

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

PRÉPARATION D'UN COTON SUPERHYDROPHOBE VIA UNE  
NOUVELLE APPROCHE ÉCORESPONSABLE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA

MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR  
CAMILLE VENNE

JANVIER 2024

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

# UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

## Cette maîtrise a été dirigé par :

Professeur Phuong Nguyen-Tri, Ph.D    Université du Québec à Trois-Rivières

---

Directeur de recherche, grade

Rattachement institutionnel

## Jury d'évaluation du mémoire :

Alireza Saidi, Ph.D

Institut Robert-Sauvé en Santé et Sécurité

---

Prénom et nom, grade

Rattachement institutionnel

Aymen Assadi, Ph.D

Université de Rennes I, France

---

Prénom et nom, grade

Rattachement institutionnel

Nhu-Nang Vu, Ph.D

Université du Québec à Trois-Rivières

---

Prénom et nom, grade

Rattachement institutionnel

## AVANT-PROPOS

Étant enfant, j'ai toujours aimé apprendre. Comprendre le monde qui m'entourait était pour moi un jeu et la découverte était une réelle source de plaisir. Que ce soit par de multiples visites de musées, des présentations sur les animaux sauvages ou encore par l'achat de beaucoup (beaucoup) de livres sur les sciences adaptés aux enfants, mes parents ont toujours su encourager ma curiosité scientifique,

En grandissant, j'ai continué d'aimer les cours de sciences et à m'intéresser aux phénomènes qui nous entourent. Comme j'ai grandi dans un milieu où l'accès à internet, donc à l'information, était difficile, j'ai commencé à mieux comprendre la nature à l'aide de livres d'identification sur la faune et la flore sauvage et de longues marches en forêt. J'ai compris avec le temps, que tout était une question de symbiose dans la nature et que pratiquement tous les phénomènes observables à l'échelle macroscopique peuvent s'expliquer par l'enchaînement de réactions à l'échelle « minuscule ».

Bien que j'aie eu un parcours scolaire sinueux, l'appel des sciences est revenu me chercher il y a de ça presque 10 ans. Je commençais alors une technique de laboratoire en chimie analytique. J'y ai trouvé une voie me permettant de mieux visualiser le monde tel qu'il est à l'échelle microscopique et de mieux comprendre les phénomènes qui nous entourent. C'est pourquoi j'ai continué à l'université en chimie, puis à la maîtrise en sciences de l'énergie et des matériaux.

Lorsque la pandémie a frappé en 2020, je terminais mon BAC en chimie à l'université. Quelques mois plus tard, j'ai eu la chance de faire la rencontre de mon directeur de recherche, Professeur Phuong Nguyen-Tri, qui m'as permis de participer à l'effort collectif international qu'était de trouver une solution viable pour réduire les risques de contamination par la COVID-19.

## REMERCIEMENTS

Je remercie mon directeur de recherche, Phuong Nguyen-Tri, pour son support tout au long de ma maîtrise, sa compréhension et qui m'a encouragé à me dépasser. Dr. Nhu-Nang Vu qui m'a soutenu lors de la rédaction et du développement de mon projet. Dr. Alireza qui a permis de mieux diriger les objectifs de mon projet et dont les corrections étaient toujours juste.

Je remercie le personnel de soutien de l'Université du Québec à Trois-Rivières, qui ont su être d'excellents formateurs et qui ont pris beaucoup de leur temps pour que je puisse trouver des pistes de solution à mes problèmes. Je remercie également Innofibre qui m'a prêté ses installations et qui m'a accueillie à bras ouvert dans sa belle équipe pendant mon cheminement.

Je tiens également à remercier ma famille qui a toujours su m'encourager dans mes passions, dans mon cheminement scolaire et professionnel, mes amis qui ont su rendre ce parcours bien plus excitant et enrichissant.

Je prends quelques lignes pour remercier la personne qui m'accompagne dans mon quotidien, qui a su être mon pilier lors des moments difficiles, la maladie et les peurs qui en ont découlées ainsi qu'une grande source de bonheur dans les moments plus légers.

Je remercie l'Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et Sécurité du Travail (IRSST), les organismes subventionnaires (CREPEC, CRSNG et Mitacs) sans qui ce projet n'aurait pas été possible.

Les remerciements pour toutes les personnes mentionnées dans cette section ne démontrent qu'une très petite fraction de la gratitude que j'éprouve à leur égard. Toutes les expériences vécues au cours de la maîtrise ne se résument pas en ces quelques lignes.

Encore une fois, merci pour tout.

## RÉSUMÉ

Le contexte de la pandémie a soulevé plusieurs questions en ce qui traite des stratégies utilisées pour ralentir la propagation de la COVID-19. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a émis des recommandations telles que la distanciation sociale, le port du masque dans les lieux public, l'isolement des personnes malades, etc. Ces recommandations se sont montrées partiellement efficaces contre la propagation du virus via des aérosols, car il existe d'autres moyens de propagation qui, elles, sont plus difficiles à contrôler, comme la contamination croisée via des surfaces contaminées. Bien que le problème de contamination croisée existe depuis toujours, c'est la pandémie qui a réellement permis d'en soulever la pertinence. Ainsi le nettoyage fréquent des surfaces permet de limiter les infections liées à ce phénomène. Toutefois, certaines surfaces sont plus difficiles à décontaminer, notamment les textiles. Dans les domaines où les risques d'infections via des surfaces sont importants, l'usage d'Équipements de Protection Individuelle (ÉPIs) tel que les blouses de laboratoires, les revêtements complets jetables, les tabliers, etc. sont fortement recommandés. Les matériaux utilisés fréquemment pour leur fabrication sont le coton, le polyéthylène, polypropylène, etc. Ces matériaux vont se classer en deux catégories, soit les matériaux hydrophiles et les hydrophobes. Cette caractéristique est significative puisque les textiles hydrophiles comme le coton sont des milieux propices pour la prolifération des microorganismes, ce qui peut engendrer un risque pour toute personne en contact direct. Pour leur part, les textiles hydrophobes à base de polymères ont une empreinte écologique plus importante, mais il y aura moins de prolifération de microorganismes.

C'est pourquoi la modification de la surface du coton est aussi largement étudiée afin de réduire les risques qui peuvent être encourus. Plusieurs stratégies ont d'ailleurs été envisagées à titre de modification des surfaces comme l'ajout d'agent antimicrobiens, des teintures à base d'agent biocides, mais également la modification de l'énergie de surface du coton. Abaisser l'énergie libre d'une surface permet d'apporter des propriétés hydrophobes, voire superhydrophobes, à un matériau. Les matériaux/surfaces

superhydrophobes sont reconnus comme ayant la propriété d'être « autonettoyant », ce qui permet d'éliminer les menaces virales, bactériennes et fongiques en empêchant l'adhésion de gouttelettes contaminées de s'adhérer à sa surface et d'y pénétrer.

L'objectif de ce projet était de développer un procédé éco-responsable pour modifier la surface du coton et le rendre superhydrophobe à l'aide du PolyDiméthylSiloxane Vinylique (V-PDMS). La méthode développée consiste en l'enduction du coton par trempage dans une émulsion triple Eau/Huile/Eau (E/H/E ou W/O/W en anglais). La phase interne contient de l'eau et de l'alcool polyvinylique, la phase huileuse contient du V-PDMS, le tout est dispersé dans l'eau.

Le principal avantage d'utiliser cette méthode est qu'elle n'utilise pas de produits chimiques toxiques ou de solvants organiques qui engendrent des risques pour la santé et pour l'environnement. Le PVOH est utilisé à titre de surfactant et il se retrouve en très faible quantité dans l'émulsion. De plus, il est biodégradable. Le V-PDMS est un silicone largement utilisé dans diverses industries pour ses propriétés hydrophobes, notamment dans les dispositifs micro fluidiques et l'électronique.

Les textiles recouverts de V-PDMS ont démontré un angle de contact supérieur à  $160^\circ$  avec de l'eau et diverses solutions dont les pH varient entre 0 et 14 et c'est avec une émulsion contenant seulement 1 % m/v de silicone. La surface a également démontré une réduction de l'adhésion de *E. Coli* et *S. Aureus*, par un facteur de 7 et de 5, respectivement en comparaison avec le coton non modifié. L'impact du changement de la concentration en PVOH et le temps d'entreposage ont été également étudiés.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>AVANT-PROPOS</b> .....	<b>III</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>IV</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>X</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>XII</b>
<b>LISTE DES ÉQUATIONS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS</b> .....	<b>XIV</b>
<b>CHAPITRE 1. INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
1.1 Problématique.....	<b>1</b>
1.2 Approche .....	<b>2</b>
1.3 Objectifs.....	<b>2</b>
<b>CHAPITRE 2. REVUE DE LITTÉRATURE</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Les agents pathogènes</b> .....	<b>3</b>
2.1.1 Les bactéries .....	4
2.1.2 Les virus .....	6
2.1.3 Évaluation quantitative du risque microbien.....	8
2.1.4 Vecteurs de transmission .....	9
2.1.4.1 Par voies aériennes.....	9
2.1.4.2 Ingestion.....	10
2.1.4.3 Contamination croisée des surfaces .....	10
2.1.5 Adhésion des agents pathogènes aux surfaces .....	11
2.1.6 Mécanisme d'élimination des bactéries et des virus .....	12
2.1.6.1 Génération d'espèce réactive à l'oxygène.....	13
2.1.6.2 Modification des surfaces pour réduire l'adhésion bactérienne .....	14
<b>2.2 Les textiles</b> .....	<b>15</b>
2.2.2 Les fibres naturelles .....	18
2.2.2.1 La cellulose .....	18
2.2.3.1 Application en médecine et hygiène .....	20



<b>2.3</b>	<b>Modifications des textiles .....</b>	<b>24</b>
2.3.1	Traitement par des agents de surface antimicrobiens.....	25
2.3.1.1	Agents basés sur des nanoparticules métalliques .....	26
2.3.1.2	Agents basés sur des ammoniums quaternairesv .....	30
2.3.1.3	Agents basés sur des produits naturels .....	30
2.3.2	Mouillabilité des surfaces textiles.....	32
2.3.2.1	Hydrophobicité des surfaces.....	33
2.3.3	Textiles autonettoyants .....	37
2.3.3.1	Sol-gel.....	37
2.3.3.2	Modification physique des surfaces.....	38
<b>2.4</b>	<b>Bilan de la revue de littérature.....</b>	<b>39</b>
<b>CHAPITRE 3. ARTICLE SCIENTIFIQUE .....</b>		<b>41</b>
<b>3.1</b>	<b>Titre .....</b>	<b>41</b>
<b>3.2</b>	<b>Avant-propos .....</b>	<b>41</b>
<b>3.3</b>	<b>Résumé.....</b>	<b>43</b>
<b>3.4</b>	<b>Abstract .....</b>	<b>44</b>
<b>3.5</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>44</b>
<b>3.6</b>	<b>Experimental .....</b>	<b>47</b>
3.6.1	Material.....	47
3.6.2	Preparation of W/O/W emulsion.....	47
3.6.3	Preparation of superhydrophobic cotton .....	47
3.6.4	Characterization .....	48
3.6.5	Bacterial-adhesion test .....	48
<b>3.7</b>	<b>Results and discussion.....</b>	<b>49</b>
<b>3.8</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>60</b>
3.8.1	Funding sources.....	60
3.8.2	Authorship statement .....	61
3.8.3	Credit authorship contribution statement .....	61
3.8.4	Declaration of competing interest.....	61
3.8.5	Data availability .....	61

3.8.6	Acknowledgment.....	61
3.8.7	Appendix A. Supplementary data.....	62
<b>3.9</b>	<b>References .....</b>	<b>62</b>
	<b>SYNTHÈSE ET CONCLUSION .....</b>	<b>67</b>
	<b>PUBLICATIONS LIÉES À LA MAÎTRISE .....</b>	<b>69</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>70</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Représentation de la membrane cellulaire d'une bactérie Gram négatif (E. coli) [14].....	5
Figure 2.2 : Représentation de la membrane cellulaire d'une bactérie Gram positif [14]..	5
Figure 2.3 : A) diverses structures de virus [21] et B) Exemples de divers virus et des protéines spécifiques qui leur permettent d'adhérer aux cellules hôtes [22].....	7
Figure 2.4 : Représentation des mécanismes d'action des ROS générés par des nanoparticules d'oxydes métalliques sur une bactérie. La moitié de gauche représente une paroi cellulaire d'une bactérie Gram – et à droite Gram + [61].....	14
Figure 2.5 : Procédé par fondu-soufflage [78].....	17
Figure 2.6 : Schéma du procédé « wet laid » [78]. .....	17
Figure 2.7 : A) Structure d'un textile tissé et B) tricoté.....	19
Figure 2.8 : Représentation d'un médecin pendant la peste noire [102] .....	24
Figure 2.9 : Méthodes de synthèse des nanoparticules métalliques « bottom-up » et « top-down » [109]. .....	27
Figure 2.10 : Représentation des trois unités phénoliques, respectivement le l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique l'alcool synapylique [129]. .....	31
Figure 2.11 : Schéma de l'interaction entre un liquide et une surface solide .....	32
Figure 2.12 : Schéma d'une mesure de l'angle de contact.....	33
Figure 2.13 : Schéma démontrant le facteur de rugosité dans la loi de Wenzel .....	34
Figure 2.14 : Schéma démontrant le principe du modèle de Cassie-Baxter et de ses surfaces de contact aux interfaces liquide-solide et liquide-vapeur .....	35
Figure 2.15 : (A) Hystérésis de l'angle de contact par plan incliné et (B) par angle de contact dynamique .....	36
Figure 2.16 : Démonstration du processus Sol-gel .....	37
Figure 3.1 : (A) Appearance of the W/O/W emulsion containing PDMS microbubbles dispersed in water prepared at PVOH:PDMS ratio of 3:10, (B) histogram of the size distribution of PDMS dispersed phase in the emulsion. ....	50
Figure 3.2 : (A) FTIR spectra of PDMS, non-treated cotton (COT), and cotton-PDMS prepared from the W/O/W-based PDMS emulsion (1 % wt), and (B) SEM and (C, D and E) EDS elemental mapping images of O, C and Si in PDMS@COT.....	52
Figure 3.3 : XPS survey spectrum (A) and high-resolution XPS spectra of C (B), Si (C) and O (D) of PDMS@COT.....	52
Figure 3.4 : Water contact angles of cotton samples coated with PDMS prepared from emulsions containing different PDMS concentrations (A) and emulsions stored at different times (B). .....	53
Figure 3.5 : (A) Emulsion before and after 24 h, (B) possible mechanism of degradation of emulsion involving the curing and separating. ....	54

Figure 3.6 : Water contact angle of cotton samples prepared from 1 wt% PDMS W/O/W emulsion at different PVOH:PDMS ratios. Inset photos display the appearance of corresponding emulsions.....55

Figure 3.7 : (A) Contact angle of PDMS@COT measured with acidic or alkaline solutions versus time, (B) picture of droplets of several solutions deposited on PDMS@COT, (C, D) picture of PDMS@COT covered by dirt before and after water dropped on.....58

Figure 3.8 : Number of E. coli and S. aureus adhered on cotton and PDMS@COT determined by colony counting method.....59

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> : <i>Niveau de risques biosécurité et leur caractérisation [24]</i> .....	8
--	---

## LISTE DES ÉQUATIONS

$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}}$	éq. 2-1 .....36
$\cos\theta_w = r\cos\theta_E = r\left(\frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}\right)$	éq. 2-2 .....37
$\cos\theta_c = \varphi_s\cos\theta_E + (\varphi_a)\cos\theta_a$	éq. 2-3 .....38

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

OMS	Organisation mondiale de la santé
ÉPI	Équipement de protection individuelle
V-PDMS	Polydiméthylsiloxane vinylique
PVOH	Alcool polyvinylique
E/H/E	Eau/Huile/Eau
ADN	Acide désoxyribonucléiques
ARN	Acide ribonucléique
ÉQRM	Évaluation quantitative du Risque microbien
ROS	Espèces réactives à l'oxygène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PEHD	Polyéthylène haute densité
PEBD	Polyéthylène basse densité
DCPV	Dépôt chimique en phase vapeur
DPPV	Dépôt physique en phase vapeur
HDTMS	Hexadécyltriméthoxysilane
GPTMS	3-glycidyl-oxypropyltriméthoxysilane
MNPs	Nanoparticules métalliques
AgNPs	Nanoparticules d'argent
ACE	Angle de contact avec de l'eau
EDX	Rayons X à dispersion d'énergie
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
ODA	Octadécylamine

## CHAPITRE 1.0 - INTRODUCTION

### 1.1 Problématique

Bien que les maladies infectieuses aient toujours été un enjeu de société et que les connaissances actuelles permettent de mieux comprendre les mécanismes de transmission et d'infection, la pandémie a permis de se questionner sur l'efficacité des méthodes de limitation de transmission et a démontré l'importance des mesures déjà connues. Il existe aujourd'hui de multiples ressources, banques de données, centre de recherche, etc. qui se penchent sur l'élaboration de solutions contre diverses maladies infectieuses, ce qui a permis de réagir rapidement contre le virus responsable de la pandémie de COVID-19.

Il faut savoir que les agents pathogènes sont principalement susceptibles d'infecter un hôte via ses muqueuses, soit la bouche/système digestif, les yeux et les voies respiratoires [1]. Les barrières physiques telles que les masques, les visières et la distanciation se sont montrées efficaces contre les contaminations directes entre personnes [2-4], mais il existe d'autres vecteurs de transmission qui sont indirects, soit la contamination croisée. Il est bien connu que les hôpitaux ont du mal à éliminer certains pathogènes tel que les *Norovirus*, *Clostridium difficile* et bien d'autres qui peuvent contaminer les surfaces et y survivre pour une période prolongée [5]. Ces surfaces sont des vecteurs potentiels d'infection c'est le cas notamment des vêtements de protection qui deviennent à leur tour un vecteur de contagion [6]. Dans le but de limiter la propagation croisée des agents pathogènes, ces vêtements sont souvent jetés et/ou brûlés, ce qui contribue à la crise environnementale actuelle. Ce projet de recherche vise à i) modifier la surface du coton afin qu'il soit superhydrophobe, donc moins hospitalier pour les microorganismes pathogéniques et ii) à préparer les textiles fonctionnalisés/recouverts pour être utilisés à plus long terme afin de réduire la quantité de déchets liée à leur utilisation unique.



