites actifs d'adsorption et leur répartition, la surface d'adsorbant, peuvent jouer un rôle important dans l'adsorption de PNG sur les différents types de fibres.



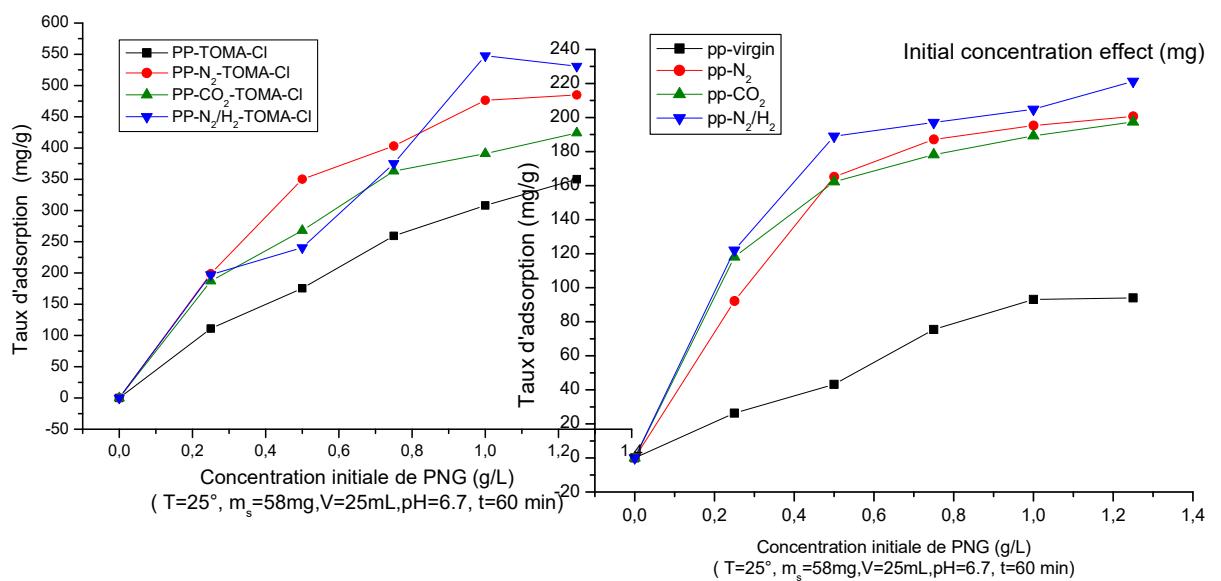
Graphique 3.15 : Cinétique d'adsorption de PNG sur PP -N₂, PP-CO₂, PP-N₂/H₂

3.3.2. Effet de la concentration de PNG sur l'extraction

Dans cette partie de notre étude, l'influence de la variation de concentration initiale de l'antibiotique (PNG) en solution sur les taux d'adsorption a été évaluée. Le graphique 3.16 montre ces variations qui démontrent, à priori, que cette influence est importante.

Les taux d'adsorption de la PNG sur le matériau polymérique fibreux augmentent lorsque la concentration de l'antibiotique dans la solution augmente. Cette augmentation est d'autant grande que les fibres soient traitées sous plasma, ensuite imprégnées par l'ammonium quaternaire. Des taux très importants (>500 mg/g) peuvent être atteints, comme on peut le voir sur les figures et le traitement d'imprégnation peut carrément doubler la capacité d'adsorption des fibres.

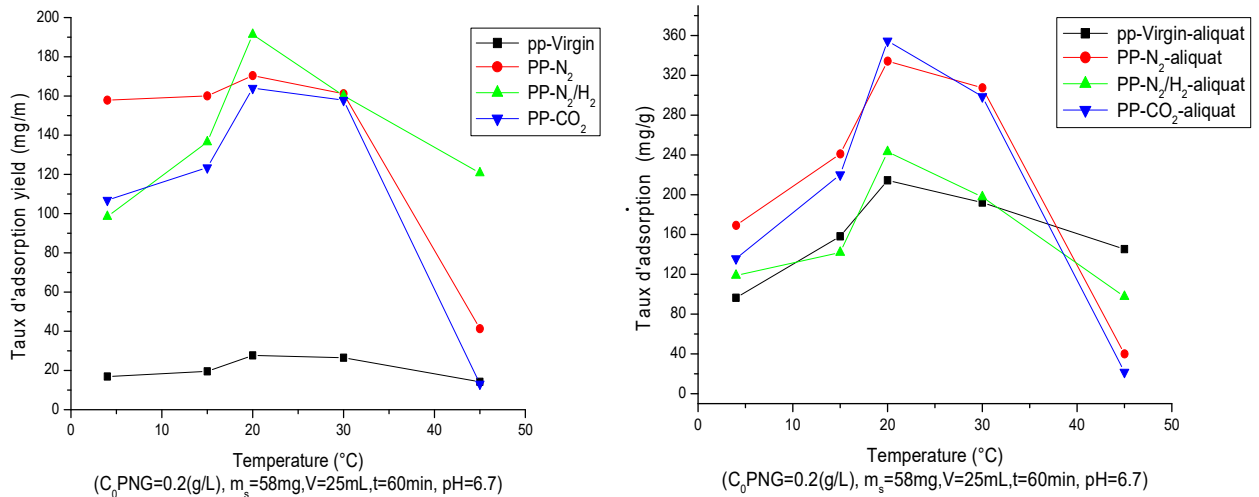
Dans l'intervalle de concentrations PNG étudiées, aucune saturation n'est observée ce qui suggère que la fixation peut encore être élevée à des concentrations en solution plus élevées



Graphique 3.16 : Effet de la concentration initiale de PNG

3.3.3 Effet de la température

Le graphique 3.17 montre l'effet de la température sur l'extraction de la pénicilline G par système variablement conditionné. On peut aisément regarder que l'augmentation de la température (plus que 20 °C) défavorise significativement le phénomène d'adsorption de la PNG sur les fibres. En effet, des taux d'adsorption très intéressants (> 300 mg/g) peuvent être obtenus à température ambiante lorsque les fibres se trouvent être traitées par plasmas N₂ et CO₂, ensuite imprégnées par le TOMA-Cl (ammonium quaternaire). L'action de la température sur le phénomène d'adsorption qui est certainement complexe ici mérite d'être étayée un peu plus en effectuant des mesures supplémentaires de natures qualitatives et quantitatives.



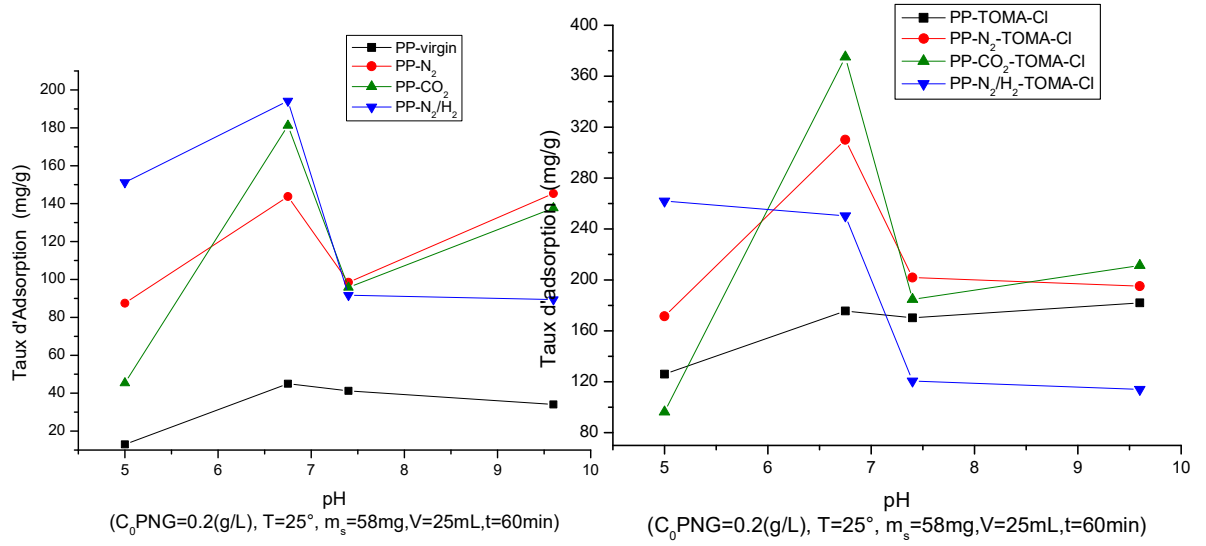
Graphique 3. 17: Effet de la température sur l'extraction du PNG par les fibres de PP

3.3.4. Effet du pH de la solution de PNG

En raison de la présence de groupes carboxylique et amide dans la molécule de PNG, elle se trouve souvent en solution aqueuse sous forme neutre ou anionique. Par conséquent, son adsorption pourrait dépendre du pH de la solution initiale. En effet, celui-ci possède un effet sur le phénomène d'adsorption, comme il est montré dans le graphique 3.18, dans laquelle les variations des taux d'adsorption en fonction du pH de la solution de PNG sont présentées. La modulation du pH dans la solution de PNG a été contrôlée par ajout de quantité appropriée d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium pour obtenir des pH compris entre 3 et 9.5

La capacité d'adsorption maximale est obtenue à pH avoisinant la valeur de 6.5. À faible pH, la protonation du groupe amide gêne les interactions entre le polymère et la pénicilline G. De plus, à pH élevé, l'adsorption de la pénicilline G sur le polymère diminue en raison de la déprotonation de l'acide carboxylique ou de l'hydrolyse de l'anneau β -lactame nucléophile dans la structure de la pénicilline G. comme il a été déjà suggéré[173, 174].

En outre, on peut remarquer que les taux d'adsorption restent tout de même élevés lorsque les fibres sont traitées sous plasmas ensuite imprégnées par l'ammonium quaternaire et ceci quelque soit le pH de solution de PNG. Ceci indique que le matériau traité garde relativement une affinité identique vis-à-vis de 'espèce adsorbée, quelque soit le pH.



Graphique 3.18: Effet du pH sur l'extraction du PNG par les fibres de PP

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de cette étude était la mise au point d'une méthode de traitement de surface permettant d'attribuer à un système fibreux (l'aquatextile) en polypropylène (PP) des propriétés extractives nouvelles à l'égard de substances bioactives après immobilisation à sa surface d'un ammonium quaternaire à longues chaînes aliphatiques, l'Aliquat 336. L'une des applications visées étant le traitement des eaux ou les effluents aqueux en général qui peuvent être chargés par des substances bioactives, comme les antibiotiques, qu'il faudrait éliminer ou extraire.

Dans un premier temps, et afin de conférer aux fibres de PP de nouvelles propriétés physico-chimiques, un traitement par plasma à base de différents types de gaz (N_2 , CO_2 et N_2/H_2) a été réalisé. L'optimisation des facteurs opérationnels liés à la décharge radiofréquence - puissance RF appliquée, débit du gaz plasmagène et temps de traitement- afin d'obtenir une hydrophilie maximale de surface, nous a permis d'obtenir les résultats suivants qui ont, effectivement, conduit à une augmentation impressionnante de la mouillabilité des fibres et donc de l'hydrophilie de leur surface.

Plasma N_2 : P = 90W, D = 10sccm et t = 90 s donnant un angle de contact de 4°

Plasma CO_2 : P = 50W, D = 10 sccm et t = 150 s donnant un angle de contact de 10°

Et pour le taux du gaz d'hydrogène, le meilleur rapport N_2/H_2 obtenu est de 50/50.

- En effet, le calcul de l'énergie de surface, fait à partir des mesures de l'angle de contact, a montré que le traitement plasma rend le polypropylène nettement plus hydrophile. Le matériau non traité présente une énergie de surface de 35.94 mJ/m^2 , alors qu'après traitement par plasma N_2 , CO_2 et N_2/H_2 à la pression atmosphérique, les valeurs de 73.94 , 73.30 et 72.81 mJ/m^2 , sont obtenues pour les trois cas, respectivement. Ce comportement indique la création sur la surface traitée de groupements fonctionnels polaires tels que C=O, COOH, -OH, ou $-NH_2$. Cependant, la confirmation de ces propos demande des investigations spectroscopiques appropriées comme l'XPS, spectroscopie Auger ou l'RPE.

-L'analyse par FTIR ATR a révélé l'apparition de nouveaux pics, par rapport au spectre du PP: une large bande vers 1738 cm^{-1} indiquant la présence probable de groupes carbonyle (CO) susceptibles d'être présents dans les fonctions cétone, aldéhyde et/ou carboxyle. Des vibrations peu intenses vers $3400\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ ont été aussi observées, notamment dans le cas du PP traité au plasma N_2 , et pouvant être attribuées aux vibrations des fonctions O-H (élongation) et N-H/C-H/O-H (élongation) dans les amines et amides. De plus, le pic vers observé à 1080 cm^{-1} peut indiquer, aussi, la présence d'une fonction alkyle-amine.

- La surface spécifique évaluée est plus grande lorsque les fibres PP sont traitées par plasma N_2 et plasma CO_2 . Le plasma N_2/H_2 est moins performant dans ce cas mais produit, bien évidemment, une surface plus importante par rapport aux fibres vierges. Les surfaces spécifiques obtenues sont les suivantes :

$$S_{\text{pp-vierge}} = 1631\text{ cm}^2/\text{g}, S_{\text{pp-plasma N}_2} = 3560\text{ cm}^2/\text{g}, S_{\text{pp-plasma CO}_2} = 3450\text{ cm}^2/\text{g}, S_{\text{pp-plasma N}_2/\text{H}_2} = 2640\text{ cm}^2/\text{g}$$

Dans un second volet de cette étude, il est démontré que les fibres traitées par plasma N_2 , CO_2 et N_2/H_2 , présentent des capacités d'adsorption de l'ammonium quaternaire meilleures par rapport aux fibres vierges non traitées. Ceci est du à la nature chimique des surfaces des fibres de polypropylène : initialement hydrophobe, l'adsorption de l'aliquat 336 est favorisée à travers ces chaînes aliphatiques longues alors qu'après traitement, la surface devient plus hydrophile et l'adsorption dans ce cas est favorisée par les interactions ioniques entre la charge négative de la surface du PP et la charge positive de l'ammonium. En outre, ce phénomène qui reste très sensible à la variation de la température indique que le phénomène serait plutôt du type physisorption.

Il est important de signaler ici le fait que les propriétés de surface des fibres traitées au plasma s'altèrent avec le temps car il a été observé que l'hydrophilie diminue très lentement après le traitement. Cette diminution n'empêche pas, en pratique, la réutilisation des fibres plusieurs fois car leurs capacités d'adsorption peuvent être conservées sur une période de plusieurs jours.

Dans une troisième étape, les fibres traitées par plasma ensuite par l'ammonium quaternaire ont servi dans une étude sur l'extraction de pénicilline G sodique. Les résultats obtenus ont montré que le système fibreux traité offre des capacités de fixation pour l'antibiotique qui sont supérieures à celles des fibres de PP non traitées dont l'affinité est insignifiante vis-à-vis du soluté. Il semble, dans ce cas, que la formation d'un complexe entre la PNG et l'ammonium quaternaire serait possible sur la surface du polymère selon un processus d'échange ionique.