## **1.2 Approche**

Ce projet de recherche se déroule en trois étapes : i) la préparation d'une émulsion triple eau/huile/eau (E/H/E) qui contient une très faible quantité d'huile de silicone hydrophobe à l'aide d'une agitation mécanique intense, ii) le traitement du coton via un procédé d'enduction par trempage suivi d'une réticulation sous la chaleur et iii) la caractérisation des échantillons et tester les propriétés surfaciales des textiles préparés. Pour ce faire, l'émulsion a été préparée avec de l'eau, du (V-PDMS) et une très petite quantité d'alcool polyvinylique (PVOH) à titre d'émulsifiant. Du coton propre est ensuite trempé dans cette émulsion triple avant d'être séché pour assurer la réticulation du V-PDMS.

## **1.3 Objectifs**

Dans un contexte environnemental critique comme aujourd'hui, il est important de trouver des alternatives vertes pour modifier les textiles. L'objectif global de ce projet de recherche reposait sur le développement d'une méthode écoresponsable pour préparer un coton superhydrophobe qui limiterait les possibilités de contamination croisée. Les objectifs spécifiques étaient divisés en plusieurs volets soit i) la modification de surface du coton afin de le rendre superhydrophobe, ii) il devait présenter des propriétés antiadhésives envers les bactéries et iii) il devait être résistants aux acides et aux bases de concentration modérées.

## CHAPITRE 2.0 - REVUE DE LITTÉRATURE

### 2.1 Les agents pathogènes

Depuis toujours, l'homme se questionne sur les maladies infectieuses et notamment les vecteurs de transmission, leur origine, leurs symptômes, etc. Le but est d'être capable d'intervenir et de soigner les personnes infectées. C'est au 17<sup>e</sup> siècle que Robert Hooke invente le premier microscope optique à l'aide d'une série de miroirs qui allonge le trajet optique de la lumière. Au même moment, Antoni Van Leeuwenhoe étudie le « *monde minuscule* » à l'aide de ce nouvel outil et découvre les microorganismes. Il est capable de voir certaines structures au sein des cellules. C'est à lui que revient le crédit de la découverte des bactéries en 1676 [7, 8]. Presque 200 ans plus tard, Casimir Davaine démontre pour la première fois le rôle pathogénique des bactéries [9]. C'est d'ailleurs sur les travaux de Davaine que Louis Pasteur se basa pour continuer les recherches en microbiologie, en immunologie et en virologie. C'est en 1888 que l'Institut Pasteur ouvrait ses portes et que de multiples études ont eu lieu sur les agents pathogènes [10].

Il existe trois grandes familles de microorganismes qui ont le potentiel d'infecter différents hôtes tels que les humains, animaux, plantes, etc. soit les bactéries, les virus et les moisissures (spores). Tous les microorganismes ne sont pas des sources d'inquiétudes, bien au contraire, plusieurs d'entre eux sont bénéfiques, voire primordiaux à l'établissement d'un équilibre symbiotique dans la nature. Ces « microbes » se retrouvent sur toutes les surfaces et dans tous les milieux. Cependant, certains d'entre eux posent des problèmes par rapport à la santé humaine et/ou animale. Ils peuvent générer des maladies infectieuses qui peuvent ensuite être retransmises vers un autre hôte. Les principaux microorganismes reconnus pour être responsables des maladies infectieuses sont les bactéries et les virus. Ils se différencient de plusieurs manières les uns des autres et leurs propriétés (résistance aux antibiotiques, leurs moyens de transmissions, etc.) varient en fonction de leur nature, mais globalement,

### 2.1.1 Les bactéries

Les bactéries sont des microorganismes unicellulaires généralement procaryotes, c'est-à-dire qu'elles ne possèdent pas de noyaux. Ceci facilite le transfert d'acide désoxyribonucléique (ADN) entre bactéries puisqu'elle est libre dans la cellule [11]. Il existe une multitude d'espèces de bactéries qui auront toutes certaines particularités qui leur permettent de se déplacer, de se multiplier ou encore d'infecter un hôte.

On divise les bactéries dans deux grandes catégories, soit les bactéries à « Gram positif » (*Gram +*) et à « Gram négatif » (*Gram -*). Leur nomenclature provient du test colorimétrique Gram. Un complexe de Crystal violet-iode et une contre coloration à la safranine est appliqué sur les parois cellulaires des bactéries. Les bactéries Gram – ressortiront roses tandis que les parois cellulaires des Gram + retiennent la coloration violette du complexe et apparaîtront d'une couleur bleutée [12]. La grande différence entre les Gram+ et les Gram- provient principalement de leurs parois cellulaires.

Les parois cellulaires des bactéries à Gram négatif sont composées de deux couches, soit d'une couche externe et de la couche cytoplasmique séparée par un espace périplasmique. La couche externe est principalement composée de lipopolysaccharides (parsemés de groupement sulfates, phosphate, etc.) et de glycoprotéines [13]. Les protéines à la surface des bactéries peuvent agir à titre de canaux sélectifs qui permettent le passage des nutriments. L'espace situé entre les deux membranes contient principalement des peptidoglycanes alignés de manière à former une « armure ». Les peptidoglycanes sont particulièrement importants pour l'équilibre osmotique au sein du microorganisme. La membrane cytoplasmique, elle, est composée principalement d'une bicouche de phospholipides, parsemée de glycoprotéines qui laissent passer les nutriments vers l'intérieur de la cellule [14]. Voir Figure 2.1.

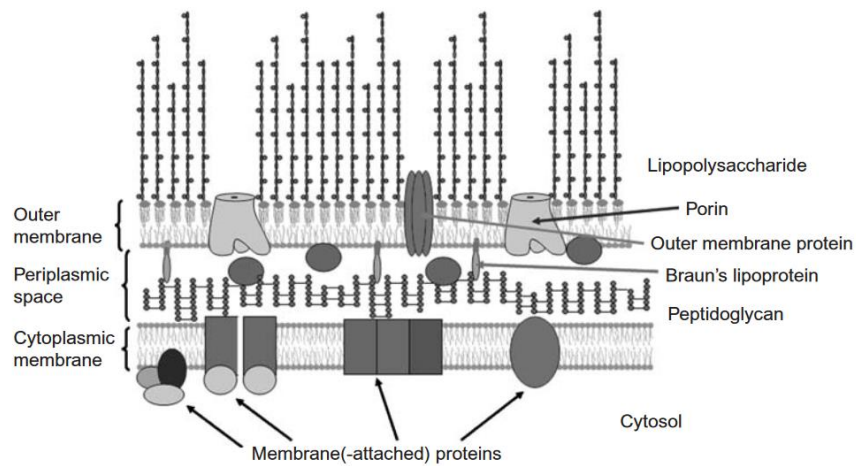


Figure 2.1 : Représentation de la membrane cellulaire d'une bactérie Gram négatif (*E. coli*) [14]

La paroi cellulaire des bactéries Gram positif ont, elles aussi, une membrane cytoplasmique, mais ne possèdent pas de membrane externe. Elle est d'ailleurs très semblable à la membrane cytoplasmique des bactéries à Gram négatif. La membrane est recouverte d'une épaisse couche de peptidoglycane similaire aux Gram -, cependant on retrouve beaucoup de polysaccharides capsulaires, parfois des glycoprotéines spécifiques à l'espèce et certains acides sur les surfaces des bactéries qui peuvent être très virulentes pour l'hôte infecté [14, 15] voir Figure 2.2.

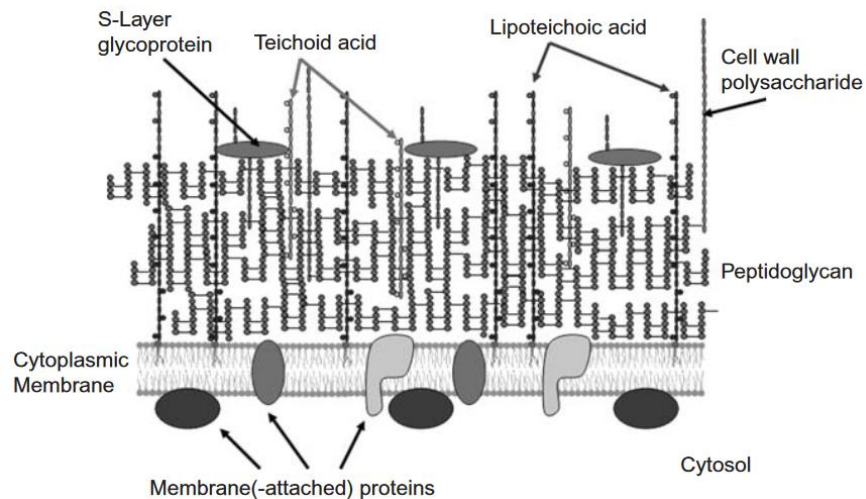


Figure 2.2 : Représentation de la membrane cellulaire d'une bactérie Gram positif [14]

Les membranes des bactéries sont responsables non seulement de protéger la cellule, mais également de gérer les échanges avec l'extérieur. Les molécules à la surface des bactéries qui forment la couche externe leur attribuent des propriétés amphiphiles. C'est-à-dire qu'elles sont à la fois hydrophiles et hydrophobes, ce qui leur permet de former une bicouche. Les propriétés de surface des bactéries seront affectées par la composition de cette bicouche, ce qui pourrait influencer leur capacité d'adhérer à différentes surfaces [16].

### **2.1.2 Les virus**

Les virus ne sont pas, à proprement parler, des organismes vivants. Ils n'ont pas de noyaux, peuvent contenir de l'ARN ou de l'ADN et nécessitent une cellule hôte pour se multiplier. En d'autres mots, ils requièrent la machinerie cellulaire de l'hôte pour être en mesure de se répandre, contrairement aux bactéries qui peuvent vivre par elles-mêmes compte tenu que l'environnement y est propice (nutriments, aérobie/anaérobie, etc.,) [17]. La reproduction des virus peut mener à des variations aléatoires de leur matériel génétique. Ils sont plus sujets à ces variations que les bactéries étant donné que la réplication de son matériel génétique dépend également de la cellule hôte infectée en question [18]. Le fait que les virus mutent rapidement amène une certaine complexité dans la classification de ceux-ci. Typiquement, les virus sont très spécifiques en ce qui traite du type de cellule hôte à infecter. Ils sont considérés comme des particules que l'on nomme virion, dont le matériel génétique (acide ribonucléique (ARN) ou ADN) est entouré d'une structure que l'on nomme capsid. Celle-ci agit un peu comme une « carapace » [19]. Le génome viral code pour des protéines structurelles spécifiques, qui constituent la particule virale, et des protéines non structurelles essentielles à la réplication du virus à l'intérieur de la cellule hôte [20].

On observe principalement deux types de virus : les virus enveloppés et non enveloppés. Les virus enveloppés ont une membrane semblable à celle des bactéries qui entourent la capsid. La membrane est constituée d'une double couche de lipides parsemée de glycoprotéines spécifiques aux cellules hôtes afin de pouvoir i) adhérer à la

muqueuse en question et ii) pouvoir se répliquer au sein de la cellule hôte. Souvent, les membranes sont constituées d'un dérivé des cellules hôtes infectées afin d'assurer une compatibilité pour l'infection d'une prochaine cellule hôte [19, 20].

Il existe autant de types de capsides qu'il existe de virus, les propriétés de surfaces des virus vont largement varier en fonction des protéines spécifiques qu'on retrouve à leur surface, voir Figure 2.3.

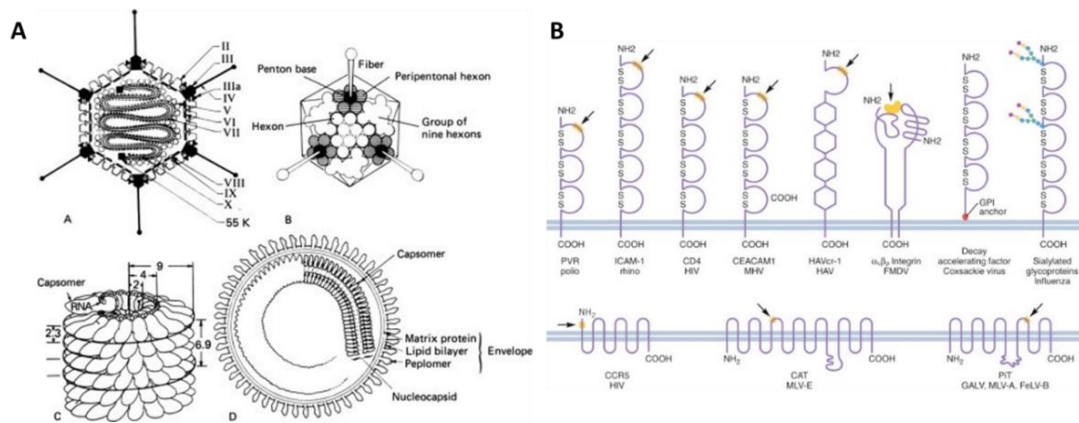


Figure 2.3 : A) diverses structures de virus [21] et B) Exemples de divers virus et des protéines spécifiques qui leur permettent d'adhérer aux cellules hôtes [22].

Les virions sont tous recouverts de protéines qui sont responsables d'adhérer spécifiquement à la surface des cellules hôtes après avoir été transportées via différentes voies métaboliques [23]. Bien qu'il soit nécessaire que les virus aient contaminé un hôte pour se répliquer et qu'ils ne puissent pas se répliquer sur une surface inerte, ils pourront y adhérer et y survivre pendant un certain temps.

Toutes les bactéries et les virus ne sont pas dangereux, mais certains le sont. C'est pourquoi il existe un système qui permet de classer les bactéries et virus selon leur niveau de risque pour l'humain et la communauté.

### 2.1.3 Évaluation quantitative du risque microbien

Afin d'évaluer les risques associés à un agent pathogène, on évalue la dangerosité de celui-ci selon quatre facteurs avec l'Évaluation quantitative du Risque microbien (ÉQRM).

Il s'agit ensuite de déterminer quels sont les dangers qui proviennent de l'exposition à une souche microbienne, quelles sont ses caractéristiques et de définir son taux de dangerosité au travers d'une population afin de lui attribuer un niveau de dangerosité allant de 1 à 4 (voir **Tableau 1**).

**Tableau 1** : Niveau de risques biosécurité et leur caractérisation [24]

Niveau	Risque individuel	Risque communautaire	Traitement connu
1	+	N/A	N/A
2	++	+	Oui
3	+++	++	Oui
4	+++	+++	Non

Le processus débute par l'identification du microorganisme en question. Il s'agit de sa classification via des tests/échantillonnages cliniques qui permettent de comprendre son comportement, les symptômes qui découlent d'une infection, les moyens d'atténuer les symptômes, etc. La première étape de l'ÉQRM consiste en l'identification du microorganisme en question. Déterminer sa nature, ce qui le caractérise, les symptômes qu'il déclenche, etc. [25-28]. Les données sont ensuite compilées afin de générer une base de données concernant le microbe en question [26, 29]. À partir des données recueillies, il est possible de déterminer si les méthodes de détection sont reproductibles et le « taux de dangerosité » d'une unité microbienne, ce qui permet d'évaluer la charge bactérienne ou virale nécessaire à l'infection d'une personne [4, 30]. Les risques associés aux agents pathogènes sont très différents en ce qui a trait aux symptômes qu'ils provoquent, la pathogénicité de ceux-ci ainsi que leurs modes de transmission. L'évaluation dose-réponse peut varier selon certains facteurs qui peuvent être aggravants (diabète, obésité, âge, etc.) [31].

En dernier de tout, l'évaluation de l'exposition est évaluée. Celle-ci constitue en une série d'analyses qui permet de déterminer la dose d'agent pathogène infectieux qui peut se retrouver dans divers endroits. Il s'agit donc d'élaborer les risques de contamination par un microorganisme via différents moyens de transmission [26]. Une personne peut être infectée par l'eau contaminée, par contact direct avec un fluide contaminé (salive, sang, etc.), des piqûres d'insectes, de la nourriture contaminée, parmi bien d'autres sources. Il existe également des moyens plus insidieux de contracter des maladies infectieuses, il s'agit principalement de présence de pathogène dans l'air sous forme d'aérosol ou encore la contamination croisée lorsqu'un hôte entre en contact avec une surface contaminée [32].

#### **2.1.4 Vecteurs de transmission**

Les bactéries et les virus se retrouvent un peu partout, sur presque toutes les surfaces et même dans l'air. Bien que tous les microbes ne soient pas dangereux, il est possible qu'il y ait contact avec des agents pathogènes qui peuvent potentiellement causer une infection. Les vecteurs de transmission des maladies infectieuses sont le médium par lequel les microorganismes se propagent et peuvent potentiellement provoquer des infections. Voici une description des différentes voies d'infection et leurs vecteurs de transmission.

##### **2.1.4.1 Par voies aériennes**

Typiquement, l'infection d'une personne via les voies respiratoires survit lorsqu'une gouttelette respiratoire est propulsée d'un hôte infecté vers un autre. Ces gouttelettes contiennent des matières infectieuses. Certaines de ces gouttelettes sont de très petite taille, ce qui leur permettent de rester longtemps en suspension dans l'air et même de se déplacer, ce qui les rend indétectables par l'hôte cible. Les muqueuses présentes dans le système respiratoire peuvent donc laisser passer l'agent infectieux et s'en suit que la personne hôte tombe malade [33].