Les résultats obtenus dans cette thèse nous semblent prometteurs car, d'une part, nous y avons démontré l'usage d'un support solide (système fibreux) nouveau dans des opérations d'extraction de molécules de valeur comme les agents antibiotiques et que, d'autre part, cela n'a été possible qu'après traitement et fonctionnalisation préalable de la surface du polymère, initialement très inerte. Le plasma froid est démontré ici comme étant une méthode très attrayante dans la fonctionnalisation de la surface car elle peut être peu coûteuse, spécifique et très 'souple' à l'usage. Néanmoins, vu les processus chimiques très complexes qui peuvent s'associer à la modification de la surface du polymère sous plasma, nous tenons à recommander le recours aux méthodes d'analyses et de caractérisations plus appropriées afin de comprendre et ensuite de mieux gérer les phénomènes qui se produisent dans les différentes parties étudiées dans cette thèse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Bunsell, A.R., *Handbook of properties of textile and technical fibres*. 2018: Woodhead Publishing.
2. Bal, K., *Etude du comportement hydraulique de textiles techniques de type fourrure ou aquafourrure : caractérisation des propriétés de perméabilité et de rétention*. 1991. p. 1 vol. (148 f.).
3. Choi, Y.-H., Ji-Hun Kim, Kwang-Hyun Paek, Won-Tae Ju, Y.S. Hwang, *Characteristics of atmospheric pressure N₂ cold plasma torch using 60-Hz AC power and its application to polymer surface modification*. *Surface and Coatings Technology*, 2005. **193**(1-3): p. 319-324.
4. Šíra, M., D Trunec, P Stahel, V Buršíková, Z Navrátil, J Buršíket, *Surface modification of polyethylene and polypropylene in atmospheric pressure glow discharge*. *Journal of physics D: Applied physics*, 2005. **38**(4): p. 621.
5. De Geyter, N., R Morent, C Leys, L Gengembre, E. Payen, *Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure*. *Surface and Coatings Technology*, 2007. **201**(16-17): p. 7066-7075.
6. Yip, J., K Chan, KM Sin, KS Lau, *Low temperature plasma-treated nylon fabrics*. *Journal of Materials processing technology*, 2002. **123**(1): p. 5-12.
7. Poll, H., U. Schladitz, and S. Schreiter, *Penetration of plasma effects into textile structures*. *Surface and Coatings Technology*, 2001. **142**: p. 489-493.
8. Zhao, Z.-P., J Li, DX Zhang, CX Chen, *Nanofiltration membrane prepared from polyacrylonitrile ultrafiltration membrane by low-temperature plasma: I. Graft of acrylic acid in gas*. *Journal of Membrane Science*, 2004. **232**(1-2): p. 1-8.
9. Buchberger, W.W., *Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment*. *Journal of Chromatography A*, 2011. **1218**(4): p. 603-618.
10. Richards, E.A., *AQUATEXILES: USE OF POLYPROPYLENE TEXTILES TO I3EMNCE FILTRATION IN WATER TREATMENT*. 1998, University of Alberta.
11. Bal, K. and D. Sigli, *Permeability and retention ability of moving fibrous porous materials*. *Applied scientific research*, 1994. **52**: p. 81-99.
12. Mansfield, R.G., *Success story: Polypropylene in the textile industry*. *Plastics engineering*, 1999. **55**(6): p. 39-44.
13. Mara, D. and N.J. Horan, *Handbook of water and wastewater microbiology*. 2003: Elsevier.
14. CHALLET, P., et al., *TEXTILE PACKING AS A CARRIER FOR BIOLOGICAL CONVERSION AND PHASE SEPARATION*, M.F. S.A. and C.S.E.T.D. BATIMENT, Editors. 1987: France.
15. Fourné, F., *Synthetic fibers: machines and equipment, manufacture, properties: handbook for plant engineering, machine design, and operation*. 1999: Hanser Verlag.
16. Yang, K., J Shi, L Wang, Y Chen, C Liang, L Yang, *Bacterial anti-adhesion surface design: Surface patterning, roughness and wettability: A review*. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022. **99**: p. 82-100.
17. Wassmann, T., S Kreis, M Behr., *The influence of surface texture and wettability on initial bacterial adhesion on titanium and zirconium oxide dental implants*. *International journal of implant dentistry*, 2017. **3**(1): p. 1-11.
18. Chan, C.-W., L Carson, GC Smith, A Morelli, S Lee, *Enhancing the antibacterial performance of orthopaedic implant materials by fibre laser surface engineering*. *Applied Surface Science*, 2017. **404**: p. 67-81.

19. Donaghy, C.L., R McFadden, S Kelaini, L Carson, *Creating an antibacterial surface on beta TNZT alloys for hip implant applications by laser nitriding*. Optics & Laser Technology, 2020. **121**: p. 105793.
20. Chen, G, Zhongyi Wang, Hui Wang, Xiaolin Zhao, Jiang Hu, Shaohai Wang, Shaofeng Zhang, *Effects of tetrahedral amorphous carbon film deposited on dental cobalt–chromium alloys on bacterial adhesion*. Surface and Coatings Technology, 2012. **206**(15): p. 3386-3392.
21. De-la-Pinta, I., M Cobos, J Ibarretxe, E Montoya, *Effect of biomaterials hydrophobicity and roughness on biofilm development*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2019. **30**: p. 1-11.
22. Zhao, G. and W.-N. Chen, *Enhanced PVDF membrane performance via surface modification by functional polymer poly (N-isopropylacrylamide) to control protein adsorption and bacterial adhesion*. Reactive and functional Polymers, 2015. **97**: p. 19-29.
23. Almaguer-Flores, A., P Silva-Bermudez, R Galicia, *Bacterial adhesion on amorphous and crystalline metal oxide coatings*. Materials Science and Engineering: C, 2015. **57**: p. 88-99.
24. Hsieh, Y.-L. and D.A. Timm, *Relationship of substratum wettability measurements and initial Staphylococcus aureus adhesion to films and fabrics*. Journal of colloid and interface science, 1988. **123**(1): p. 275-286.
25. Qi, M., X Gong, B Wu, G Zhang, *Landing dynamics of swimming bacteria on a polymeric surface: effect of surface properties*. Langmuir, 2017. **33**(14): p. 3525-3533.
26. Beaussart, A., S El-Kirat-Chatel, P Herman, D Alsteens, J Mahillon, P Hols, YF Dufrêne., *Single-cell force spectroscopy of probiotic bacteria*. Biophysical journal, 2013. **104**(9): p. 1886-1892.
27. Meena, A. and P. Ramana, *Mechanical characteristics appraisal for polypropylene fiber concrete via mathematical models*. Materials Today: Proceedings, 2022. **66**: p. 1720-1725.
28. Caban, R., *FTIR-ATR spectroscopic, thermal and microstructural studies on polypropylene-glass fiber composites*. Journal of Molecular Structure, 2022. **1264**: p. 133181.
29. Jeon, J.-M., SJ Park, TR Choi, JH Park, YH Yang, *Biodegradation of polyethylene and polypropylene by Lysinibacillus species JJY0216 isolated from soil grove*. Polymer Degradation and Stability, 2021. **191**: p. 109662.
30. Létoffé, A., *Élaboration et caractérisation d'une matrice polypropylène chimiquement modifiée et chargée GNP/graphène fonctionnalisés*. 2020, Université de Lorraine.
31. Schael, G.W., *A study of the morphology and physical properties of polypropylene films*. Journal of Applied Polymer Science, 1966. **10**(6): p. 901-915.
32. Struik, L.C.E., *Physical aging in plastics and other glassy materials*. Polymer Engineering & Science, 1977. **17**(3): p. 165-173.
33. Baker, I., *Polypropylene*, in *Fifty Materials That Make the World*, I. Baker, Editor. 2018, Springer International Publishing: Cham. p. 169-173.
34. Goodman, I., *Synthetic fibre-forming polymers and co-polymers*. Fibre Structure, 1963: p. 111-180.
35. Bárány, T. and J. Karger-Kocsis, *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites*. 2019: Springer International Publishing.
36. Witold, B. and D. Roger, *Comelussen Failure of Plastics*. 1986, Hanser Publishers, New York.
37. Vittoria, V., *Ageing effects on the transport properties of crystalline isotactic polypropylene*. Polymer communications (Guildford), 1987. **28**(7): p. 199-201.
38. Wei, Q., RR Mather, AF Fotheringham, RD Yang, *Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery*. Marine Pollution Bulletin, 2003. **46**(6): p. 780-783.
39. Kolb, R., C Wutz, N Stribeck, G Von Krosigk, C Riekel, *Investigation of secondary crystallization of polymers by means of microbeam X-ray scattering*. Polymer, 2001. **42**(12): p. 5257-5266.
40. HAUDIN, J., *CHAPITRE VIII: MICROSTRUCTURE DES POLYMERES*. http://mms2.enscm.fr/mat_paris/microstructure/polycop/Ch_8_Micro_Polymeres.pdf. Última visualização em. **28**: p. 01-11.

41. Block, J., L Muteaux, D Gatel, *Survival and growth of E. coli in drinking water distribution systems*. Special Publications of the Royal Society of Chemistry, 1997. **191**: p. 157-167.
42. Salehi, P., H. Dabbagh, and M. Ashengroph, *Effects of microbial strains on the mechanical and durability properties of lightweight concrete reinforced with polypropylene fiber*. Construction and Building Materials, 2022. **322**: p. 126519.
43. Karger-Kocsis, J. and T. Bárány, *Polypropylene handbook*. Switzerland: Springer Nature, 2019.
44. BECHET, J.-M., *Polypropylènes: formula chim*. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, 1995. **6**: p. J6545. 1-J6545. 9.
45. Sadrmomtazi, A. and A. Fasihi, *Influence of polypropylene fibers on the performance of nano-SiO₂-incorporated mortar*. 2010.
46. Mansuroglu, D. and I.U. Uzun-Kaymak, *Argon and nitrogen plasma modified polypropylene: Surface characterization along with the optical emission results*. Surface and Coatings Technology, 2019. **358**: p. 551-559.
47. Mandolino, C., *Polypropylene surface modification by low pressure plasma to increase adhesive bonding: Effect of process parameters*. Surface and coatings technology, 2019. **366**: p. 331-337.
48. Wang, K., W Wang, D Yang, Y Huo, D Wang, *Surface modification of polypropylene non-woven fabric using atmospheric nitrogen dielectric barrier discharge plasma*. Applied Surface Science, 2010. **256**(22): p. 6859-6864.
49. Nasri, K., L Toubal, É Loranger, D Koffi., *Influence of UV irradiation on mechanical properties and drop-weight impact performance of polypropylene biocomposites reinforced with short flax and pine fibers*. Composites Part C: Open Access, 2022. **9**: p. 100296.
50. Li, Y., X Chen, Q Liu, J Sun, H Li, X Gu, S Jiang, *Constructing cross-functional intumescent flame retardants with UV resistance for polypropylene composites*. Materials Today Chemistry, 2022. **26**: p. 101048.
51. Hosoda, S., T Sato, M Takahashi, I Tanuma, *Chemiluminescence studies on the photooxidation of isotactic polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 2021. **188**: p. 109575.
52. Guadagno, L., C Naddeo, M Raimondo, *Structural and morphological changes during UV irradiation of the trans-planar form of syndiotactic polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(1): p. 176-187.
53. Cui, Q., X Yang, J Li, Y Miao, X Zhang, *Microplastics generation behavior of polypropylene films with different crystalline structures under UV irradiation*. Polymer Degradation and Stability, 2022. **199**: p. 109916.
54. Coopamootoo, K. and E. Masoero, *Cement pastes with UV-irradiated polypropylene: Fracture energy and the benefit of adding metakaolin*. Construction and Building Materials, 2018. **165**: p. 303-309.
55. Baumhardt-Neto, R. and M.-A. De Paoli, *Mechanical degradation of polypropylene: Effect of UV irradiation*. Polymer Degradation and Stability, 1993. **40**(1): p. 59-64.
56. Sato, T., H Akiyama, S Horiuchi, T Miyamae, *Characterization of the polypropylene surface after atmospheric pressure N₂ plasma irradiation*. Surface Science, 2018. **677**: p. 93-98.
57. Bernardi, C., B Toury, E Chefdeville, J Galipaud, *Chemical surface treatment mechanisms involved in a flamed polypropylene/polyurethane bonded interface: Toward a treatment by nitrogen plasma*. Applied Surface Science, 2022. **593**: p. 153475.
58. Kehrer, M., A Rottensteiner, W Hartl, J Duchoslav, *Cold atmospheric pressure plasma treatment for adhesion improvement on polypropylene surfaces*. Surface and Coatings Technology, 2020. **403**: p. 126389.
59. Sabetzadeh, N., C Falamaki, R Riahiifar, MS Yaghmaee, *Plasma treatment of polypropylene membranes coated with zeolite/organic binder layers: Assessment of separator performance in lithium-ion batteries*. Solid State Ionics, 2021. **363**: p. 115589.

60. Nguyen, N.T.X., P Daniel, JF Pilard, R Cariou, F Gigout, *Antibacterial activity of plasma-treated polypropylene membrane functionalized with living Carnobacterium divergens in cold-smoked salmon*. Food Control, 2022. **137**: p. 108903.
61. Rayatnia, M. and G. Foroutan, *Surface functionalization of polypropylene nanoparticles in a pulsed low pressure air plasma discharge*. Surface Science, 2022. **717**: p. 121987.
62. Gryta, M., *Surface modification of polypropylene membrane by helium plasma treatment for membrane distillation*. Journal of Membrane Science, 2021. **628**: p. 119265.
63. Wu, M.-H., C.-C. Wang, and C.-Y. Chen, *Chemical modification of atactic polypropylene and its applications as a crystallinity additive and compatibility agent*. Polymer, 2020. **194**: p. 122386.
64. Rostami, R., M Zarrebini, K Sanginabadi, *An investigation into influence of physical and chemical surface modification of macro-polypropylene fibers on properties of cementitious composites*. Construction and Building Materials, 2020. **244**: p. 118340.
65. McLaren, M., BR Jones, M Hawrylow, JS Parent, *Controlled functionalization of polypropylene by VETEMPO-mediated radical chemistry*. Polymer, 2023. **267**: p. 125651.
66. Sethi, V., C Verma, S Mukhopadhyay, A Gupta, *Oxidative functionalization of polypropylene mesh surface by radio frequency plasma*. Surfaces and Interfaces, 2023. **37**: p. 102656.
67. Guo, X., Y Li, Z Liu, C Xiao, *A new superhydrophobic polypropylene hollow fiber membrane preparation method and its application in the treatment of brine with high salt concentration*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. **11**(1): p. 109054.
68. Horikoshi, S., G Brodie, K Takaki, N Serpone, *Agritech: Innovative Agriculture Using Microwaves and Plasmas*. 2022: Springer.
69. Sari, P., A Reghunadhan, J Abraham, S Thomas, *Plasma Modification on Polyolefin: Necessity and Significance*. Plasma Modification of Polyolefins: Synthesis, Characterization and Applications, 2022: p. 1-14.
70. Zaitsev, A., *Exploration de la voie plasma pour la synthèse de nanostructures et de nanocomposites à base de polyaniline*. 2015, Université du Maine.
71. Moisan, M. and J. Pelletier, *Chapitre 1. Le milieu plasma: définition et principales grandeurs caractéristiques*, in *Physique des plasmas collisionnels*. 2021, EDP Sciences. p. 15-74.
72. Auciello, O., A Gras-Marti, JA Valles-Abarca, DL Flamm, *Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials*. Vol. 176. 2012: Springer Science & Business Media.
73. Amarnath, P., N Nandy, B Indumathy, *Study on CO₂ based thermal plasma torch and its effective utilization for material processing in atmospheric pressure*. Journal of CO₂ Utilization, 2022. **66**: p. 102290.
74. Pointu, A., J. Perrin, and J. Jolly, *Cold plasma discharges. Applications and diagnosis; Plasmas froids de decharge. Applications et diagnostic*. 1997.
75. Limam, S., *La bio décontamination de surface par plasma froid: Contribution par l'étude de procédés de traitement de surface à pression atmosphérique*. 2019, Université Paris Saclay (COMUE).
76. Pizarro Torres, F., *Potentialités d'un plasma hors-équilibre localisé pour la réalisation d'antennes imprimées reconfigurables ou autolimitantes*. 2013, Toulouse, ISAE.
77. Bres, L., *Interaction entre un plasma froid à la pression atmosphérique et des surfaces thermoplastiques industrielles: application à l'activation de surface*. 2017, Université Paul Sabatier-Toulouse III.
78. Bantu, A.K.M., M. Liyoko, and M. Nyamu, *Tenseur diélectrique du plasma chaud dans un champ électromagnétique en rotation*. Physica Scripta, 2009. **80**(5): p. 055504.
79. Narimisa, M., R Ghobeira, Y Onyshchenko, N De Geyter, T Egghe, R Morent, *Different Techniques Used for Plasma Modification of Polyolefin Surfaces*. Plasma Modification of Polyolefins: Synthesis, Characterization and Applications, 2022: p. 15-56.
80. Baneesh, N.S., PS Sari, T Vackova, S Thomas, *Plasma Modification of Polyolefins: Synthesis, Characterization and Applications*. 2021: Springer International Publishing.