#### **2.1.4.2 Ingestion**

Le tube digestif est recouvert de bactéries, qui, pour la plupart, sont bénéfiques pour la personne qui les porte. On donne le nom de microbiote aux bactéries qui colonisent le tube digestif. Cependant, il est possible que l'ingestion d'un aliment qui contient des charges infectieuses telles que des bactéries ou des virus puisse rendre malade un hôte. Les muqueuses présentes tout au long du tube digestif sont perméables et peuvent laisser passer un agent infectieux afin qu'il puisse infecter l'hôte en question [34].

#### **2.1.4.3 Contamination croisée des surfaces**

Les surfaces contaminées par des microorganismes peuvent potentiellement s'avérer un problème de santé publique lorsqu'on parle de surfaces qui peuvent entrer en contact avec un grand bassin de personnes. Les tables de restaurants, les poignées de portes de magasin ou encore les appuie-mains dans le métro sont des surfaces qui, si contaminées, pourraient permettre l'infection d'un grand nombre d'individus. Les contaminations croisées de surfaces sont reconnues comme étant un réel problème dans diverses sphères de la société, notamment les domaines qui touchent à la santé humaine, l'alimentaire et l'agriculture animale, etc... Guo, Z.-D., *et al* ont démontré que certaines surfaces étaient plus propices à accumuler les agents infectieux que d'autres dans le milieu hospitalier, notamment sur les souris d'ordinateur, les planchers, les poignées de porte, les rampes d'escalier, etc. [35]. D'autres domaines ont démontré des risques de transmission de maladies tel que l'assistance à la maison ou encore l'agriculture animale [36]. Il a été démontré que certains pathogènes peuvent rester actifs pendant des jours, voire des semaines sur des surfaces et cela entraîne un danger pour la santé du public en ce qui a trait aux contaminations croisées. Certaines souches pathogènes telles que des bactéries (*E-Coli*, *Clostridium difficile*, etc.), des virus ADN (*Adenoviridae*, *Herpes simplex virus 1*, etc.) et ARN (SARS-CoV-2, *Echovirus*, etc.) peuvent se retrouver dans nos maisons/lieux de travail ou sur nos vêtements et y survivre plusieurs jours [37, 38].

Il existe des moyens d'éliminer les bactéries, les virus et même les moisissures tels que le nettoyage des surfaces, le recouvrement des surfaces par des agents biocides, et même grâce à certaines propriétés de surface. Les divers microbes répondront différemment à chaque méthode d'élimination. Certaines bactéries/virus/spores sont plus résistantes que d'autres faces à certains agents biocides.

### **2.1.5 Adhésion des agents pathogènes aux surfaces**

L'adhésion des microbes sur les surfaces des solides dépend principalement des phénomènes à l'interface entre ladite surface et la paroi cellulaire du microorganisme. Les bactéries et les virus qui contamineront les surfaces sont souvent en solution, souvent dû à des projections de minuscules gouttelettes qui, elles, peuvent s'étaler sur les surfaces solides et ainsi les contaminer. Un milieu humide favorise grandement l'adhésion et la croissance des microbes sur les surfaces [39, 40].

Les théories derrière le phénomène d'adhésion bactériennes s'entendent pour dire que les forces faibles de Van Der Waals (VDW) peuvent favoriser les interactions entre deux substrats. La théorie des interactions dipôle-dipôle (Keesom) et dipôle induit (Debye) définit le moment dipolaire comme étant très important dans l'adhésion bactérienne. Les virus et les bactéries possèdent une membrane cellulaire qui est principalement composée de glycoprotéines qui peuvent avoir un moment dipolaire complémentaire à la surface, ce qui peut induire l'adhésion [13, 41, 42]. La mouillabilité de la surface est également reconnue comme étant un des principaux facteurs de contamination des surfaces [41, 43, 44]. La capacité d'un matériau à absorber l'eau par capillarité pourrait également s'avérer être très bénéfique pour l'adhésion et la croissance bactérienne [39]. La capacité d'un matériau à être mouillé ou à absorber l'eau provient principalement de son énergie de surface [45].

Dans certains cas où l'humidité est très importante, on relate même la formation de biofilms. Ce sont des films qui sont formés d'une matrice polymérique très hygroscopique fabriquée par les bactéries, après la formation d'une microcolonie à la surface même du

matériau dans le but de proliférer. Le biofilm protège les bactéries en son sein, les aide à croître et est de plus en plus difficile à déloger [46].

Il existe une multitude de solutions qui peuvent empêcher les bactéries de se lier aux surfaces ou sinon d'y croître [33]. Il existe même des surfaces qui sont traitées par des agents antiviraux ou antibactériens, ce qui fait en sorte que, par divers mécanismes, ces agents pathogènes pourront être détruits, inhibés ou encore simplement éliminés.

### **2.1.6 Mécanisme d'élimination des bactéries et des virus**

Il existe plusieurs moyens d'éviter la contamination croisée des surfaces, la plus reconnue étant le nettoyage des surfaces à l'aide d'un agent nettoyant tel que l'éthanol, l'hypochlorite, etc. [4]. Cette méthode permet de nettoyer les surfaces et d'éliminer presque entièrement les bactéries/virus d'une surface [47, 48]. Cependant, certaines surfaces ne sont pas forcément nettoyées aussi souvent qu'il le faudrait pour éviter des contaminations et des infections. Il existe donc des moyens pour traiter ces surfaces à l'aide d'agents antiviraux/antibactériens qui peuvent induire la destruction des pathogènes via différentes voies métaboliques ou encore la modification de la morphologie des surfaces sujettes aux contaminations afin de les rendre moins hospitalières face à la croissance bactérienne/virale [49]. Deux mécanismes ont été particulièrement documentés, soit l'inhibition des bactéries et des virus par la destruction de leur membrane cellulaire ainsi que par la génération de « *Reactive Oxygen Species* » (ROS) pour éliminer les bactéries et les virus. Il existe également des méthodes plus « douces » qui ne visent pas à détruire ou à tuer les microbes sur les surfaces contaminées, mais plutôt à les empêcher de se fixer à cette surface en modifiant sa surface, ce qui la rend inhospitalière à l'adhésion des bactéries à sa surface. Les membranes cellulaires des bactéries et les capsides des virus ont comme rôle d'être semi-perméables et de laisser passer les nutriments, de protéger le matériel génétique qu'ils contiennent en plus de pouvoir adhérer aux diverses surfaces (notamment les muqueuses). Une fois détruites ou altérées, les membranes ne peuvent plus remplir leur rôle et cela peut provoquer une dysfonction au niveau des voies d'infection, soit une difficulté d'adhérer aux muqueuses ou aux cellules

ciblées par le microbe [50]. Il a déjà été observé que, si la membrane perd sa fonction de semi-perméabilité, cela peut conduire à la mort du pathogène en question [51, 52]. Ce processus d'inhibition des agents pathogènes a été observé pour plusieurs bactéries telles que *E-Coli* [53], *S. Aureus* [54], *P. Aeruginosa* [55], etc. ainsi que plusieurs virus tels que HIV-1 [56], SARS-CoV-2 [57], etc.

#### **2.1.6.1 Génération d'espèce réactive à l'oxygène**

Les espèces réactives à l'oxygène (ROS) sont des ions ou radicaux d'oxygène formés au sein d'un organisme qui sert typiquement à titre de molécules de signalisation pour les voies métaboliques/processus biologiques dits « normaux » [58]. Cependant, la formation de ROS peut être amplifiée via certains stimuli et peut induire un vieillissement accéléré et la mort prématurée de cellules viables [59]. Les ROS sont des ions ou des radicaux d'oxygènes qui sont formés par une réaction d'oxydoréduction tels que les  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}^{2-}$ , etc. [58]. Bien qu'il s'agisse d'un processus biologique normal qui permet de réguler un organisme, il est possible de prendre avantage sur ces processus contre les bactéries et les virus étant donné que les ROS peuvent affecter plusieurs composantes de ceux-ci, notamment l'ADN, l'ARN, les membranes cellulaires et/ou nucléiques, les capsides, les protéines, etc. [58, 60].

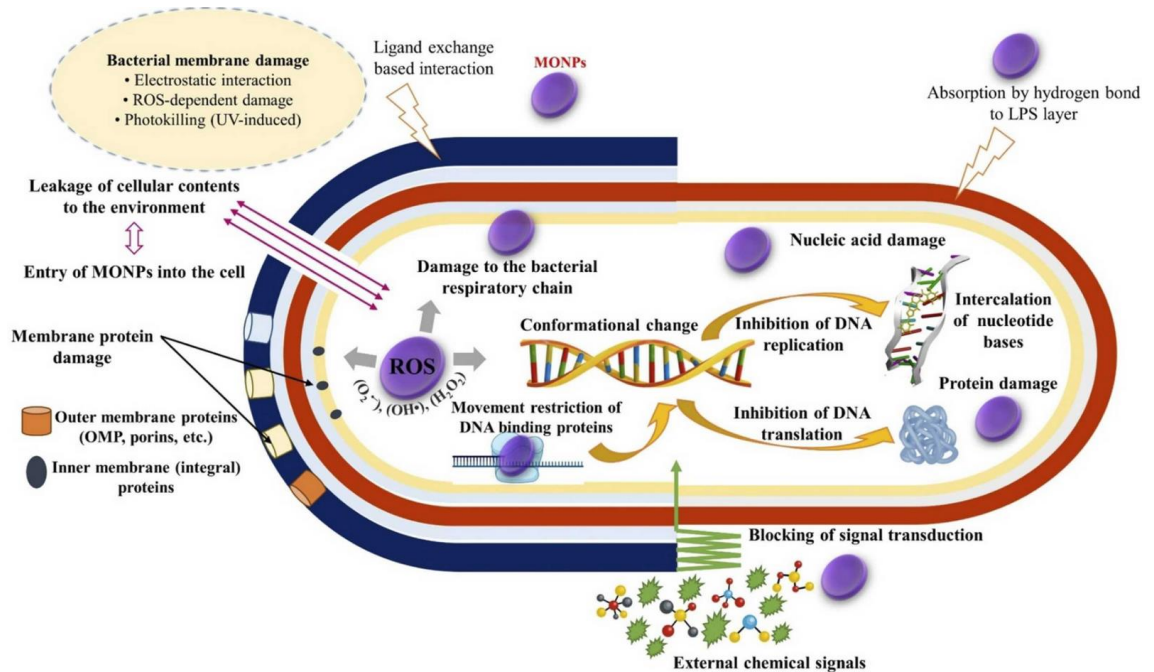


Figure 2.4 : Représentation des mécanismes d'action des ROS générés par des nanoparticules d'oxydes métalliques sur une bactérie. La moitié de gauche représente une paroi cellulaire d'une bactérie Gram – et à droite Gram + [61].

Les nanomatériaux/nanométaux sont beaucoup étudiés pour leur capacité à induire la formation de ROS lors d'un processus d'oxydoréduction spontané ou nécessitant un initiateur [62, 63].

### 2.1.6.2 Modification des surfaces pour réduire l'adhésion bactérienne

Les différents matériaux qui se retrouvent au quotidien ont tous des propriétés différentes, ce qui peut expliquer que certaines surfaces aient plus d'affinité avec les parois cellulaires des microorganismes. L'adhésion bactérienne aux surfaces dépend principalement des interactions faibles de Van Der Waals entre ladite surface et les microbes, de la mouillabilité de cette surface mais également de sa capacité à absorber l'eau par capillarité [39, 41, 44]. Les modifications des surfaces pourraient potentiellement amenuiser la capacité des microorganismes à adhérer à ses surfaces, ce qui permettrait d'éliminer le risque de contamination croisée à la source. Les matériaux hydrophobes et superhydrophobes ont été étudiés pour leurs propriétés autonettoyantes [64]. Les

propriétés autonettoyantes consistent en une surface qui ne laisse jamais l'eau la pénétrer dû à sa faible énergie de surface et sa rugosité [65-67]. Le fait de repousser l'eau permet d'empêcher les bactéries et les virus (qui typiquement se multiplient mieux en milieu humide) de s'attacher à cette surface, voire même de les éliminer [64].

Dans divers domaines, les surfaces contaminées favorisent la propagation des certaines maladies infectieuses. Afin de se protéger, il existe déjà sur le marché une multitude d'équipements de protection individuelle (ÉPI), qui peuvent être portés dans le but de prévenir les infections. La plupart de ces ÉPIs sont faits à partir de matériaux textiles, comme le tyvek, le polyéthylène non tissé, etc. Dans tous les cas, ils agiront à titre de barrière entre l'utilisateur et les agents pathogènes.

## **2.2 Les textiles**

Les matériaux textiles sont utilisés dans plusieurs (sinon toutes) les sphères de la vie courante. Ils sont utilisés pour fabriquer des vêtements, des cordes, des toiles, les bancs des voitures, etc. Les textiles ne font pas exception à la règle en ce qui traite de la contamination des surfaces, il s'agit même d'un réel danger quant à la transmission des maladies puisque les vêtements que l'on porte peuvent s'avérer être responsables de la contamination croisée [36, 68]. Déjà au moyen âge, on reconnaissait que les textiles pouvaient être vecteurs de maladies. Bien qu'on ne connaissait pas l'existence des microorganismes, on brûlait les vêtements pour tenter de limiter la propagation de la peste noire. Le premier lien officiel entre les vêtements dits « sales » et la propagation des maladies a été établi en 1867 par un chirurgien britannique, Dr Lister. Ce même médecin/chirurgien a énoncé l'importance de se laver les mains pour éviter la contamination quelques années plus tôt [69].

Que ce soit pour se vêtir, pour le plein air (tentes, cordes, etc.) ou même pour se protéger (chaussures de sécurité, gants anti-coupure, etc.), les matériaux textiles sont présents. Lorsque ceux-ci sont utilisés dans le but de répondre à un besoin précis pour l'utilisateur, on entre alors dans la catégorie « textiles techniques » plutôt que les textiles dits « traditionnels » qui servent principalement un but esthétique. Ceux-ci sont résistants

aux coupures [70], ignifuges [71], sont antiviraux/antibactériens [57, 72-74], etc. Ces textiles doivent donc répondre à un besoin précis pour l'utilisateur (utilisatrice).

Dans l'objectif de répondre aux besoins de l'utilisateur, la matière première utilisée pour fabriquer les textiles doit être méticuleusement choisie. La grande majorité des textiles sont fabriqués à base de fibres qui, elles, seront choisies selon leurs sélectionnées et leurs propriétés. Celles-ci se séparent en deux catégories distinctes, soit les fibres conventionnelles à base de matériaux disponibles dans la nature et les fibres synthétiques qui sont fabriquées par l'homme [75]. Chaque matériau présente de bon et/ou de mauvais côté. Les matériaux conventionnels peuvent être produits en grande quantité et sont généralement très bien documentés, mais ils sont typiquement lourds et parfois des modifications sont nécessaires pour leur apporter les propriétés recherchées. Les matériaux synthétiques, eux, sont abordables et ont des propriétés intéressantes, mais ils sont souvent issus de procédés qui ne sont pas très écoresponsables et la gestion en fin de vie laisse à désirer [76].

### **2.2.1 Les fibres synthétiques**

La première fibre synthétique utilisée en tant que textile était le Nylon 6.6, qui a été très populaire jusque dans les années 1950. Celles-ci ont été dépassées par les polyesters qui sont encore très utilisés aujourd'hui dans la fabrication de vêtement. Le polyéthylène téréphtalate est parmi les polyesters les plus connus, son procédé de fabrication est très simple, soit la condensation de l'éthylène glycol et d'acide téréphtalique, et son coût de fabrication est très faible [77]. La production des fibres synthétiques s'est tournée quelques années plus tard vers les procédés pétrochimiques. Il est possible de fabriquer les textiles à base de fibres synthétiques de la même manière que les fibres traditionnelles (soit le tissage ou le tricot), mais comme les polymères utilisés pour fabriquer les textiles synthétiques sont plus souvent utilisés dans des méthodes dites « non tissées ». Il existe des procédés dits « secs » et des procédés « humides » pour fabriquer ces textiles. On parle de procédé sec lorsque le polymère en question est fondu tandis que les procédés dits humides requièrent une mise en solution des polymères dans des solvants. La Figure 2.5 a

présenté un procédé par Fondu-Soufflage qui consiste en la fabrication d'un tissu dont les fibres fondues et puis soufflées à l'aide d'air sur une surface réceptrice. Les fibres se placent de manière aléatoire, contrairement à un procédé de tissage [78].

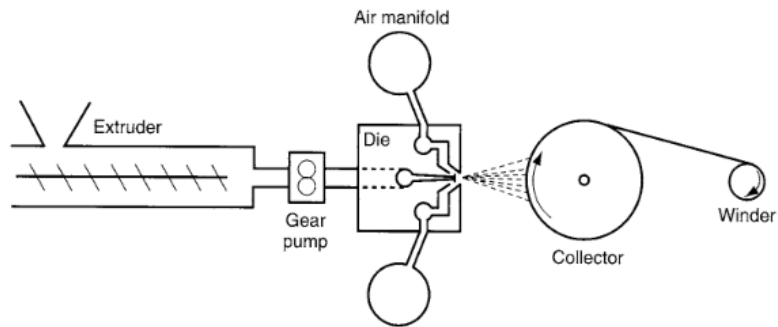


Figure 2.5 : Procédé par fondu-soufflage [78].

Les procédés humides, eux, fonctionnent sensiblement de la même manière qu'un procédé de pâte et papier. On appelle ce procédé « *wet laid* ». Les fibres dissoutes sont coagulées dans un système d'échange de solvant avant d'être dirigées vers une caisse d'arrivée, puis dirigées vers une toile de formation pour former une feuille. Le solvant est éliminé et les fibres sont ensuite calandrées à chaud ou sinon une résine est ajoutée pour que les fibres se tiennent entre elles. La Figure 2.6 montre bien un exemple du procédé.