81. Laimer, J. and H. Störi, *Recent Advances in the Research on Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jets*. Plasma processes and polymers, 2007. **4**(3): p. 266-274.
82. Fridman, A., *Plasma chemistry*. 2008: Cambridge university press.
83. Kacem, I., *Textiles à activité biologique via le greffage par plasma et l'immobilisation de molécules bioactives*. 2012, Lille 1.
84. Sanchez, V., *Plasmas Froids: Réactivité En Volume et En Surface*. Publications de l'Université de Saint-Étienne.
85. Man, B., X. Wang, and A. Liu, *Transport of plasmas produced by pulsed laser ablation of HgCdTe*. Journal of applied physics, 1998. **83**(7): p. 3509-3513.
86. Mercer, E.R., S Van Alphen, C van Deursen, *Post-plasma quenching to improve conversion and energy efficiency in a CO₂ microwave plasma*. Fuel, 2023. **334**: p. 126734.
87. Attrash, M., MK Kuntumalla, S Michaelson, A Hoffman, *Nitrogen terminated diamond (111) by RF(N₂) plasma – chemical states, thermal stability and structural properties*. Surface Science, 2021. **703**: p. 121741.
88. Hachache, N., Y Bal, D Debarnot, F Poncin-Epaillard., *Improvement of the adsorption of quaternary ammonium on polypropylene affinity membrane through the control of its surface properties*. Materials Science and Engineering: C, 2014. **35**: p. 386-391.
89. Das, K., A Joseph, A Ghosh, G Saha, R Rane, S Mukherjee, M Ghosh, *Effect of Pre-treatment and Duration of Pulse Plasma Nitriding on Duplex Plasma Treatment by Physical Vapor Deposition of TiN on AISI D2 Steel*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2023: p. 1-13.
90. Fromentin, C., T Silva, TC Dias, E Baratte, O Guaitella, V Guerra, *Validation of non-equilibrium kinetics in CO₂-N₂ plasmas*. arXiv preprint arXiv:2301.08938, 2023.
91. Feng, J., P Ning, K Li, X Sun, C Wang., *One-Step Synthesis of Ammonia Directly from Wet Air/N₂ by Plasma Combined with a γ -Al₂O₃ Catalyst*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023.
92. Boris, D.R., MJ Johnson, CR Eddy., *Erratum: "Hollow cathode enhanced capacitively coupled plasmas in Ar/N₂/H₂ mixtures and implications for plasma enhanced ALD"*[J. Vac. Sci. Technol. B 40, 044002 (2022)]. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2022. **40**(5): p. 057001.
93. Cao, S., X He, L Nie, J Hu, M Chen, Y Han, K Wang, K Jiang, M Zhou, *CF₄ Plasma-Generated LiF-Li₂C₂ Artificial Layers for Dendrite-Free Lithium-Metal Anodes*. Advanced Science, 2022. **9**(21): p. 2201147.
94. Zhang, J., A Charnas, Z Lin, D Zheng, Z Zhang, *Fluorine-passivated In₂O₃ thin film transistors with improved electrical performance via low-temperature CF₄/N₂O plasma*. Applied Physics Letters, 2022. **121**(17): p. 172101.
95. Miakonkikh, A., V Kuzmenko, A Efremov, K Rudenko., *A comparison of CF₄, CBrF₃ and C₂Br₂F₄ plasmas: Physical parameters and densities of atomic species*. Vacuum, 2022. **200**: p. 110991.
96. Zhou, R., Y Zhao, R Zhou, T Zhang, P Cullen, Z Yao, L Dai, KK Ostrikov. Carbon Energy, 2023. **5**(1).
97. Yializis, A., S. Pirzada, and W. Decker, *A novel atmospheric plasma system for polymer surface treatment*, in *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, Volume 2*. 2023, CRC Press. p. 65-76.
98. Hansen, L., *Design and Diagnostic of a Microdischarge for in situ TEM Investigation of Plasma Surface Processes*. 2023, Kiel University.
99. Vesel, A., M. Mozetic, and A. Zalar, *XPS characterization of PTFE after treatment with RF oxygen and nitrogen plasma*. Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 2008. **40**(3-4): p. 661-663.

100. Trimukhe, A.M., KN Pandiyaraj, A Tripathi, JS Melo, RR Deshmukh., *Plasma surface modification of biomaterials for biomedical applications*. Advances in Biomaterials for Biomedical Applications, 2017: p. 95-166.
101. Yasuda, T., Y. Fujii, and T. Yamaguchi, *Embryogenic callus induction from Coffea arabica leaf explants by benzyladenine*. Plant and Cell Physiology, 1985. **26**(3): p. 595-597.
102. Winters, H.F., RPH Chang, CJ Mogab, J Evans, *Coatings and surface modification using low pressure non-equilibrium plasmas*. Materials Science and Engineering, 1985. **70**: p. 53-77.
103. Vrlinič, T., *Development of new anti-bioadhesive surfaces for specific neurodegenerative agents*. 2011, Le Mans.
104. Luque-Agudo, V., M Hierro-Oliva, AM Gallardo-Moreno, *Effect of plasma treatment on the surface properties of polylactic acid films*. Polymer Testing, 2021. **96**: p. 107097.
105. Liston, E., L. Martinu, and M. Wertheimer, *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review*. Journal of adhesion science and technology, 1993. **7**(10): p. 1091-1127.
106. Agun, L., N Ahmad, N Redzuan, NAS Idids., *Sterilization of oyster mushroom crop residue substrate by using cold plasma technology*. Materials Today: Proceedings, 2021. **39**: p. 903-906.
107. Denes, F.S. and S. Manolache, *Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science*. Progress in polymer science, 2004. **29**(8): p. 815-885.
108. Tahara, M., N. Cuong, and Y. Nakashima, *Improvement in adhesion of polyethylene by glow-discharge plasma*. Surface and coatings Technology, 2003. **174**: p. 826-830.
109. Jones, C. and E. Sammann, *The effect of low power plasmas on carbon fibre surfaces*. Carbon, 1990. **28**(4): p. 509-514.
110. Smith, M., *Surface modification of high-strength reinforcing fibers by plasma treatment*. 1991, Allied-Signal Aerospace Co., Kansas City, MO (United States). Kansas City Div.
111. Nadiger, G. and N. Bhat, *Effect of plasma treatment on the structure and allied textile properties of mulberry silk*. Journal of applied polymer science, 1985. **30**(10): p. 4127-4135.
112. Hansen, R. and H. Schonhorn, *A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1966. **4**(3): p. 203-209.
113. Yasuda, H., *Plasma for modification of polymers*. Journal of Macromolecular Science—Chemistry, 1976. **10**(3): p. 383-420.
114. Pandiyaraj, K.N., MC RamKumar, AA Kumar, *Cold atmospheric pressure (CAP) plasma assisted tailoring of LDPE film surfaces for enhancement of adhesive and cytocompatible properties: Influence of operating parameters*. Vacuum, 2016. **130**: p. 34-47.
115. Cui, N.-Y. and N.M.D. Brown, *Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma*. Applied Surface Science, 2002. **189**(1): p. 31-38.
116. Bogaerts, A., E Neyts, R Gijbels., *Gas discharge plasmas and their applications*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. **57**(4): p. 609-658.
117. Chahine, C., *Copolymérisation plasma: étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces copolymères*. 2013, Le Mans.
118. Hage, M., *Understanding the mechanisms of interactions at interfaces between bacteria and materials : development of anti-adhesion and anti-biofilm surfaces* Compréhension des mécanismes d'interactions aux interfaces entre bactérie et matériaux : élaboration de surfaces antiadhésives et anti-biofilm. 2021, Université de Lille Université Libanaise.
119. Desmet, T., R Morent, N De Geyter, C Leys, *Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: a review*. Biomacromolecules, 2009. **10**(9): p. 2351-78.

120. Tušek, L., M Nitschke, C Werner, *Surface characterisation of NH₃ plasma treated polyamide 6 foils*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **195**(1): p. 81-95.
121. Chahine, C., *Plasma copolymerization : study of the growth mechanisms and structuration of thin copolymer layers* Copolymérisation plasma : étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces copolymères. 2013, Université du Maine.
122. Gilbert, P. and L. Moore, *Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet*. Journal of applied microbiology, 2005. **99**(4): p. 703-715.
123. Zheng, G., E Schreder, S Sathyanarayana, A Salamova, *The first detection of quaternary ammonium compounds in breast milk: Implications for early-life exposure*. Journal of exposure science & environmental epidemiology, 2022. **32**(5): p. 682-688.
124. Vereshchagin, A.N., NA Frolov, KS Egorova, MM Seitkalieva, VP Ananikov, *Quaternary ammonium compounds (QACs) and ionic liquids (ILs) as biocides: From simple antiseptics to tunable antimicrobials*. International journal of molecular sciences, 2021. **22**(13): p. 6793.
125. Mohapatra, S., L Yutao, SG Goh, C Ng, Y Luhua., *Quaternary ammonium compounds of emerging concern: Classification, occurrence, fate, toxicity and antimicrobial resistance*. Journal of Hazardous Materials, 2022: p. 130393.
126. Brannan, D.K., *Cosmetic microbiology: a practical handbook*. 1997: CRC Press.
127. Belmonte, I.d.S., T.M. Pizzolato, and M.R. Gama, *Quaternary ammonium pesticides: A review of chromatography and non-chromatography methods for determination of pesticide residues in water samples*. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2022: p. e00171.
128. Wionczyk, B. and W. Apostoluk, *Solvent extraction of Cr (III) from alkaline media with quaternary ammonium compounds. Part II*. Hydrometallurgy, 2004. **72**(3-4): p. 195-203.
129. Zhou, Y., Q Jin, T Zhu, Y Akama , *Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions by cellulose modified with β -CD and quaternary ammonium groups*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **187**(1-3): p. 303-310.
130. Wei, W., DHK Reddy, JK Bediako, YS Yun, *Aliquat-336-impregnated alginate capsule as a green sorbent for selective recovery of gold from metal mixtures*. Chemical engineering journal, 2016. **289**: p. 413-422.
131. Semghouni, H., et al., *Chromium (VI) removal by Aliquat-336 in a novel multiframe flat sheet membrane contactor*. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2020. **147**: p. 107765.
132. Iqbal, M., A. Awasthi, and D. Datta, *Effective removal of methyl orange dye using aliquat 336 impregnated Amberlite XAD-2 resin*. Chemical Data Collections, 2021. **35**: p. 100774.
133. Mondal, S.K. and P. Saha, *Separation of hexavalent chromium from industrial effluent through liquid membrane using environmentally benign solvent: A study of experimental optimization through response surface methodology*. Chemical Engineering Research and Design, 2018. **132**: p. 564-583.
134. Zakusilova, V., G Zante, EE Tereshatov., *Extraction and separation of iridium(IV) and rhodium(III) from hydrochloric acid media by a quaternary ammonium-based hydrophobic eutectic solvent*. Separation and Purification Technology, 2021. **278**: p. 118814.
135. Jiao, T., C Ren, S Lin, L Zhang, X Xu, Y Zhang., *The extraction mechanism research for the separation of indole through the formation of deep eutectic solvents with quaternary ammonium salts*. Journal of Molecular Liquids, 2022. **347**: p. 118325.
136. Lambaré, C., *La métallisation de surface polymère par procédés plasmas: étude de l'adhésion à l'interface métal/polymère*. 2014, Nantes.
137. Mille, C., *Amélioration du dosage des protéines neurodégénératives par un contrôle des propriétés de surface du puits de dosage*. 2010, Université du Maine.

138. Célini, N., *Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère*. 2004, Thèse de doctorat Ph. D soutenu en à l'Université du Maine Faculté des
139. Su, B., Y. Tian, and L. Jiang, *Bioinspired interfaces with superwettability: from materials to chemistry*. Journal of the American Chemical Society, 2016. **138**(6): p. 1727-1748.
140. Kim, D., et al., *Antithetic superhydrophobic/superhydrophilic surfaces formation by simple gas switching in an atmospheric-pressure cold plasma treatment*. Materials Chemistry and Physics, 2022. **277**: p. 125482.
141. Wang, S., P Yu, X Li, Z Zhao, Y Dong, X Li., *Design and fabrication of functional hydrogels with specific surface wettability*. Colloid and Interface Science Communications, 2023. **52**: p. 100697.
142. Yoshihisa, K., A Yoshimura, Y Shibamori, K Fuchigami, N Kubota., *Hydrophilic modification of plastic surface by using microwave plasma irradiation*. IHI Engineering Review, 2013. **46**(1): p. 29-33.
143. Shirtcliffe, N.J., G McHale, S Atherton., *An introduction to superhydrophobicity*. Advances in colloid and interface science, 2010. **161**(1-2): p. 124-138.
144. Zhao, Z.-G., YC Xu, RC Fang, MJ Liu., *Bioinspired adaptive gel materials with synergistic heterostructures*. Chinese Journal of Polymer Science, 2018. **36**: p. 683-696.
145. Law, K.-Y., H Zhao, KY Law, H Zhao., *Contact angle measurements and surface characterization techniques*. Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals, 2016: p. 7-34.
146. Marmur, A. and E. Bittoun, *When Wenzel and Cassie are right: reconciling local and global considerations*. Langmuir, 2009. **25**(3): p. 1277-1281.
147. Bangham, D. and R. Razouk, *Adsorption and the wettability of solid surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1937. **33**: p. 1459-1463.
148. Girifalco, L. and R.J. Good, *A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension*. The Journal of Physical Chemistry, 1957. **61**(7): p. 904-909.
149. Smith, P. and P. Coackley, *A method for determining specific surface area of activated sludge by dye adsorption*. Water Research, 1983. **17**(5): p. 595-598.
150. Andreadakis, A.D., *Physical and chemical properties of activated sludge floc*. Water research, 1993. **27**(12): p. 1707-1714.
151. Giles, C., J. Greczek, and S. Nakhwa, *19. Studies in adsorption. Part XIII. Anomalous (endothermic) effects of adsorption on inorganic solids*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1961: p. 93-95.
152. Mittal, A., J Mittal, A Malviya, D Kaur, VK Gupta., *Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials*. Journal of colloid and interface science, 2010. **343**(2): p. 463-473.
153. Bal, Y., *Contribution a l'extraction liquide-liquide du molybdene (vi) et du vanadium (v) par les sels d'ammoniums quaternaires a longues chaines*. 1990, Paris 6.
154. Clarke, H., J. Johnson, and R. Robinson, *The chemistry of penicillin*, Princeton Uni. Press, Princeton, 1949.
155. Poncin-Epaillard, F., J. Brosse, and T. Falher, *Cold plasma treatment: Surface or bulk modification of polymer films?* Macromolecules, 1997. **30**(15): p. 4415-4420.
156. Zhang, D., S. Dougal, and M. Yeganeh, *Effects of UV irradiation and plasma treatment on a polystyrene surface studied by IR- visible sum frequency generation spectroscopy*. Langmuir, 2000. **16**(10): p. 4528-4532.
157. Airoudj, A., *Etude de guides d'onde polymères fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline*. 2007, Le Mans.
158. Siow, K.S., L Britcher, S Kumar, HJ Griesser., *Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization-a review*. Plasma processes and polymers, 2006. **3**(6-7): p. 392-418.

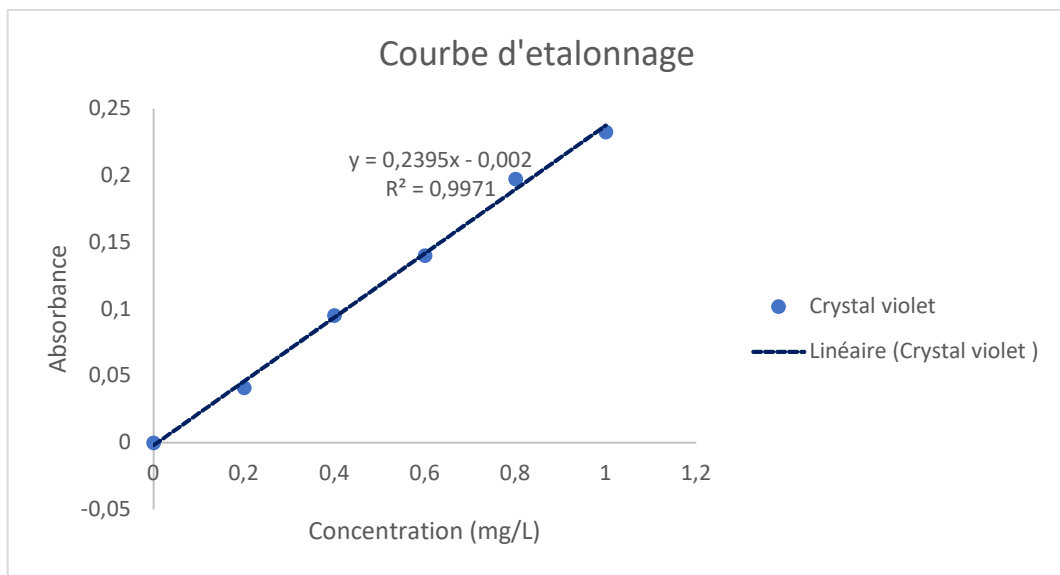
159. Truica-Marasescu, F., S. Pham, and M. Wertheimer, *VUV processing of polymers: Surface modification and deposition of organic thin films*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007. **265**(1): p. 31-36.
160. Poncin-Epaillard, F., J.C. Brosse, and T. Falher, *Postgrafting of N-vinyl-2-pyrrolidone onto a plasma modified polypropylene surface*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1998. **199**(8): p. 1613-1621.
161. Poncin-Epaillard, F., B. Chevet, and J.-C. Brosse, *Reactivity of a polypropylene surface modified in a nitrogen plasma*. Journal of adhesion science and technology, 1994. **8**(4): p. 455-468.
162. Vrlnic, T., D Debarnot, G Legeay, A Coudreuse, B El Moualij, W Zorzi, A Perret-Liaudet, F Poncin-Epaillard, *Are the interactions between recombinant prion proteins and polymeric surfaces related to the hydrophilic/hydrophobic balance?* Macromolecular bioscience, 2012. **12**(6): p. 830-839.
163. Aouinti, M., A Gibaud, D Chateigner, F Poncin-Epaillard., *Morphology of polypropylene films treated in CO2 plasma*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004. **42**(10): p. 2007-2013.
164. Medard, N., J.-C. Soutif, and F. Poncin-Epaillard, *Characterization of CO2 plasma-treated polyethylene surface bearing carboxylic groups*. Surface and Coatings Technology, 2002. **160**(2-3): p. 197-205.
165. Sciarratta, V., U Vohrer, D Hegemann, M Müller., *Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid*. Surface and Coatings Technology, 2003. **174**: p. 805-810.
166. Socrates, G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 2004: John Wiley & Sons.
167. Poncin-Epaillard, F., B. Chevet, and J.-C. Brosse, *Functionalization of polypropylene by a microwave (433 MHz) cold plasma of carbon dioxide. Surface modification or surface degradation?* European polymer journal, 1990. **26**(3): p. 333-339.
168. Dorai, R. and M.J. Kushner, *A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. **36**(6): p. 666.
169. Shamey, R., *Improving the colouration/dyeability of polyolefin fibres*, in *Polyolefin Fibres*. 2009, Elsevier. p. 363-397.
170. Trotman, E.R., *Dyeing and chemical technology of textile fibres*. 1975: Griffin.
171. Tadros, T., *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. 2013: Springer.
172. Qi, L., W. Liao, and Z. Bi, *Adsorption of conventional and gemini cationic surfactants in nonswelling and swelling layer silicate*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **302**(1-3): p. 568-572.
173. Reschke, M. and K. Schügerl, *Reactive extraction of penicillin I: Stability of penicillin G in the presence of carriers and relationships for distribution coefficients and degrees*. The Chemical Engineering Journal, 1984. **28**(1): p. B1-B9.
174. Cao, Y., A Khan, S Sarkar, AB Albadarin., *Extraction of penicillin G from aqueous solution using a membrane contactor: Numerical investigation*. Arabian Journal of Chemistry, 2021. **14**(7): p. 103230.