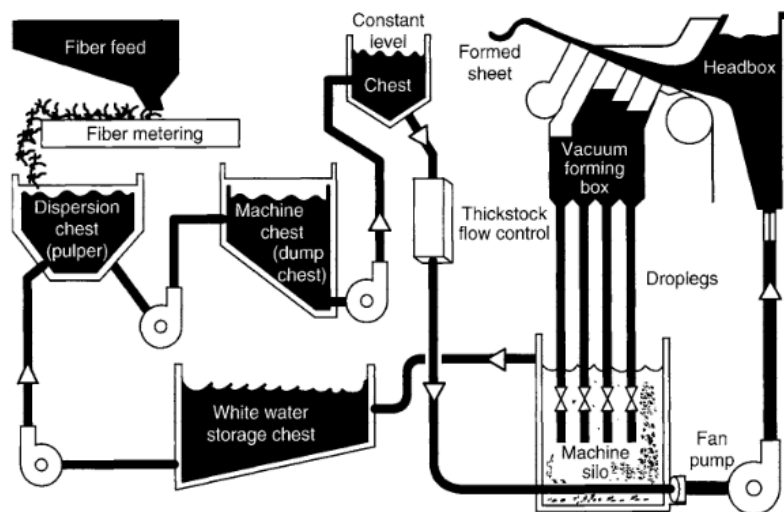


Figure 2.6 : Schéma du procédé « *wet laid* » [78].



Le solvant résiduel du procédé est typiquement récupéré et réutilisé dans le procédé. Cependant, les plastiques génèrent actuellement une crise environnementale dans le monde. Bien que la plupart d'entre eux soient recyclables, ils se retrouvent bien souvent à l'enfouissement et ils ne sont pas biodégradables [79]. À chaque année, près de quatre millions de tonnes de plastique qui est jeté au Canada et on estime que plus de 40 000 tonnes de plastique se retrouvent dans l'environnement. Tout ceci peut non seulement générer des microplastiques dans l'environnement et dans l'eau potable, mais la dégradation (même si elle est lente) peut provoquer le dégagement de produits toxiques pour la faune et la flore [80].

C'est pourquoi il serait potentiellement préférable de revenir aux sources et de se tourner vers des fibres traditionnelles qui, elles, sont de sources durables et qui peuvent se composter sans générer de produits toxiques dans l'environnement.

## **2.2.2 Les fibres naturelles**

Beaucoup de fibres naturelles sont encore aujourd'hui exploitées dans le but de les utiliser pour fabriquer des textiles. Notamment, les fibres issues de plantes comme le lin, le chanvre ou le coton qui sont à base de cellulose et les fibres d'origine animale telles que la laine ou la soie qui peuvent être utilisées. Les fibres de cellulose sont encore largement utilisées aujourd'hui puisqu'elles sont abordables, disponibles en grande quantité, renouvelables et les technologies d'aujourd'hui permettent d'en faire des textiles de grande qualité.

### **2.2.2.1 La cellulose**

La cellulose est un polysaccharide qui peut être extrait de la biomasse (plantes, algues) ou qui peut être produit en culture bactérienne [81]. Elle est composée d'une chaîne linéaire constituée de monomères formés de deux cycles d'anhydroglucose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  reliés ensemble par une liaison glucosidique  $\beta(1\rightarrow4)$ , ce qui forme un polymère linéaire [82]. La cellulose provient de la paroi cellulaire des plantes et il est possible de l'extraire de multiples façons. Il existe des moyens mécaniques (broyage, déchirement, etc.) qui

tendent à affecter les fibres obtenues. Il existe également des méthodes chimiques qui permettent notamment de retirer les autres composantes [83].

Les propriétés des fibres cellulosiques dépendent largement de leur nature. Pour faciliter la fabrication de textiles, il est avantageux de trouver des plantes qui donnent de longues fibres afin de pouvoir les tisser ou les tricoter de manière à créer de longs et solides tissus. De nombreuses techniques de tissage/tricot existent, ce qui peut apporter certains attributs aux textiles, notamment une résistance à la déchirure, amélioration de l'élasticité, etc. [84]

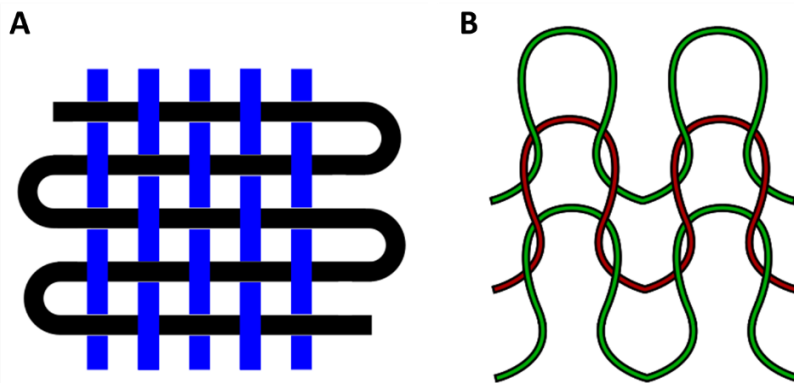


Figure 2.7 : A) Structure d'un textile tissé et B) tricoté.

Dans la fabrication de textiles, le coton reste une des meilleures options sur le marché, son faible coût, la pureté de la cellulose qu'il produit et sa disponibilité en fait une fibre de choix. La ouate de coton est composée de 88-96 % de cellulose avant tout traitement chimique. Après certains traitements chimiques qui servent principalement à blanchir la fibre, elle peut atteindre 99 % de pureté [85]. De plus, la cellulose est entièrement biodégradable et compostable [86].

L'inconvénient principal des fibres cellulosiques provient de leur surface. Les fonctions hydroxyles qui composent leur surface en font un matériau très hydrophile et qui a tendance à absorber l'eau. Il a été mentionné ci-haut que les matériaux qui ont tendance à absorber l'eau par capillarité pouvaient permettre la propagation bactérienne en créant un milieu propice à leur croissance [46, 87]. Afin de prévenir les contaminations

de surface, il est nécessaire de recourir à certains moyens de modifier la surface de la cellulose.

Malgré tous les risques environnementaux qu'engendre l'utilisation des plastiques, les fibres synthétiques sont encore largement utilisées par rapport au fait qu'elles ont des propriétés de surface intéressante qui leur permet d'être utilisés dans les textiles techniques comme leur hydrophobicité, leur résistance à l'élongation, etc. [88]. Les textiles techniques sont utilisés dans pratiquement tous les domaines de la vie courante et il est nécessaire qu'ils soient à la hauteur de leur tâche. Au cours des dernières décennies, beaucoup de travaux de recherche ont été effectués dans le but de fabriquer de nouveaux matériaux ou de modifier des matériaux existants pour améliorer la qualité de vie des travailleurs un peu partout dans le monde.

### **2.2.3 Les textiles techniques**

Les textiles techniques ont pour but de répondre à un besoin précis pour l'utilisateur. La ligne est mince entre les textiles traditionnels et techniques sachant que certains d'entre eux servent un but pratique et esthétique, les manteaux d'hiver et les vêtements de sport sont de bons exemples [89]. C'est pourquoi la tendance mène à l'appellation de « fibres techniques » qui définissent plutôt les fibres apportant les propriétés recherchées au textile final. Pratiquement toutes les fibres peuvent être définies comme « techniques » selon l'utilisation qu'on en fait.

Les fibres techniques sont utiles dans pratiquement tous les domaines, mais on peut les séparer grossièrement en quatre catégories, soit en génie civil et agricole, automobile et aéronautique, protection et défense ainsi que médecine et hygiène.

#### **2.2.3.1 Application en médecine et hygiène**

Les textiles utilisés en médecine et pour l'hygiène servent principalement à éviter les infections possibles lors de contamination croisée sur des surfaces textiles ou encore pour panser des blessures. Certains d'entre eux sont traités pour être antimicrobiens ou antiviraux via différentes méthodes de traitement des surfaces [90].

Traditionnellement, des fibres naturelles étaient utilisées pour fabriquer des textiles permettant de prévenir les infections, mais les matières traditionnelles ont tendance à être hydrophiles et, potentiellement, peuvent aider les bactéries et virus à adhérer à leur surface [46]. Aujourd'hui, on utilise une multitude de matériaux différents pour concevoir des vêtements médicaux tel que des masques, des habits intégraux, des sarraus, etc. Souvent, on utilise un mélange de fibres naturelles tissées avec des polyesters ou encore des textiles non tissés tel que le « *tyvek* » ou encore le polyéthylène dans l'objectif de profiter du comportement hydrophobe des matériaux synthétiques [77].

Bien qu'il soit indiqué qu'il s'agisse de textiles médicaux, énormément de domaines profitent de ceux-ci. Les travailleurs des centres d'assainissement des eaux sont en contact avec l'eau usée qui contient une multitude de microorganismes potentiellement dangereux pour la santé humaine [91], les fermiers qui ont des élevages d'animaux peuvent potentiellement être exposés à des zoonoses [92], les travailleurs/étudiants en recherche, surtout en microbiologie/biotechnologies, sont très souvent exposés à des risques de biosécurité, etc. Les équipements de protection individuelle (EPI) utilisés dans ces milieux visent à minimiser le risque de contamination en agissant à titre de barrière physique entre le travailleur et les agents pathogènes. Il est donc possible que les textiles soient contaminés par certains microorganismes/virus, qui eux, pourront potentiellement infecter les personnes qui entrent en contact avec ceux-ci.

#### **2.2.4 Équipement de protection individuelle**

Toute activité possède son lot de risques, qu'il s'agisse de dangers physiques, biologique/chimique et même psychologique. Au Québec et au Canada, il relève de l'employeur de minimiser les risques liés à ces dangers en mettant en place des mesures de gestion des risques. Ces mesures sont prises en conséquence des divers risques liés à chaque poste de travail et ainsi, des plans d'actions peuvent être mis en œuvre pour atténuer ces risques. Ces programmes de santé-sécurité soulèvent l'importance de la vigilance sur les milieux de travail, de l'utilisation d'outils appropriés pour effectuer les tâches, de l'octroi de formation assidue, etc. Dans énormément de domaines qui ont des

risques chimiques/biologiques ou physiques (chute, bruits assourdissants, surfaces chaudes, etc.), notamment ceux énumérés plus haut (santé, gestion des eaux, agriculture, etc.), il est également nécessaire pour les employeurs de fournir des équipements de protection individuelle (ÉPIs) appropriée pour ses employés. Ceux-ci regroupent tous les vêtements et/ou équipements qui servent à minimiser l'exposition à divers dangers des utilisateurs. Parmi les ÉPIs, on retrouve des protections auditives, des blouses de laboratoire, des lunettes protectrices, etc... Ils regroupent donc une très grande variété d'équipements.

Les ÉPIs utilisés pour prévenir les contaminations/infections via des agents pathogènes sont très diversifiés. Parmi ceux-ci, on retrouve des masques réutilisables et à usage unique, des visières, des blouses, des habits jetables (intégraux ou des pièces de vêtements), etc. Ces habits agissent à titre de barrière physique entre la personne et l'agent pathogène, il a cependant été démontré que ces ÉPIs peuvent s'avérer être une source de contamination croisée via leur surface [4]. Les agents pathogènes qui contaminent les surfaces peuvent provenir d'un aliment contaminé quelconque [93], de projections de fluides corporels comme le sang [94] et la salive [38] ou encore des mains sales [95].

Non seulement la surface des habits peut être contaminée, mais certaines surfaces permettent aux bactéries et aux virus d'y survivre pendant plusieurs heures, voir quelques jours. C'est le cas notamment de SARS-CoV (coronavirus découvert en 2003) qui est susceptible d'infecter quelqu'un jusqu'à 48h après la contamination d'habits en polypropylène et 24h sur des habits de coton.

Ceci s'expliquerait par le fait que les gouttelettes contaminées restent plus longtemps à la surface de matériaux hydrophobe comme le polypropylène tandis que le coton absorbe les gouttelettes contaminées et les éloigne de sa surface [48]. Il a cependant été démontré avec le virus responsable de la grippe aviaire que le coton retient une plus grande quantité d'agents infectieux que les matériaux hydrophobes comme les polyesters vu sa capacité d'absorption des liquides [96]. Il a également été démontré que la bactérie *C. Difficile* peut

être retrouvée sur les surfaces des habits jetables portés par les infirmiers/infirmières et les médecins [97].

Les dangers que représentent les surfaces contaminées ne visent pas que les humains. Dans le milieu de l'agriculture porcine, des mesures sanitaires strictes sont émises pour limiter les infections envers le bétail. Les habits de protection utilisés dans les fermes sont typiquement des habits intégraux en coton (voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**D). Ceux-ci peuvent être contaminés par des virus affectant les porcs, comme le virus du syndrome reproducteur et respiratoire porcin qui peut mener à la mise en quarantaine complète d'une installation [36].

De manière globale, le but est d'atténuer les risques de transmission des agents pathogènes via la contamination de surface textile portée par les travailleurs. La plupart des habits en matériaux plastiques sont jetés dans des bennes conçues à cet effet avant d'être envoyées dans un centre de brûlage tandis que les habits réutilisables sont lavés fréquemment. L'empreinte environnementale des ÉPI à usage unique devient ainsi énorme. L'usage de plastique pose un réel problème environnemental, car il provient principalement de l'industrie pétrolière, doit être transporté par avion ou bateau avant d'être utilisé, jeté et, finalement, brûlé [98]. Il faut noter que certains habits réutilisables sont fabriqués à partir de matériaux plastiques, ce qui réduit, leur empreinte environnementale [99].

Les habits fabriqués à partir de fibres naturelles (coton) sont généralement conçus pour être réutilisés. Cependant, il a été mentionné plus haut que sa capacité à absorber l'eau pouvait permettre aux agents pathogènes d'être retenus entre les fibres et donc être un vecteur de contamination [48, 96].

Le domaine des textiles est en constante évolution et il est important de penser à améliorer les propriétés antimicrobiennes des vêtements utilisés dans les milieux à risques. Les matériaux à base de fibres synthétiques ou naturelles peuvent être modifiés de différentes manières afin de réduire les risques de contamination croisée de surface, plusieurs avenues sont possibles, soit la modification des surfaces pour leur octroyer des

propriétés antimicrobiennes avec des antibiotiques ou encore par la modification de la structure de ces surfaces pour leur apporter des propriétés antiadhésives aux parois des bactéries et des virus.

### 2.3 Modifications des textiles

Autrefois, il n'existait pas, à proprement parlé, de textiles modifiés pour détruire les bactéries et les virus. Pendant la peste noire, les médecins portaient des vêtements qu'ils croyaient être efficaces contre la transmission des maladies. Il était constitué d'une tige qui recouvrait le corps au complet en laine ou en lin, de gants de cuirs et d'un masque qui avait la forme d'une tête d'oiseau avec des lentilles pour protéger les yeux surmontés d'un chapeau, voir Figure 2.8. Dans le bout du bec étaient déposés des fines herbes, de l'encens ou des herbes parfumées auxquelles on attribuait des vertus purificatrices d'air. On croyait que la peste bubonique se propageait par « l'air empoisonné » qu'on appelait le « miasme » [100]. Seulement deux de ces masques ont été conservés en Allemagne et ceux-ci sont suspectés d'être des faux qui auraient été fabriqués bien après l'époque où ces masques auraient été utilisés [101].



*Figure 2.8 : Représentation d'un médecin pendant la peste noire [102]*

Malgré qu'on se questionne sur la véracité de ces représentations, on sait aujourd'hui que les barrières physiques peuvent être efficaces contre la propagation des maladies et ces « ÉPIs » auraient potentiellement pu protéger l'utilisateur.

À ce jour, on utilise encore des ÉPIs médicaux en fibres naturelles et synthétiques. Les plus utilisés sont les fibres à base de polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène haut/basse densité (PEHD/PEBD) et le polypropylène (PP). Dans les fibres naturelles, on utilise principalement des fibres de coton ou de cellulose régénérée (viscose) [77]. Les fibres en elles-mêmes ne sont pas forcément antimicrobiennes, mais elles peuvent être modifiées chimiquement ou être recouvertes d'un agent antimicrobien. Depuis plusieurs décennies, il y a beaucoup de travaux sur les textiles antiviraux et antibactériens. On utilise différentes voies pour éliminer les microbes des surfaces soit en les tuant via un processus d'altération des membranes (ou capsides) ou en utilisant un processus générant des espèces réactives à l'oxygène (ROS). De plus, il existe des méthodes passives qui visent à empêcher les agents pathogènes d'adhérer à la surface des textiles.

### **2.3.1 Traitement par des agents de surface antimicrobiens**

L'usage de molécules antimicrobiennes et d'antibiotiques a révolutionné le monde de la médecine. C'est en 1929 qu'Alexander Flemings découvrait l'effet antibiotique de la pénicilline sur des bactéries *Gram +* [103]. Il existe aujourd'hui une multitude d'options disponibles qui sont octroyées à des patients qui ont une infection d'origine bactérienne. Il en existe plusieurs catégories d'antibiotiques dont les plus connus sont à base de  $\beta$ -lactam et d'aminoglycosides, qui ont un mécanisme très spécifique contre les bactéries [104]. Cependant, il a été démontré que les bactéries développent graduellement une résistance contre les antibiotiques connus et cela impose un problème au niveau de la santé publique, sans compter que les antibiotiques ne sont pas efficaces contre les virus [103, 105].

Bien qu'il serait possible de traiter des surfaces à l'aide d'antibiotique, il serait préférable de ne pas le faire et donc de se tourner vers des solutions alternatives pour les raisons énumérées plus haut. Les mécanismes d'actions contre les bactéries énumérés dans



le chapitre 2.1.6 ont pour avantage d'être moins sélectifs et étant donné qu'il s'agit d'une action qui s'attaque à des processus vitaux pour l'agent pathogène, il est moins risqué de développer une forme de résistance contre elles [106, 107]. Les agents développés et utilisés au cours des dernières années sont très variés, mais certains ressortent du lot. Dans la littérature, on parle notamment des nanoparticules métalliques, des amines quaternaires ou encore l'usage de produits naturels et biosourcés pour détruire les bactéries et les virus. On tente également de développer des surfaces qui permettent de repousser les microbes en abaissant son énergie libre de surface.

### **2.3.1.1 Agents basés sur des nanoparticules métalliques**

Au cours des dernières décennies, les nanoparticules métalliques (MNPs) ont été largement étudiées pour leur effet antimicrobien. Leur efficacité contre les bactéries et les virus ne sont pas spécifique comme les antibiotiques, ce qui ferait en sorte que les MNPs qu'il serait difficile de développer une forme de résistances contre elles [105].

Il existe beaucoup de métaux qui ont été étudiés pour leur comportement antimicrobien, principalement l'argent, le cuivre, le magnésium et le zinc. Comme les bactéries, autant Gram + que Gram -, sont recouverts de groupement chimiques chargés négativement et que ces métaux ont tendance à s'oxyder et il est estimé que le phénomène responsable de l'activité antimicrobienne serait principalement lié à l'oxydation de ceux-ci [108].

Les nanoparticules peuvent être synthétisées de nombreuses façons, il existe deux types d'approches qui peuvent être utilisées. Soit les méthodes dites « ascendantes » ou « bottom-up » en anglais et les méthodes dites « descendante » ou « top down en anglais ». Comme montré dans la Figure 2.9, l'approche ascendante débute généralement à l'échelle atomique et les particules grandiront au fur et à mesure de la réaction tandis que les méthodes descendantes partiront d'une pièce métallique (ou parfois d'une poudre à granulométrie élevée) et la taille sera réduite jusqu'à l'obtention de nanoparticules [105].

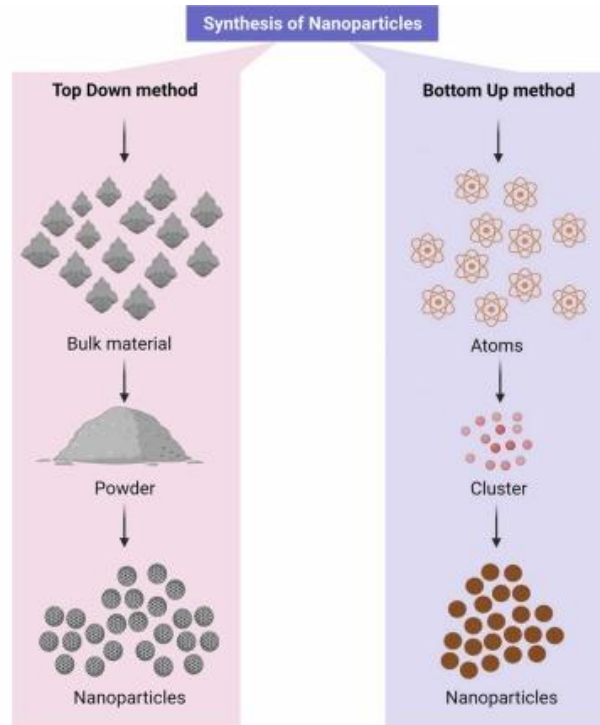


Figure 2.9 : Méthodes de synthèse des nanoparticules métalliques « bottom-up » et « top-down » [109].

Dans l'approche « bottom-up », généralement on commence avec des ions en solution qui subiront une réduction dans un environnement contrôlé qui permettra d'obtenir une structure nanométrique contrôlée et dont la morphologie est régulière [110]. Typiquement, on ajoute un agent stabilisant qui vient recouvrir la surface des nanoparticules et qui prévient la formation de particules très grosses [111].

Dans l'approche « top-down », il existe de multiples procédés. Les plus étudiés à ce jour sont les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (DCPV) et dépôt physique en phase vapeur (DPPV). Il s'agit de la vaporisation ou l'ionisation d'une phase solide de « grande taille » via un plasma, un arc électrique ou une flamme. Ces particules (vaporisées ou ionisées) se déplacent ensuite à l'aide d'un vide et se déposent sur un autre médium [112].

Les nanoparticules d'argent sont reconnues pour leur action antimicrobienne et beaucoup d'études se penchent sur les mécanismes d'inhibition des agents pathogènes tel

que les bactéries et les virus, mais il n'y a pas, à proprement parler, de consensus clair sur les mécanismes d'inhibition. Les ions formés par l'oxydation des nanoparticules génèrent des ions  $\text{Ag}^+$  qui pourraient être en mesure d'affecter la membrane des bactéries et des virus avec lesquels ils entrent en contact [53]. Les groupements qui se retrouvent à la surface des bactéries comme les sulfates, les thiols, phosphates, etc. ont une affinité électronique avec les ions positifs.

Les ions  $\text{Ag}^+$  sont reconnus pour être efficaces contre les bactéries Gram négatif et Gram positif. Feng, Q.L., *et al.* ont démontré que  $\text{Ag}^+$  dénature les groupements thiol de la membrane cellulaire de *E-Coli* et aurait un effet sur la membrane cellulaire de *S. Aureus* dû aux interactions entre l'ion métallique et les groupements sulfates et phosphate de celle-ci [54]. Lara, H.H., *et al.* démontrent qu'il y a des interactions entre les ions  $\text{Ag}^+$  et les membranes de *P. aeruginosa*, *E. coli O157:H7* et *S. pyogenes* [55]. Dans la même ligne d'idée, Elechiguerra, J.L., *et al.* démontre que les ions  $\text{Ag}^+$  peuvent interagir avec les glycoprotéines présentes sur la membrane du virus HIV-1, ce qui empêche le virus de se lier aux cellules visées de l'hôte [56]. Elechiguerra, J.L., *et al.* proposent un mécanisme semblable pour l'inhibition des virus à l'aide des nanoparticules d'argent (AgNPs). Les glycoprotéines sur la capsid du virus *HIV-1* interagiraient avec les nanoparticules, empêchant ainsi le virus de se lier aux cellules visées. La forme de celles-ci aurait un impact sur son action antibactérienne [56]. Xiang, D.-x., *et al.* démontrent que les AgNPs dont la taille est inférieure à 10 nm inhibent le virus de la grippe A H1N1 [113]. Kumar, A., *et al.* démontre que les AgNPs formés *in situ* à la surface de textiles permettent d'inhiber efficacement *SARS-CoV-2*, *E-coli* et *Aspergillus Niger* (une moisissure) [57].

Le cuivre a également été investigué par rapport à son action sur les membranes cellulaires. Les ions cuivre proviennent généralement des oxydes de cuivre qui, eux, ont la possibilité d'altérer les membranes des bactéries. Blecher K. *et al.* ont démontré que les particules de  $\text{CuO}$  sont plus efficaces sur des bactéries dont la membrane cellulaire contient des groupements carboxyle ou amine comme *B. Subtilis* [106]. Mertens, B.S., *et al.* ont démontré que les ions  $\text{Cu}^+$  étaient efficaces contre le virus responsable de la gastro-

entérite en agissant sur les protéines présentes sur la capsid du virus [114]. L'oxyde de zinc (ZnO) est également très efficace dans l'inhibition des bactéries Gram<sup>+</sup> et Gram<sup>-</sup> selon Huang, Z., et al. [115]. Huh, A.J. et Y.J. Kwon ont démontré que l'action antibactérienne des ions Zn<sup>2+</sup> découle de la destruction des membranes lipidiques des bactéries [116].

Les nanoparticules métalliques sont reconnues pour former des ions M<sup>n+</sup> et des ROS de manière à pouvoir affecter les bactéries ou les virus. Les nanoparticules d'argent (AgNPs) ont démontré leur efficacité en termes d'inhibition bactérienne et l'efficacité de celles-ci proviendrait en partie de leur capacité à s'oxyder en Ag<sup>+</sup> et dans la formation de ROS [117]. Lara, H.H., et al. proposent un mécanisme selon lequel les AgNPs s'attachent à la surface des membranes et interagiraient avec les groupements fonctionnels sur les membranes cellulaires de certaines bactéries résistantes aux antibiotiques telles que *P. aeruginosa*, *E. coli O157:H7* et *S. pyogenes*, ce qui génère des Ag<sup>+</sup> et des ROS qui peuvent dénaturer le matériel génétique de la bactérie [55].

Hans, M., et al. ont démontré que la réaction d'oxydoréduction entre le Cu<sup>0</sup> et l'oxygène peut générer des ROS qui peuvent ensuite endommager la paroi cellulaire des bactéries et affecter les protéines des virus [107]. Fujimori, Y., et al. ont démontré que les ROS formés via l'oxydation de nanoparticules de cuivre désactivaient le virus *A/H1N1 influenza* en détruisant ses protéines fonctionnelles [118]. Purniawan, A., et al. ont démontré que les CuNPs possèdent des propriétés antivirales contre la COVID-19 [119]. Pour certaines particules métalliques, un initiateur est nécessaire pour générer des ROS. Adams, L.K. et al. ont démontré que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et ZnO formaient des ROS pouvant inhiber *E. coli* et *B. subtilis* sous l'effet de la lumière [120]. Ghaffari, H. et al. ont démontré que les nanoparticules de ZnO étaient efficaces contre le virus de l'influenza [121].

Les agents antimicrobiens à base de MNPs sont très efficaces contre une multitude d'agents pathogènes et ceux-ci peuvent être ajoutés à la surface des vêtements pour contrer les menaces que ceux-ci génèrent. Cependant, la production de nanoparticules et/ou de

vêtements recouverts de ces particules peut s'avérer onéreuse. C'est pourquoi les recherches se sont également penchées sur les composés à base d'amine quaternaire et certains produits naturels facilement accessibles.

### **2.3.1.2 Agents basés sur des ammoniums quaternaires**

Souvent utilisé comme nettoyant pour assainir les locaux des industries agroalimentaires, l'ammonium quaternaire est une amine dont sa structure correspond à  $R_1R_2R_3R_4N^+$ , dont les R peuvent être des alkyles (avec ou sans fonction chimique), des aryles ou des hydrogènes [122]. Les amines quaternaires sont sujettes à de nombreuses études les concernant, des mécanismes semblables aux MNPs ont également été relevés [123]. Forman M. E. *et al.*, démontrent que les amines quaternaires agissent au niveau des membranes cellulaires soit pour les endommager ou les modifier de manière à inhiber la croissance bactérienne [124, 125]. Tran, P.L., *et al.* démontrent que le chitosane modifié à l'aide d'amine quaternaire interagit avec la membrane cellulaire de *A. Baumannii*, *P. Aeruginosa* et *S. Aureus* [125]. Haldar, J., *et al.* démontrent que les survêtements à base d'amine quaternaire interagissent avec la membrane lipidique du virus de l'influenza, vient donc inhiber sa croissance et le détruire [126]. Il existe d'autres composés pouvant former des ROS, notamment des initiateurs photochimiques modifiés tels que des benzophénones et certains produits issus de l'extraction de produits naturels. Hu, L., *et al.* démontrent qu'un dérivé de benzophénone tetracarboxylamine (amine quaternaire) permet la formation de ROS sous lumière et inhibe fortement *E. Coli* et *S. Aureus* [74].

### **2.3.1.3 Agents basés sur des produits naturels**

Dans les plantes, on retrouve principalement quatre types de composés, soit la cellulose, les hémicelluloses, les lignines et les extractibles. Les plantes contiennent différentes molécules qui les protègent d'éventuelle contamination et qui pourraient compromettre leur santé [127]. Les lignines sont largement étudiées pour leurs propriétés antimicrobiennes dues à leur abondance et la disponibilité de celle-ci. Elles sont composées de composés polyphénoliques constitués principalement de 3 types de phénol, soit les unités H (p-Coumaryle), G (coniféryle) et S (Sinapyle) [127, 128].

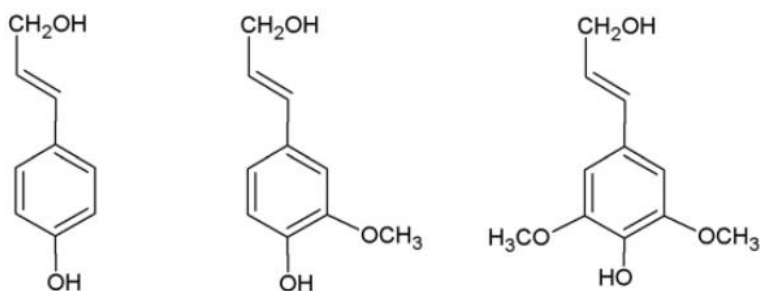


Figure 2.10 : Représentation des trois unités phénoliques, respectivement le l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique l'alcool synapylique [129].

Certaines molécules pouvant être extraites de plantes ont des propriétés antimicrobiennes. Nabavi, S.F., *et al.* démontrent que l'huile essentielle de cannelle démontre une activité antibactérienne contre beaucoup d'espèces telles que *S. Tiphy*, *E-Coli*, *S. Aureus* et *K. Pneumonia*, etc. [128]. Il existe plusieurs types de molécules extraites de plantes ou d'arbres (les extractibles) ayant une activité antimicrobienne. Notamment les molécules du type terpènes qu'on retrouve souvent dans les plantes et qui caractérisent généralement la couleur, l'odeur, le gout, etc. de celles-ci [130]. L'eugénol est un terpène contenu en grande quantité dans le clou de girofle [131, 132] et aurait des propriétés antibactériennes selon un mécanisme semblable aux ions métalliques. Devi, K.P., *et al.* démontre que l'hydroxyle présent sur l'eugénol interagit avec la membrane cytoplasmique de *S. Tiphy* et en modifie la perméabilité, ce qui entraîne la destruction de celle-ci [131].

Les produits antimicrobiens s'avèrent très efficaces quant à l'élimination des menaces liées à des agents pathogènes. Cependant, il existe des moyens de modifier les surfaces de manière à prévenir l'adhésion bactérienne qui pourrait conduire à des contaminations croisées de surfaces. Il a été mentionné plus tôt que des surfaces hydrophobes pouvaient potentiellement être efficaces pour la limiter. Ces surfaces sont dites « autonettoyantes ». Voici comment s'explique le phénomène derrière les surfaces hydrophobes et superhydrophobes.

### 2.3.2 Mouillabilité des surfaces textiles

La mouillabilité d'une surface se définit comme la capacité d'une surface à être mouillée par un liquide. Certains liquides sont « totalement mouillant », ce qui a une incidence sur la capacité du matériau à l'absorber. Ils sont caractérisés comme des liquides ayant une faible tension superficielle et ils sont typiquement des liquides peu polaires. Toutefois, le comportement des liquides sur les surfaces variera principalement selon deux facteurs, soit la tension superficielle (qui elle dépend de la nature du liquide ou du mélange) ainsi que l'énergie libre de la surface du matériau (Figure 2.11). Ces deux facteurs influencent leur capacité de former des interactions entre le liquide déposé et ladite surface. Ces interactions proviennent généralement de forces faibles telles que Van Der Waals, les ponts hydrogène, etc. [133].

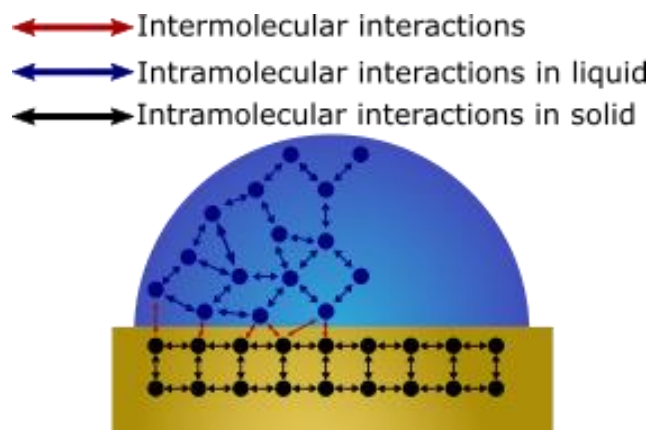


Figure 2.11 : Schéma de l'interaction entre un liquide et une surface solide

Une surface ayant beaucoup d'affinité chimique avec le liquide en question permet à celui-ci de s'étendre sur la surface et donc d'agrandir sa surface de contact. Il existe de nombreuses méthodes pour mesurer l'énergie libre de surface des matériaux, mais la plus connue consiste en la mesure de l'angle de contact d'au moins trois liquides ayant des tensions superficielles très différentes. L'angle de contact se mesure en traçant la tangente à l'interface de la goutte d'un liquide par rapport à une surface solide « plane » à un point où trois interfaces sont concernées [vapeur-liquide (LV), solide-vapeur (SV), solide-liquide (SL)] [45], voir Figure 2.12.

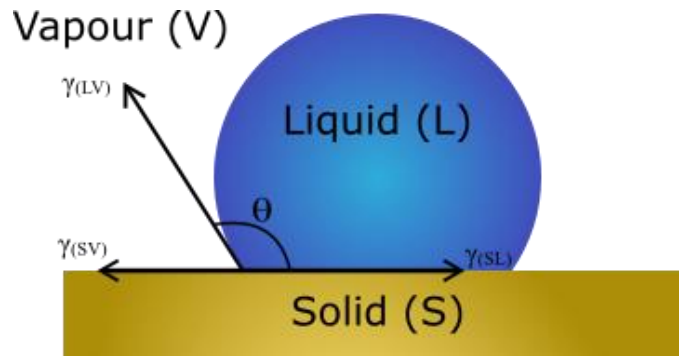


Figure 2.12 : Schéma d'une mesure de l'angle de contact

L'angle de contact mesuré permet de déterminer la capacité d'une surface à être mouillée par un liquide. Un angle de contact faible ( $\theta \leq 90^\circ$ ) indique que la surface et le liquide ont une certaine affinité et donc, que la surface sera mouillée par celui-ci. A contrario, si on observe un angle de contact élevé ( $\theta \geq 90^\circ$ ), la surface démontre peu d'interaction à l'interface triple. Young décrivait le phénomène de mouillabilité d'une surface par un liquide selon cette équation :

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} \quad \text{éq. 2-1}$$

Où  $\gamma_{LG}$  est la tension superficielle à l'interface liquide-gaz,  $\gamma_{SG}$  est la tension superficielle à l'interface solide-gaz (ou l'énergie libre de surface),  $\gamma_{SL}$  est la tension interfaciale entre le solide-liquide et  $\theta$  est l'angle de contact mesuré.