ANNEXES

A1- Etude de l'adsorption du Crystal violet (CV) sur les fibres :

A1.1. Courbe d'étalonnage du Crystal violet (CV)

On prend plusieurs concentrations faibles de CV et on mesure leurs absorbances correspondantes à longueur d'onde maximale λ_{\max} , ($\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$) et les résultats sont illustrés dans le graphique A.1



Graphique A.1 : Courbe d'étalonnage du crystal violet

A.1.2. Étude de la cinétique d'adsorption du CV sur les différents types de fibres de polypropylène

Les expériences qui ont été faites dans cette étude ont suivies l'organigramme présenté dans la figure ci après (Figure A.1). Les résultats obtenus sont illustrés dans les graphiques suivants (Graphique A.2, Graphique A.3, Graphique A.4).

- Protocole expérimental d'adsorption du CV sur les différents type de fibres en polypropylène

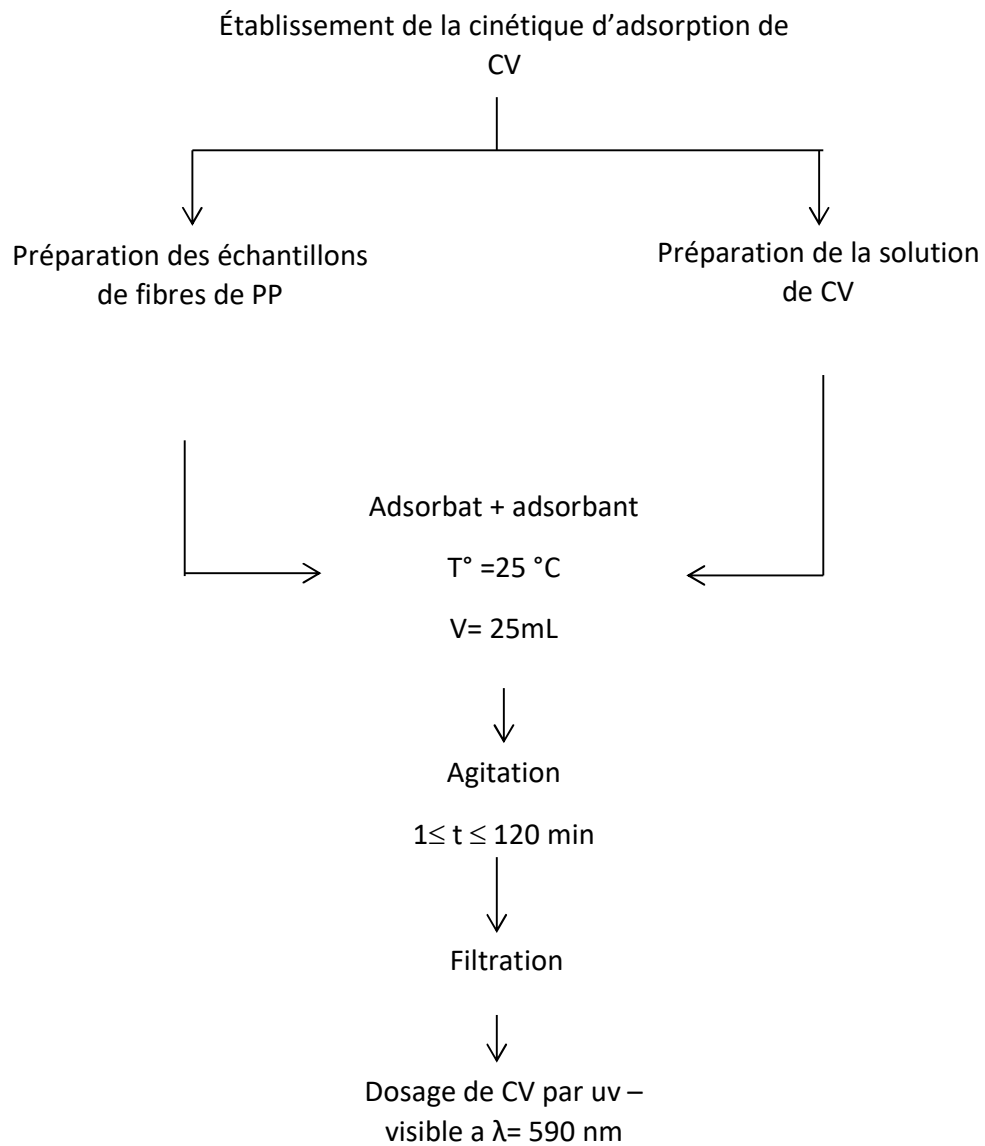
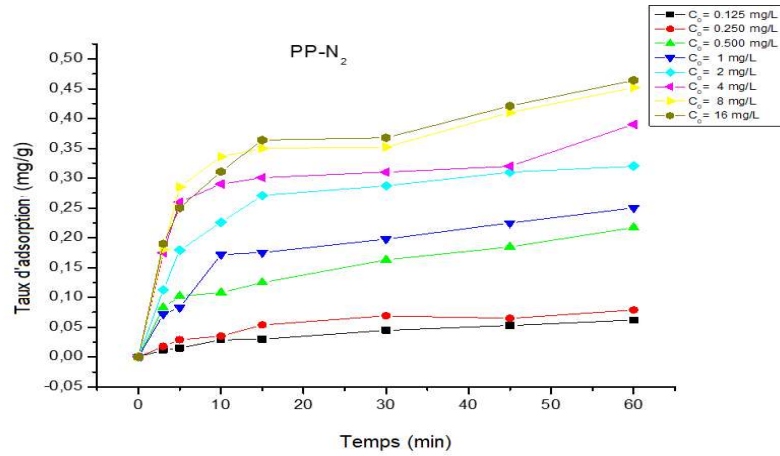
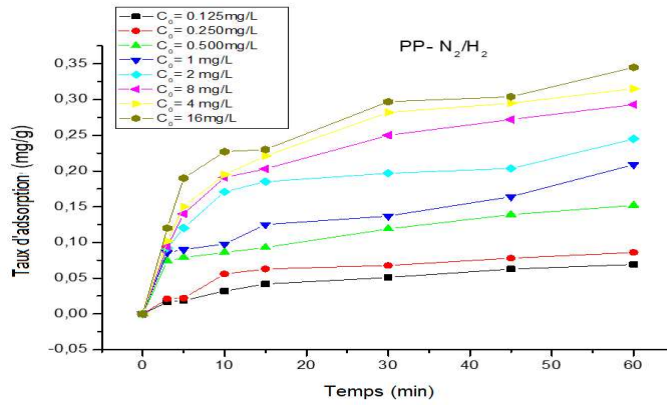