Selon l'équation démontrée par Young, lorsque l'énergie libre de surface  $\gamma_{SV}$  est élevée, l'angle de contact est donc faible. Une surface dont l'énergie libre est très faible ( $\gamma_{SV} \rightarrow 0$ ) serait donc reconnue comme étant « non mouillable » [134].

### 2.3.2.1 Hydrophobicité des surfaces

On applique donc cette même méthode et cette même logique pour mesurer l'hydrophobicité d'une surface, i.e. sa capacité à repousser l'eau, ou plutôt, à ne pas être mouillée par l'eau. Certaines surfaces sont si hydrophobes ( $\theta \geq 150^\circ$ ), qu'on les décrit comme étant « superhydrophobes ». La même équation démontrée ci-haut s'applique, toutefois, elle ne considère que les surfaces idéales (planes). Lorsque la morphologie de la surface est rugueuse à l'échelle nanométrique, la même équation ne s'applique plus. Wenzel a déterminé que la surface de contact entre la goutte de liquide et le solide avait



une incidence sur la mesure et a ainsi déterminé que la nature hydrophobe d'une surface était accentuée par sa rugosité [135]. La goutte épouserait donc parfaitement la surface ayant des aspérités, comme montré dans la Figure 2.13.

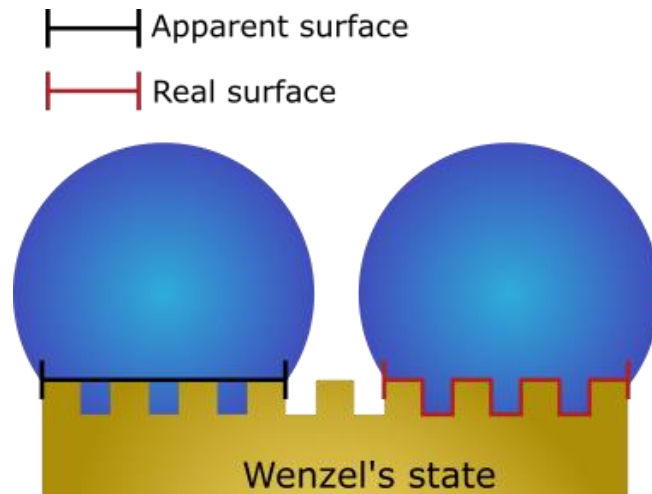


Figure 2.13 : Schéma démontrant le facteur de rugosité dans la loi de Wenzel

L'équation de Young sera donc implémentée avec un facteur de rugosité.

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_E = r\left(\frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}\right) \quad \text{éq. 2-2}$$

Où  $\theta_E$  est l'angle de contact mesuré avec l'eau,  $\theta_w$  est l'angle de contact selon la loi de Wenzel et  $r$  est le facteur de rugosité ( $r = \text{surface réelle}/\text{surface apparente}$ )

Selon cette équation, il est possible de conclure qu'une surface de nature hydrophile ( $\theta_E < 90^\circ$ ) verra son angle de contact avec l'eau (ACE) diminuer ( $\theta_w \rightarrow 0^\circ$ ) et une surface de nature hydrophobe ( $\theta_E > 90^\circ$ ) verra son ACE augmenter ( $\theta_w \rightarrow 180^\circ$ ) si le facteur de rugosité de la surface est supérieur à 1 ( $r > 1$ ) [65, 66].

Quelques années plus tard, un autre modèle a été élaboré pour les matériaux très hydrophobes, voire superhydrophobe, soit le modèle selon Cassie-Baxter. Contrairement à la loi de Wenzel, on estime que la goutte d'eau n'épouse parfaitement la surface

rugueuse, mais plutôt que celle-ci reste sphérique dans le but de minimiser sa surface de contact et est supportée sur les sommets des aspérités de la surface.

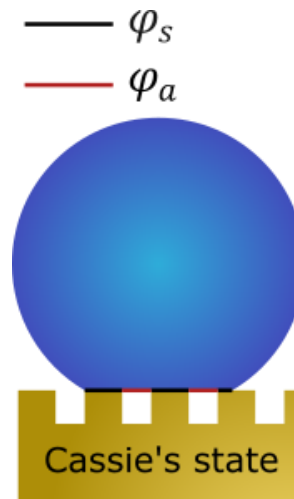


Figure 2.14 : Schéma démontrant le principe du modèle de Cassie-Baxter et de ses surfaces de contact aux interfaces liquide-solide et liquide-vapeur

On considère donc la surface de la goutte qui touche la surface solide  $\varphi_s$ , mais également la surface de la goutte qui n'est pas en contact avec la surface  $\varphi_a$  tel que montré dans la figure ci-haut [67].

$$\cos\theta_c = \varphi_s \cos\theta_E + (\varphi_a) \cos\theta_a \quad \text{éq. 2-3}$$

Où  $\theta_c$  est l'angle de contact mesuré selon la loi de Cassie-Baxter,  $\varphi_s$  est la fraction de la surface de la goutte qui touche le solide,  $\varphi_a$  est la fraction du liquide qui touche la phase a (air),  $\theta_a$  est l'angle de contact la goutte et la phase a (air).

Les deux théories semblent être observables dans un contexte expérimental. Ce qui les différencie est principalement lié au comportement d'adhésion entre la goutte d'eau et la surface. C'est pourquoi on mesure généralement l'hystérésis de l'angle de contact. Il s'agit de l'évaluation du comportement d'une goutte d'eau sur la surface lorsqu'elle est soumise à un « stress » donné (écrasement, changement du volume, inclinaison du plan, etc.). Deux méthodes sont principalement utilisées pour la mesurer :

- A- Angle de décrochage de la goutte : inclinaison du plan jusqu'à ce que la goutte se déplace et mesurer son angle de contact avançant ( $\theta_A$ ) et récessif ( $\theta_R$ ).

B- Angle de contact dynamique : mesurer l'angle de contact avançant ( $\theta_A$ ) /récéssif ( $\theta_R$ ) d'une goutte dont le volume varie.

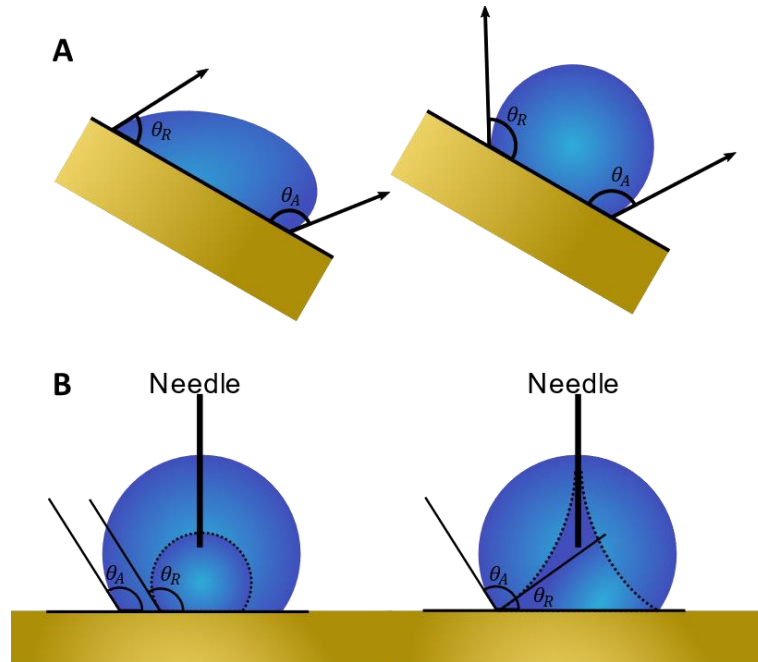


Figure 2.15 : (A) Hystérésis de l'angle de contact par plan incliné et (B) par angle de contact dynamique

Si  $\theta_A > \theta_R$  la goutte d'eau tend à adhérer à la surface, elle s'écoulera en glissant et cela indique que la surface répond selon les critères de la théorie de Wenzel. Malgré l'hydrophobicité de la surface, il est possible que la goutte adhère à la surface si elle épouse la forme [66]. En contrepartie, si  $\theta_A \approx \theta_R$ , la goutte d'eau n'adhère pas du tout à la surface et s'écoule en roulant à la surface du solide sans laisser de trace, cela indique que la surface répond aux critères de la théorie de Cassie-Baxter.

Les surfaces dont l'eau s'écoule sans laisser de trace ont longtemps été une source de questionnement pour les scientifiques. Notamment dû au fait qu'il était difficile d'obtenir des propriétés semblables. Dans la nature, certaines plantes sont dotées d'une morphologie à l'échelle nanométrique très particulière, ce qui empêche l'eau de pénétrer dans les feuilles et protège également la plante contre les moisissures, bactéries et virus [136]. Ces surfaces sont caractérisées comme « autonettoyantes ». La capacité des matériaux

autonettoyants leur permettent de se « laver » elles-mêmes en repoussant l'eau de manière à ce qu'elle élimine toute impureté, poussière et même des agents pathogènes [136].

### 2.3.3 Textiles autonettoyants

Il existe une grande variété de textiles ayant la propriété d'être autonettoyants, on reconnaît que certains matériaux (souvent synthétiques) ont déjà un comportement hydrophobe tandis que d'autres textiles (souvent naturels) ont tendance à être hydrophiles. Dans les deux cas, principalement deux types de modifications des surfaces sont possibles, soit le revêtement de la surface avec un composé hydrophobe ou encore modifier chimiquement cette surface. Parmi les méthodes les plus utilisées pour obtenir des propriétés autonettoyantes, la méthode sol-gel, le contrôle de la structure à l'échelle micro/nanométrique et le recouvrement des surfaces par un film hydrophobe.

#### 2.3.3.1 Sol-gel

Le principe de la formation du gel repose sur la formation d'un réseau d'oxydes métalliques tel que le  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  via la polycondensation. Les précurseurs utilisés forment d'abord une solution colloïdale, puis le réseau « polymérique » se forme graduellement via une réaction de polycondensation afin de former une substance ressemblant à un « gel » [137-139].

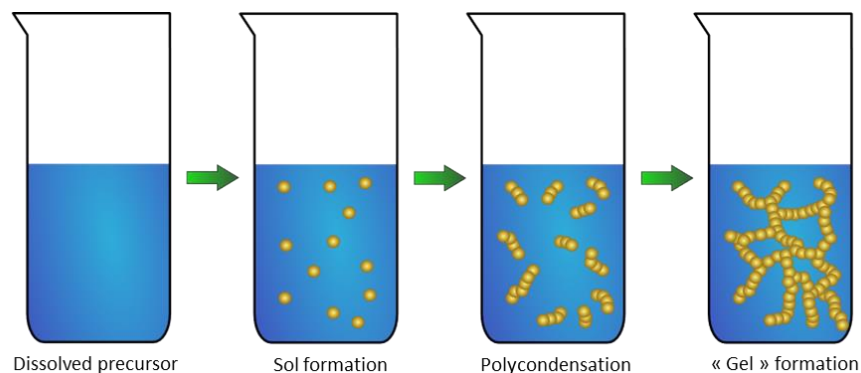


Figure 2.16 : Démonstration du processus Sol-gel

Nguyen-Tri, P., *et al* ont obtenu des angles de contact supérieurs à  $170^\circ$  en modifiant la surface du coton à l'aide de tetraethoxysilane (TEOS) et de résine contenant des

polyacrylates après avoir modifié la surface de celui-ci à l'aide d'un nettoyage au plasma. La rugosité de la surface du coton augmente avec la concentration de TEOS en solution et une distribution élémentaire a été observée au microscope électronique à balayage (MEB) [137]. L'incorporation d'un agent hydrophobe dans le réseau sol-gel permet d'améliorer ses propriétés hydrophobes. Daoud, W.A., *et al* ont préparé un coton possédant des propriétés superhydrophobes à l'aide de TEOS, de hexadécyltriméthoxysilane (HDTMS) et de 3-glycidyl-oxypropyltriméthoxysilane (GPTMS). L'angle de contact était supérieur à  $140^{\circ}$  et la morphologie de la surface a été observée au MEB [139]. Raeisi, M., *et al*. Quant à eux, ont modifié la surface du coton pour le rendre superhydrophobe à l'aide d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et de chitosane suivant un procédé sol-gel. La présence de titane a été confirmée à l'aide de MEB/EDX et de XPS [64].

Pour les textiles qui sont composés de matériaux synthétiques tels que le polypropylène ou le polyéthylène, les surfaces n'ont pas de fonctions chimiques qui permettraient aux précurseurs de s'y lier chimiquement. On doit donc préparer la surface en question préalablement [140]. Le traitement au plasma induit un changement au niveau des propriétés physicochimiques des surfaces, ces textiles subissent donc une forme « d'activation » qui leur permet ensuite d'être traités par un procédé sol-gel ou même d'autres types de condensation [141]. Zhou, F. *et al* ont modifié la surface d'un textile à base de polyéthylène avec un procédé sol-gel (avec dodecyltriméthoxysilane) après avoir activé la surface avec un plasma à basse température à  $\text{O}_2$ . Le comportement hydrophobe du textile est démontré par un angle de contact de  $158^{\circ}$  et une absorption presque nulle, lorsque trempée dans l'eau [142]. Fernández-Blázquez, J. P. *et al* ont obtenu des propriétés superhydrophobes par un procédé similaire, mais en utilisant des silanes perfluoroalkylés [143].

### **2.3.3.2 Modification physique des surfaces**

Il a été mentionné plus tôt que la morphologie des surfaces avait une incidence sur ses propriétés hydrophobes. La rugosité combinée à une faible énergie de surface pouvait

permettre d'obtenir des propriétés superhydrophobes. Cet aspect a été exploré dans de multiples recherches. Wu *et al.* ont modifié la surface d'un textile à base de polyéthylène téréphtalate pour lui octroyer une structure nanométrique idéale pour repousser l'eau. Un angle de contact supérieur à 150 ° a été observé [144].

Le revêtement des surfaces par un enduit hydrophobe s'avère une option intéressante pour modifier les propriétés de surface des textiles. Xue, C-H. et Jia S-T., ont fabriqué un textile en polypropylène superhydrophobe en enduisant sa surface de polydiméthylsiloxane (PDMS) et de l'octadécylamine (ODA), ce qui lui a octroyé une structure nanométrique rugueuse en plus de profiter de l'énergie de surface très faible du PDMS [145]. Jin, Y. *et al.* ont préparé un coton superhydrophobe en l'enduisant de PDMS également. Le fait de recouvrir le coton, dont la structure est rugueuse, permet d'obtenir des propriétés superhydrophobe [146].

## **2.4 Bilan de la revue de littérature**

Vu le contexte de crise qu'a connu le monde entier pendant la pandémie de COVID-19, une certaine anxiété a resurgi face aux maladies infectieuses. À partir du moment où l'humain a compris les phénomènes de contagion et d'infection, ceux-ci ont été un facteur inquiétant aux yeux de la population et c'est pourquoi de nombreux chercheurs se sont penchés sur des solutions pour contrecarrer ces phénomènes. Heureusement, les découvertes ont permis une meilleure compréhension des éléments qui entourent les agents pathogènes, notamment pour limiter la transmission des maladies infectieuses qui en découlent. À une certaine époque se laver les mains était perçu comme une transgression et pourtant, aujourd'hui, cette pratique est non seulement encouragée, mais considérée comme essentielle pour ne pas tomber malade. Le développement des vaccins, l'une des plus grandes percées de la médecine moderne, a même permis d'éradiquer certaines maladies mortelles. Dans plusieurs secteurs d'emploi, notamment dans le domaine agroalimentaire et de la santé, des vêtements ont été spécialement conçus pour limiter la propagation des maladies. Cependant, ces textiles peuvent devenir un vecteur de

transmission s'ils sont contaminés par des agents infectieux et c'est ce sur quoi portait mon sujet de recherche.

Les agents pathogènes, compte tenu de la structure moléculaire de leur enveloppe/paroi/capside, peuvent adhérer plus facilement à certaines surfaces dû à l'affinité que ceux-ci ont avec celles-ci. Plusieurs solutions ont été explorées par le passé pour limiter les infections via contamination croisée, notamment l'ajout d'un enduit de surface ou des particules qui ont pour effet de désactiver les agents pathogènes. Sinon, comme dans le cadre de ce travail, les textiles ont été modifiés de manière à limiter la contamination microbienne en optimisant leurs propriétés de surfaces, soit en abaissant l'énergie libre de surface et en contrôlant la rugosité de celle-ci, deux facteurs sont essentiels pour apporter un caractère superhydrophobe à la surface. Cette propriété tant recherchée puisqu'elle préviendrait l'adhésion des agents pathogènes. C'est ce qui était d'ailleurs recherché dans le cadre des travaux de maîtrise présentés dans ce mémoire.

Un coton présentant des propriétés superhydrophobe a été conçu en l'enduisant de polydiméthylsiloxane vinylé (V-PDMS) via trempage dans une émulsion. Une étape de cuisson à la chaleur a permis au V-PDMS de réticuler et de former une très fine couche à la surface du coton. La structure micrométrique du coton ayant une certaine rugosité combinée à la faible énergie de surface de l'enduit a permis d'obtenir des angles de contact avec de l'eau et de plusieurs autres solutions basiques et acides de plus de 150°. De plus, le textile modifié a démontré que l'adhésion bactérienne était drastiquement réduite en comparaison au coton « normal ». L'optimisation de la préparation de ce textile technique a été effectuée en plusieurs temps, notamment en déterminant la concentration optimale de l'émulsion en allant de 0,2 à 1,8 %<sup>v</sup> pour assurer la répulsion de l'eau et l'homogénéité de la surface. Plusieurs paramètres ont été évalués, notamment l'épaisseur de la couche de V-PDMS, la stabilité de l'émulsion dans le temps et les mécanismes qui entourent sa stabilité, parmi bien d'autres.

## CHAPITRE 3.0 - ARTICLE SCIENTIFIQUE

### 3.1 Titre

*One-pot preparation of superhydrophobic polydimethylsiloxane-coated cotton via water/oil/water emulsion approach for enhanced resistance to chemical and bacterial adhesion.*

### 3.2 Avant-propos

L'article a été rédigé en anglais sous le titre de: “*One-pot preparation of superhydrophobic polydimethylsiloxane-coated cotton via water/oil/water emulsion approach for enhanced resistance to chemical and bacterial adhesion*”. Celui-ci présente les travaux réalisés et les résultats obtenus lors de la préparation d'un coton superhydrophobe via l'enduction par trempage de celui-ci dans une émulsion eau/huile/eau suivi d'un traitement thermique. L'article a été publié dans le journal scientifique *Progress in Organic Coatings* en janvier 2023 (volume 174, article 107249) [147].

Les auteurs ainsi que leurs coordonnées dans l'ordre :

**Camille VENNE, B.Sc**

Étudiante à la maîtrise en Sciences de l'énergie et des Matériaux

Laboratoire des matériaux avancés pour l'énergie et l'environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, département de Chimie, Biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : [camille.venne@uqtr.ca](mailto:camille.venne@uqtr.ca)



**Nhu-Nang, VU, Ph.D**

Chercheur post-doctoral

Laboratoire des matériaux avancés pour l'énergie et l'environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, département de Chimie, Biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : nhu-nang.vu@uqtr.ca

**Safa, Ladhari, M.Sc**

Étudiante au doctorat

Laboratoire des matériaux avancés pour l'énergie et l'environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, département de Chimie, Biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : nhu-nang.vu@uqtr.ca

**Simon, BARNABÉ, Ph.D**

Professeur à l'UQTR, Titulaire de Chaire de recherche municipale de Victoriaville

Université du Québec à Trois-Rivières, département de Chimie, Biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : simon.barnabé@uqtr.ca

**Alireza, SAIDI, Ph.D**

Professionnel chercheur en prévention des risques mécaniques et physiques, professeur associé à l'UQTR.

Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en Sécurité du travail (IRSST), 505 Boulevard de Maisonneuve O, Montréal, QC H3A 3C2, Canada

Courriel : alireza.saidi@irsst.qc.ca

## **Phuong, NGUYEN-TRI, Ph.D**

Directeur de recherche et titulaire de la chaire, titulaire de la chaire de recherche de l'UQTR sur les matériaux avancés pour la sécurité et la santé au travail

Laboratoire des matériaux avancés pour l'énergie et l'environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, département de Chimie, Biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : [phuong.nguyen-tri@uqtr.ca](mailto:phuong.nguyen-tri@uqtr.ca)

Contribution des auteurs : Camille Venne est l'auteure principale de cet article. Elle a effectué les travaux en laboratoire et a présenté ses travaux dans diverses conventions scientifiques, aidée de sa collègue Safa Ladhari. Professeur Nguyen-Tri, Professeur Barnabé, Dr Saidi et Dr Vu ont aidé dans la rédaction de l'article scientifique et dans la supervision du projet.

### **3.3 Résumé**

Le travail présenté dans cet article rapporte une méthode directe et écoresponsable de préparer un coton superhydrophobe à l'aide de polydiméthylsiloxane (PDMS) via une méthode d'émulsion Eau/Huile/Eau (E/H/E). L'émulsion E/H/E contient de l'alcool polyvinylique (PVOH) diluée dans l'eau en tant que phase interne, du PDMS en phase dispersée et de l'eau en phase continue. Le tout préparé en moins de 5 minutes à l'aide d'un homogénéisateur et du PVOH comme émulsifiant. Le coton est ensuite enduit par trempage dans l'émulsion avant d'être traité thermiquement. L'usage de l'émulsion permet de former un revêtement de surface uniforme de PDMS à la surface du coton tout en minimisant la quantité de réactif utilisé. Le produit final démontre d'excellentes propriétés superhydrophobes avec un angle de contact à l'eau de 169 °. Le coton préparé résiste à l'adhésion et la pénétration des solutions acides ainsi que modérément alcalines. Il présente également une résistance accrue à l'adhésion bactérienne, le nombre de bactéries adhérant à la surface de l'échantillon étant réduit de plusieurs fois par rapport au

coton non traité. La concentration de PVOH et le temps de conservation de l'émulsion ont un impact significatif sur la superhydrophobie de l'échantillon préparé.

### **3.4 Abstract**

The current work reports a green and straightforward preparation of superhydrophobic cotton coated with polydimethylsiloxane (PDMS) via the water/oil/water (W/O/W) emulsion approach. The W/O/W emulsion containing Polyvinyl alcohol (PVOH)-water as the internal phase, PDMS as the dispersed phase, and water as the continuous phase is prepared in less than 5 min through a simple mechanical homogenization using PVOH as an emulsifying agent. The PDMS coating was prepared via the dip-coating of cotton fabric in the emulsion, followed by the heat treatment. The use of emulsion allows a uniform formation of PDMS coating on the fabric surface while minimizing the used coating amount. The prepared cotton sample has an excellent superhydrophobicity with a water contact angle (WCA) of up to 169°. The prepared cotton effectively resisted the adhesion of and penetration of acidic and moderate-basic solutions. It also exhibited enhanced resistance against bacterial adhesion, whereby the number of bacteria adhering to the sample surface is reduced by many folds compared to untreated cotton. The PVOH concentration and the emulsion shelf time significantly impact the superhydrophobicity of the prepared sample.

### **3.5 Introduction**

Nowadays, demand for developing advanced fabrics to manufacture personal protective equipment (PPE) that provide better protection for workers from exposure to hazardous chemical/biological substances (e.g., acids, bases, bacteria, fungi, and viruses) has rapidly increased. Cotton is a popular fabric for manufacturing various PPE types used in clinical settings and research laboratories, such as gowns, coats, masks, and scrubs. Its significant advantages include low manufacturing cost, natural sustainability, lightweight, incredible breathability, and flame resistance [1]. Cotton-made PPEs provide the user with adequate barrier protection from the risk of direct exposure to hazardous substances caused by splash and spill. Nonetheless, the hydrophilic property of cotton fabric

facilitates the absorption of solutions/suspensions, leading to an easy adhesion of hazardous substances and consequent contamination. Notably, many bacteria and viruses are transmitted via tiny aerosol particles and thus can easily adhere to cotton fabric [2,3]. In addition, they can survive on the cotton surface for hours to days without loss of infectivity [4–6]. This poses a high risk of cross-infection if the equipment is not sterilized appropriately. Superhydrophobic surfaces, inspired by natural models such as lotus leaves and duck feathers, have been extensively developed because of their advanced features. These surfaces exhibit extremely high-water resistance with a water contact angle (WCA) exceeding  $150^\circ$ , while having a dynamic sliding angle smaller than  $10^\circ$  [7–9]. Their widespread application, including oil-water separation, corrosion protection, anti-icing, and food packing, has been reported in the past [10–15]. Thanks to the water resistance feature, these surfaces can minimize the absorption of solutions/suspensions or the deposition of droplets, preventing the adhesion of hazardous substances. This characteristic of superhydrophobic surfaces also induces self-cleaning capability, which allows water droplets to roll off the surfaces, readily taking dirt, debris, and infectious droplets containing bacteria and viruses [13,16–19]. For these reasons, the ideal strategy would be to impart a superhydrophobic surface to the cotton fabric, so significantly improving its protection against hazardous substances while retaining its original advanced characteristics. Fortunately, cotton fabric mainly comprises cellulose, which is rich in OH functional groups, facilitating surface modification through functionalization and/or coating. Among various materials, polydimethylsiloxane (PDMS) has been chiefly utilized to formulate superhydrophobic coatings due to its excellent features, including chemical stability, water resistance, strong adhesion to substrates, and especially, its fluorine-free being [20–23]. The development of superhydrophobic PDMS coatings on different surfaces, such as cotton, plastic, and metal, has been widely reported [24–27]. For example, Jannatun et al. prepared cotton textiles coated with PDMS, exhibiting magnificent superhydrophobicity with a WCA of  $157^\circ$  via the dip-dry coating method [24]. However, the main issue with using PDMS is the need to dissolve it in organic solvents (e.g., THF), being highly toxic and harmful to the environment and human health,

for an even spread over the substrate surfaces [24,28]. This issue has driven enormous research efforts into greener manufacturing strategies, prominently emulsion approach. This approach significantly reduces the solvent amount required for PDMS dissolution [29–33]. Wen et al. created superhydrophobic films with WCA of  $156^\circ$  by applying alkaline hydrolysis using the sol-gel emulsion method in a polyacrylate emulsion [34]. In another work, Ge et al. succeeded in creating superhydrophobic cotton exhibiting a WCA over  $150^\circ$  using a PDMS in water emulsion, but the final product has not yet been proven to be resistant to highly acidic or alkaline solutions or investigated for its ability to reduce bacterial adhesion to its surface [31].

There are different types of PDMS existing on the market, and the properties of the final product and the curing mechanism will depend on the functionalization of the PDMS itself. Sylgard 184, which consists of a PDMS base and curing agent, is a well-known elastomer for its microfluidic applications, transparency, and short curing time [35]. It is also possible to control the properties of the final cured products by changing their curing conditions [36–39]. Therefore, using this product is highly promising for creating superhydrophobic coatings on the fabric surface. Moreover, the surface roughness on a microscopic scale of the fabric itself resulting from the interwoven structure of fabric fibers can further increase the superhydrophobicity of coated fabric. In the current work, a water in oil in water (W/O/W) emulsion was prepared in less than 5 min without using any toxic solvent. A W/O/W emulsion is defined by a dispersed phase of oil (PDMS) in water. Each oil droplet contains smaller water droplets inside as an internal phase. The superhydrophobic cotton was prepared by dip-coating the fabric in this emulsion, followed by a heat-treated. The designed cotton has an excellent superhydrophobicity with a high WCA of  $169^\circ$ . It exhibits excellent and stable resistance to acidic and basic solutions and especially shows high resistance to the bacterial adhesion, with the number of adhered bacteria reduced by many folds.

## **3.6 Experimental**

### **3.6.1 Material**

Sylgard 184 was acquired via DOW Chemical Inc., containing vinyl terminated ( $\text{CH}_2 = \text{CH}[-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) PDMS base and catalyst. Polyvinyl alcohol (PVOH) 57k–66k MW ( $-\text{[CH}_2\text{-CHOH-]}_n-$ ) was acquired from VWR. All chemicals were used as received without further purification. The mixer used to create the W/O/W emulsion is a Stir-Pak high-speed 23-2300RPM with a custom-made impaler to create a high shear rate. Cotton fabrics were cut into square pieces (1 in  $\times$  1 in) before being washed several times with ethanol solution (50 %) to remove impurities and dried overnight at 60 °C.

### **3.6.2 Preparation of W/O/W emulsion**

The PDMS base and catalyst were mixed with a 10:1 ratio to form PDMS oil, according to the supplier instructions. In parallel, PVOH solution with a concentration of 0.5 % weight/volume (w/v) was prepared by dissolving PVOH into water under vigorous stirring. In the next step, 5 g of PDMS oil was mixed with 1.5 g of PVOH solution (PDMS:PVOH = 10:3) under high shear stirring to create water in oil (W/O) emulsion. Subsequently, this emulsion was dispersed in water ( $V = 500$  mL) under high shear mixing before sonicating for 2 min to form W/O/W emulsion. Details of the preparation procedure are displayed in Fig. S1. It should be noted that the obtained emulsion was kept under gentle stirring to maintain the emulsion dispersion and prevent phase separation.

### **3.6.3 Preparation of superhydrophobic cotton**

Superhydrophobic cotton was prepared via dip-coating technique followed by heating treatment. Cotton samples were immersed in W/O/W emulsion for 10 s and then heated for 20 min at 105 °C for the curing of PDMS. In this curing process, PDMS undergoes a hydrosilylation reaction resulting in the formation of PDMS coating. The influence of the curing process conducted at ambient temperature and through microwave treatment was also investigated.

### **3.6.4 Characterization**

Using the sessile drop method, the static water contact angle (WCA) was determined with a Theta Flex optical tensiometer by Attension. The atomic ratio counts were acquired with a Variable Pressure SEM (VPSEM) SU1510 from Hitachi coupled to an X-Max EDS detector from Oxford Instruments. The samples were coated with several nanometers of gold (Au) using a sputter plasma coater SC7620 from Quorum. The 3D images and the coating thickness of treated cotton were obtained with a Keyence VK-X-1000 3D confocal microscope, the optical microscope images were taken with a Keyence VHX-7000 digital polarized microscope, respectively. Fourier-transform infrared (FT-IR, ATR mode) spectra were recorded on an infrared spectrophotometer (FTS 45). XPS surveys and high-resolution (HR) elemental XPS spectra were collected using a photoelectron spectrometer (Kratos Axis-Ultra) with Al K $\alpha$  radiation.

### **3.6.5 Bacterial-adhesion test**

*Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) are two bacterial strains employed for the adhesion test. Before the test, cultures of two bacteria were prepared following the protocol reported in our previous work [40]. 0.5 mL of stocks containing bacterial strains stored in glycerol solution (70 %) were added to 4.5 mL of saline solution (NaCl 0.9 %). The concentration of bacteria in cultures was determined to be about 10<sup>8</sup> CFU/mL. For the test, bacterial cultures (total volume of 100  $\mu$ L) were evenly dropped onto the surface of prepared cotton samples (2 cm  $\times$  2 cm) using an Eppendorf micropipette. After 20 s, these cotton samples were quickly flipped and gently shaken to remove droplets before dipped into 3 mL of saline solution (NaCl 0.9 %) included in 50 mL conical tubes. A vortex agitator was used to detach adhered bacteria from the cotton samples into the saline solution. Tubes containing saline solution and cotton samples inside were placed onto the vortex agitator for 10 s at a rotating speed of 1000 rpm. This step was repeated four times before the removal of cotton samples. In the final stage, the bacterial concentrations in obtained solutions were measured using the direct plate counting method. These solutions were diluted with saline solution at a gradient dilution. 100  $\mu$ L of diluted solutions were spread onto nutrient agar medium (TSA) included in

Petri dishes (~9 cm in diameter), and the number of colonies was counted after incubation at 37 °C for 18 h.

### **3.7 Results and discussion**

The W/O/W emulsion was prepared by dispersing PVOH solution (5 %) into PDMS oil before mixing with water under vigorous shear stirring. The appearance of the prepared emulsion is shown in Fig. 1A. The formation of a large number of PDMS microbubbles can be observed dispersed in water. Each PDMS bubble carries inside smaller PVOH-water bubbles. The emulsion can be divided into 3 phases: internal PVOH-water, PDMS-dispersed, and water-continuous. PVOH has a crucial role in stabilizing the internal PVOH-water phase. The size dispersion of the dispersed phase is shown in Fig. 1B. This dispersion is due to the large shear force that occurs during the emulsion preparation. Notably, the harsh conditions of mechanical agitation can break down the middle phase and thus create smaller PDMS bubbles. PVOH plays a crucial role as an emulsifying agent in forming the W/O/W emulsion. Our results later show that the optimal ratio of PVOH:PDMS for the emulsion preparation is 3:10. An increase or a decrease in PVOH concentration would decrease the hydrophobic behavior of the coating and will be further discussed. Since Sylgard 184 is slowly curing when PDMS base and catalyst are mixed, the emulsion is only usable for a limited time. The emulsion stability and its effect on the superhydrophobicity of coatings are discussed in the later section. The PDMS coating was prepared using a combined process of dipcoating and heating treatment. Cotton fabric samples were immersed into the W/O/W emulsion (1 % with PVOH:PDMS = 3:10) and then heated to 105 °C for 20 min. During the immersion, PDMS bubbles are attached to the cotton surface. The heating step makes water evaporate, simultaneously allowing the curing of PDMS via the hydrosilylation in the presence of Pt catalyst, forming a superhydrophobic PDMS coating that covers the cotton fabric surface. The hydrosilylation of PDMS is shown in Fig. S2. The presence of the internal phase significantly decreases the PDMS content in bubbles, preventing the formation of a thick PDMS coating. The chemical structure and composition of prepared cotton-PDMS



samples (PDMS@COT) were characterized by FTIR and EDS elemental mapping analysis. As seen in Fig. 2A, the FTIR spectrum of PDMS@COT (red line) displays typical peaks of cotton fabric, including a broad peak in the range of 3130–3600  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of O–H bonds and a series of peaks at 2890, 1428 and 1360  $\text{cm}^{-1}$  which can be associated to C–H bonds (stretching and bending), 1315  $\text{cm}^{-1}$  bands are associated with C–H and C–O bonds, 1032 and 894  $\text{cm}^{-1}$  represents the C–O and O–H links in the glycosidic bonds [41,42]. In addition, it gives rise to peaks at 2963  $\text{cm}^{-1}$ , 1260  $\text{cm}^{-1}$ , and in the range of 800–750  $\text{cm}^{-1}$ , which are characteristics of C–H and Si–C bonds in PDMS [31,43,44].

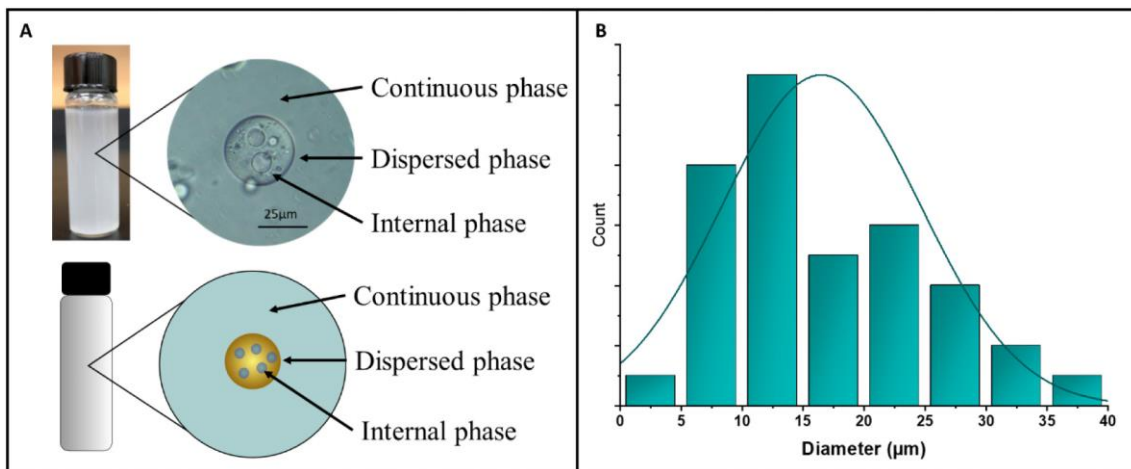


Figure 3.1 : (A) Appearance of the W/O/W emulsion containing PDMS microbubbles dispersed in water prepared at PVOH:PDMS ratio of 3:10, (B) histogram of the size distribution of PDMS dispersed phase in the emulsion.