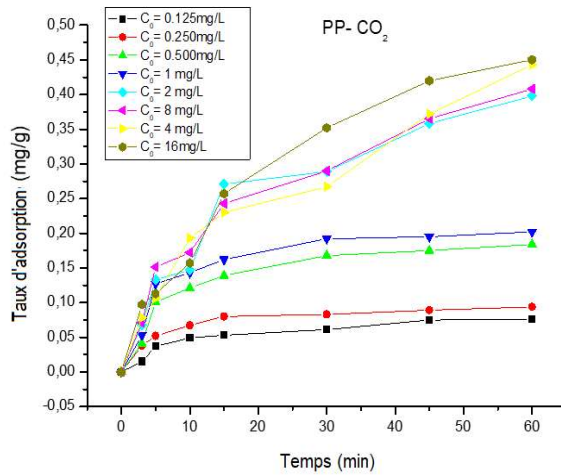
Figure A.1 : Organigramme suivi pendant l'adsorption



Graphique A.2 : Cinétique d'adsorption du crystal violet sur fibres de PP traitées par plasma N₂,



Graphique A.3 : Cinétique d'adsorption du crystal violet sur fibres de PP traitées par plasma N₂/H₂,



Graphique A.4: Cinétique d'adsorption du crystal violet sur fibres de PP traitées par plasma CO₂,

A2. Etude de l'adsorption (ou extraction) du PNG sodique sur les fibres :

A2.1. Description de Pénicilline G sodique

La Benzyl pénicilline sodique est le (2S, 5R, 6R)-3,3-diméthyle-7-oxo-6-[(phényle acétyle) amino]-4-thia-1-azabicyclo [3.2.0] heptane-2-carboxylate de sodium, substance élaborée par certaines souches de penicillium notatum ou par autre organismes apparentes, ou obtenue par tout autre moyen. Elle contient au minimum 96.0 pour cent et à la maxime L'équivalent de 102.0 pour cent de Benzyl pénicilline sodique, calculé par rapport à la substance desséchée caractères. (Voir Figure A.2)

Poudres cristalline, blanche ou sensiblement blanche, très soluble dans l'eau, pratiquement insoluble dans les huiles grasses et dans la paraffine liquide.

Formue brute $C_{16}H_{17}NaO_4S$

PM 356.37 ;

Spctre : Cocci Gram positive, Cocci Gram négative, bacilles Gram positive.

Détruite par les pénicillinases du staphylocoque. [154]

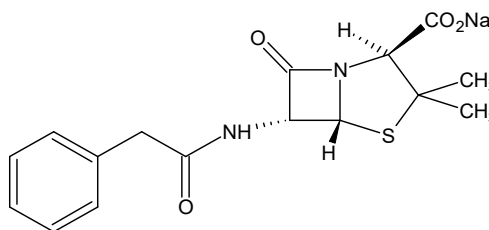
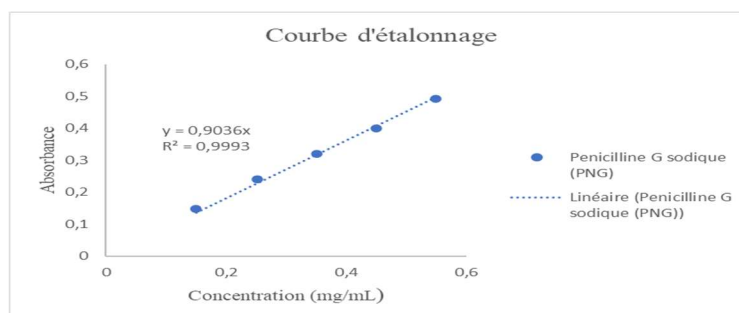


Figure A.2: molécule de P.N.G sodique [154]

A2.2. Courbe d'étalonnage du pénicilline G sodique (PNG)

On prend plusieurs concentrations faibles de PNG et on mesure leurs absorbances correspondantes à longueur d'onde maximale λ_{max} , ($\lambda_{max} = 257nm$) et les résultats sont illustrés dans le graphique A.5



Graphique A.5. : Courbe d'étalonnage de PNG sodique

A.1.2. Étude de la cinétique d'adsorption du PNG sur les différents types de fibres de polypropylène

Les expériences qui ont été faites dans cette étude ont suivies l'organigramme présenté dans la figure A.3.

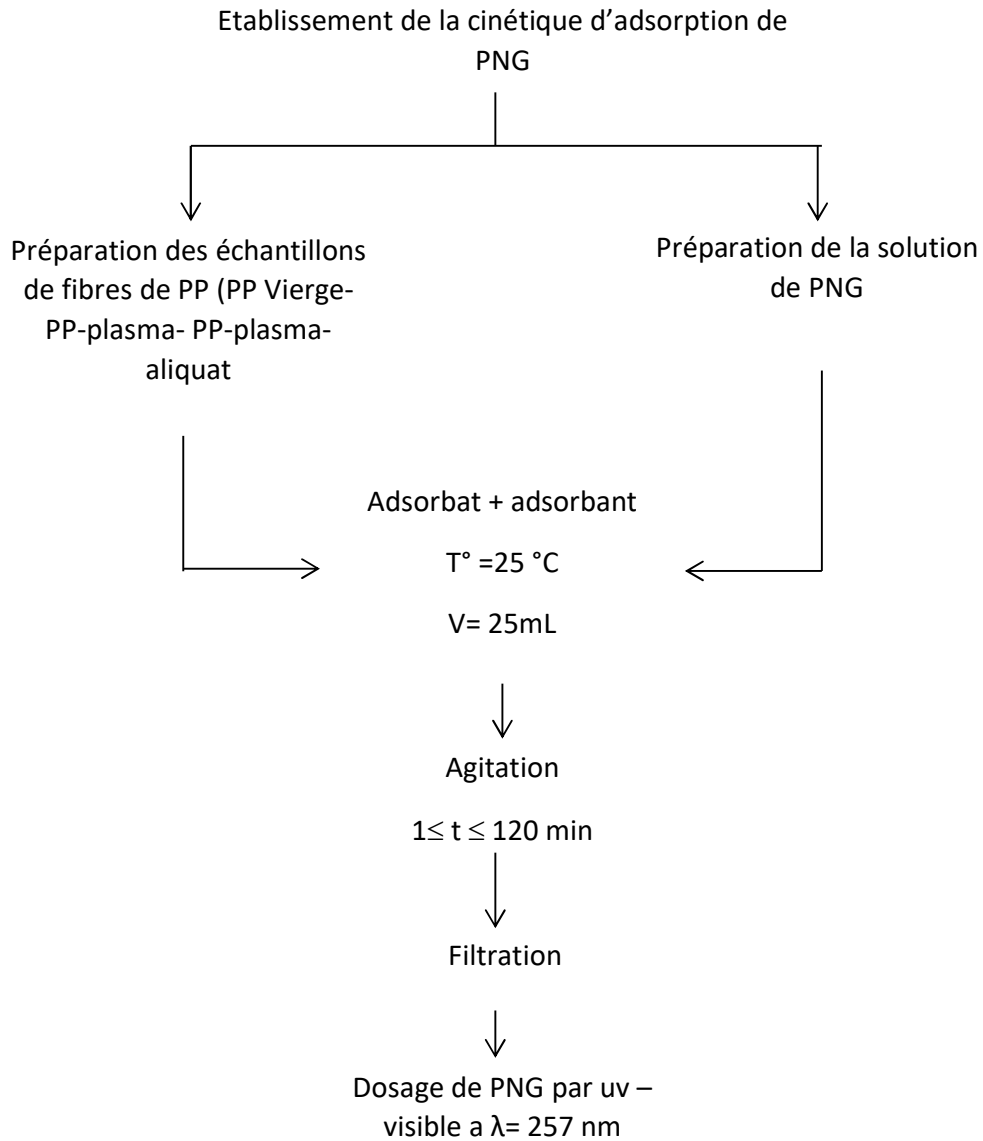


Figure A.3 : Organigramme d'établissement de la cinétique d'adsorption de PNG sur les fibres de PP.