This observation indicates the presence of PDMS in the prepared sample. SEM and elemental mapping images of PDMS@COT (Fig. 2B, C, D and E) exhibit clearly C, O, and Si signals, which are similar to that of nontreated cotton (Fig. S3). Notably, the Si atomic content (2.7 %) is higher than non-treated cotton (0.3 %), as seen in Table S1, implying that PDMS was coated onto the cotton surface, leading to an increase of Si content on the cotton surface. This result is in line with the FTIR result, demonstrating the formation of PDMS coating. The formation of PDMS coating on the cotton fabric was further confirmed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Fig. 3A displays the XPS

survey spectrum of PDMS@COT with sharp peaks of C, Si, and O. As observed in Fig. 3B, the C1s HR-XPS spectrum (Fig. 3B) can be deconvoluted into 3 components at binding energies of 286.0, 284.6 and 284.0 eV, assigned to C species from C–O, C–C and C–Si bonds [45,46]. The Si2p HR-XPS spectrum (Fig. 3C) gives rise to peaks at 102.6 and 101.7 eV, which are the main characteristic of Si species in Si–O and Si–C bonds of PDMS, respectively [47]. The O1s HR-XPS spectrum (Fig. 3D) indicates a clear peak of O species from the Si–O bond at 532.4 eV [48]. The remaining peak at 532.0 eV belongs to the O species of surface adsorbed oxygen or water. The thickness of the PDMS coating of PDMS@COT was measured with the 3D laser confocal microscope. The coating is transparent, thus allowing the laser beam to transmit through before it is stopped by the non-transparent surface of the cotton fabric. The result of the thickness measurement is shown in Fig. S4. The measured average thickness of the PDMS coating was proven to be  $5,7 \pm 1,1 \mu\text{m}$ . In addition, it can be observed that the coating surface detected by the microscope is relatively flat, which contrasts with the cotton surface. A superhydrophobic surface needs to have both a rough surface and a low surface free energy (SFE). In this work, the surface roughness results from the interwoven microstructure of cotton fibers, while SFE is lowered by the PDMS coating on the fabric. The hydrophobicity of the prepared samples was evaluated by measuring water contact angle (WCA). As shown in Fig. 4A, the WCA significantly rises with the increase in the PDMS concentration in the emulsion, from  $142.9 \pm 1.6^\circ$  (0.2 % PDMS) to  $169.5 \pm 0,6^\circ$  (1 % PDMS) (PDMS@COT). This is because the higher PDMS concentration produces more PDMS coated on the cotton surface, consequently increasing hydrophobicity. Nonetheless, there is no significant increase in WCA for cotton samples treated with emulsions containing higher PDMS concentrations than 1 %. This result indicates that the hydrophobicity of treated fabric reached maximum as PDMS entirely coated the fabric surface at the PDMS concentration of 1 %. More PDMS coated leads to a slight improvement of hydrophobicity.

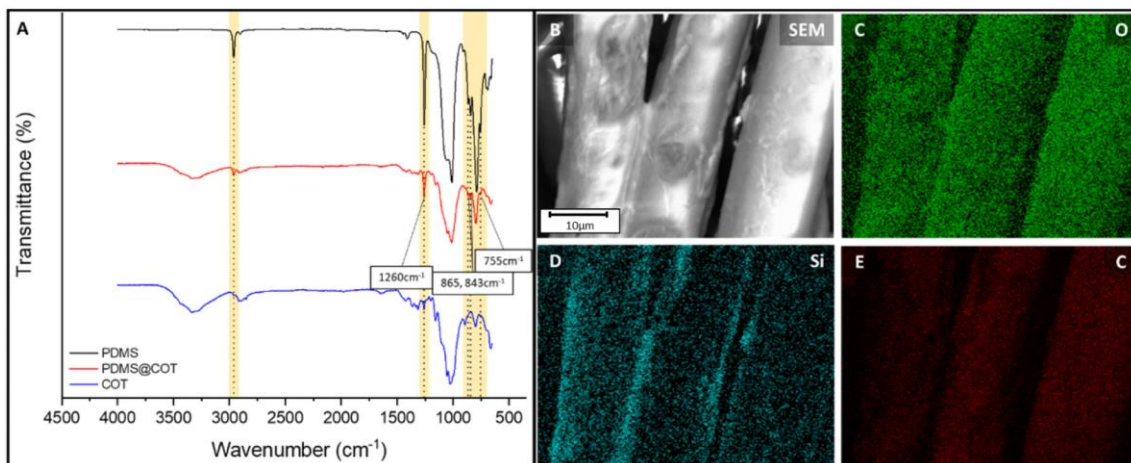


Figure 3.2 : (A) FTIR spectra of PDMS, non-treated cotton (COT), and cotton-PDMS prepared from the W/O/W-based PDMS emulsion (1 % wt), and (B) SEM and (C, D and E) EDS elemental mapping images of O, C and Si in PDMS@COT.

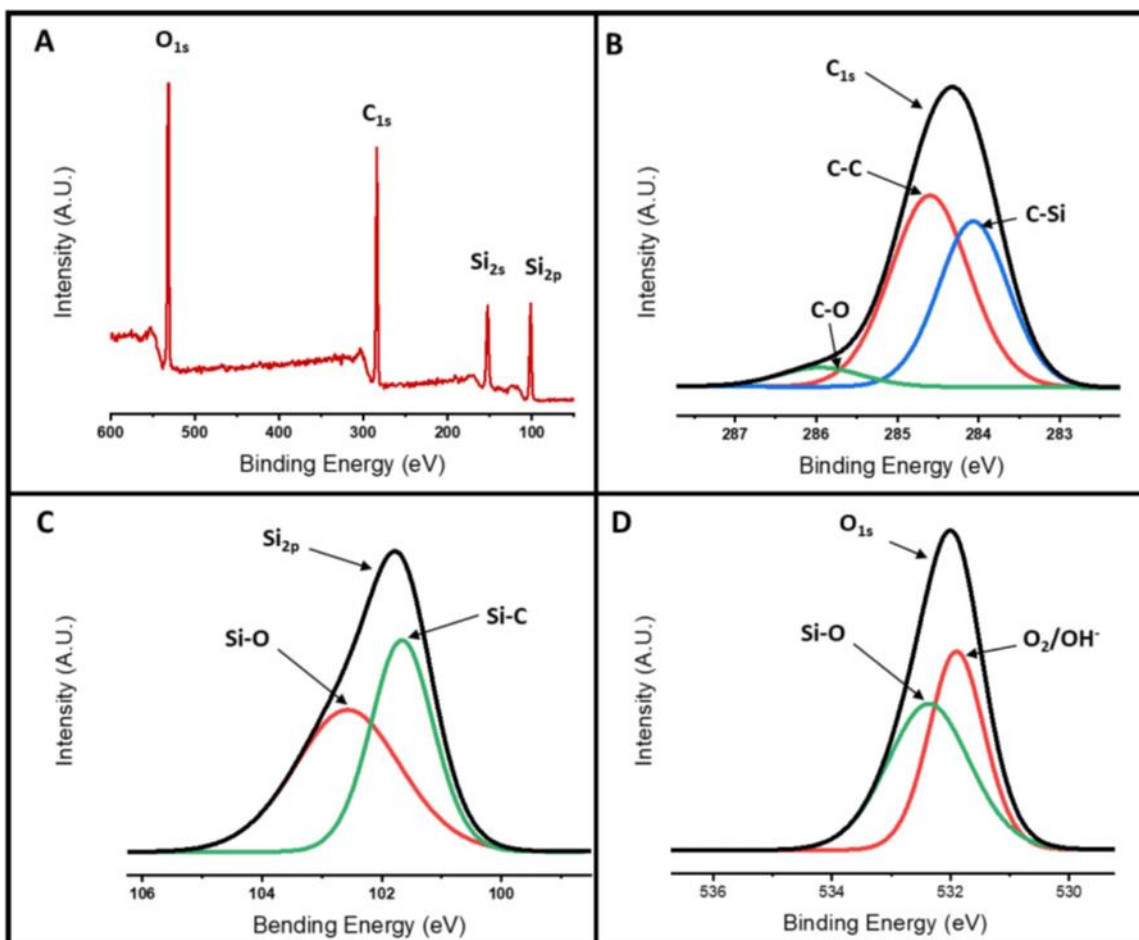


Figure 3.3 : XPS survey spectrum (A) and high-resolution XPS spectra of C (B), Si (C) and O (D) of PDMS@COT.

On the other hand, the further increase in the PDMS concentration by over 1 wt% declined PDMS dispersion in the emulsion. Specifically, PDMS was rapidly separated from water and precipitated at the solution bottom. The obtained results show that the cotton surface treated with PDMS coating through the dipcoating treatment with the emulsion has an enhanced hydrophobic property. The emulsion with 1 wt% PDMS is optimal for forming the coating with the highest hydrophobicity. The PDMS used for these tests was a two-part silicone elastomer that requires a heating treatment to be cured.

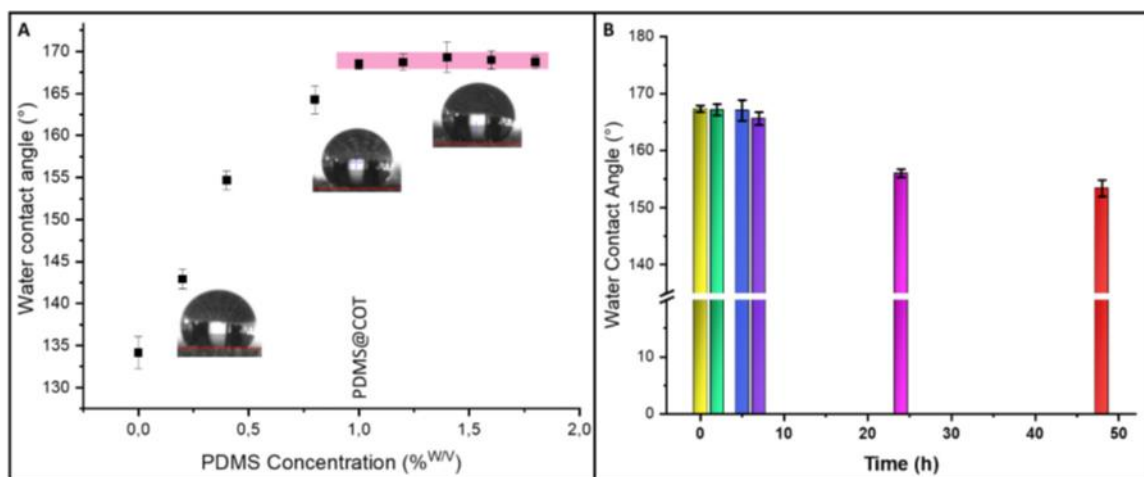


Figure 3.4 : Water contact angles of cotton samples coated with PDMS prepared from emulsions containing different PDMS concentrations (A) and emulsions stored at different times (B).

However, the curing process may also undergo at room temperature, thereby affecting the coating process of PDMS onto the fabric surface and consequent the hydrophobicity. To verify the effect of the emulsion shelf time on the superhydrophobicity, an emulsion was prepared (fresh emulsion) and stored for 2, 5, 7, 24, and 48 h before being used to treat cotton samples. WCAs of obtained cotton samples are shown in Fig. 4B. Samples prepared from the emulsions with shelf times of 2 and 5 h exhibit similar WCAs to those prepared from the fresh emulsion. The sample prepared from the emulsion with a shelf time of 7 h displays a slight decrease in the WCA. Notably, the WCAs drastically declined to  $156.0 \pm 0.7^\circ$  and  $153.4 \pm 1.4^\circ$  when the emulsion shelf times prolong to 24 and 48 h, respectively. The obtained results reveal a decrease in the hydrophobicity of the coating

mainly due to the degradation of emulsion caused by the gradual PDMS curing, as previously mentioned. Thus, the emulsion should be used within 7 h after its preparation to achieve optimal coating fabrication. The emulsion degradation could be observed with a digital polarized microscope, as illustrated in Fig. 5A. The mechanism of this degradation is proposed in Fig. 5B. The PDMS is slowly cured (cross-linking), and simultaneously, water in the internal phase migrates outside the PDMS, leaving a crater-like surface on the partially cured PDMS. The capacity to match the cotton surface of partially cured PDMS is compromised, thus decreasing the WCA of prepared samples. As mentioned earlier, the emulsion dispersion is crucially significant in obtaining a uniform coating with superhydrophobicity. PVOH acts as an emulsifying agent that prevents the oil phase from clustering and forming lumps on the side of the container to create a well-mixed emulsion. However, excessive use of PVOH could decrease the superhydrophobicity of the coating. The optimization of the PVOH ratio is essential to get the best results. To optimize the amount of PVOH for the emulsion preparation, different PVOH:PDMS ratios were examined to create a 1 wt% PDMS W/O/W emulsion. The emulsion could not be formed without the presence of PVOH, leading to phase separation, as seen in Fig. 6, confirming its essential role as mentioned above. At the PVOH:PDMS ratio of 3:20, it can be observed that there are clusters of PDMS floating on the surface of the water and/or being stuck on the walls of the container. This led to a PDMS concentration lower than expected (1 wt%).

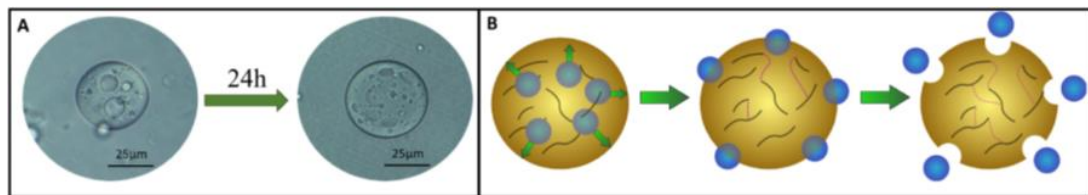


Figure 3.5 : (A) Emulsion before and after 24 h, (B) possible mechanism of degradation of emulsion involving the curing and separating.

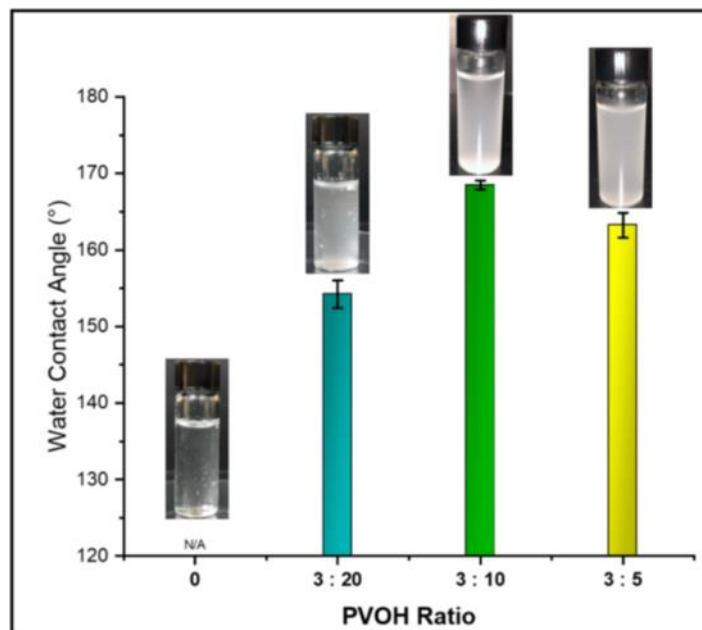


Figure 3.6 : Water contact angle of cotton samples prepared from 1 wt% PDMS W/O/W emulsion at different PVOH:PDMS ratios. Inset photos display the appearance of corresponding emulsions.

As a result, the as-prepared cotton sample from this emulsion has a WCA of only  $154.2 \pm 1.8^\circ$ . At ratios of 3:10 and 3:5 with higher PVOH amounts, PDMS was well dispersed in the emulsion. WCAs of prepared cotton samples were measured to be  $168.5 \pm 0.6^\circ$  and  $163.2 \pm 1.6^\circ$ , respectively. It can be seen that the increase in the PVOH amount declines WCA. It is possibly due to the accumulation of PVOH on the coating surface. Since this compound is a hydrophilic polymer due to hydroxyl groups, its accumulation can significantly decrease the superhydrophobicity of the coating [49]. However, using a high PVOH amount enhances the stability of the emulsion over time as it slows the separation rate of PDMS. For this reason, the optimization of PVOH amount is critical for preparing emulsion and fabricating superhydrophobic coating. In order to check whether there is an accumulation of PVOH in the coating of the sample prepared from the emulsion with a ratio of 3:10 (PDMS@COT), this sample was washed twice with hot water ( $80^\circ\text{C}$ ). After washing, the WCA was determined to be  $168.6 \pm 1.3^\circ$ , which is the same as the one before washing ( $168.5 \pm 0.6^\circ$ ). This result reveals that there is no accumulation of PVOH. Consequently, the emulsion with the PVOH: PDMS ratio of 3:10 is optimal for the coating preparation. The curing condition was also varied to investigate its influence on the

formation of PDMS coatings on the cotton fabric. After the dipcoating step, cotton samples were treated under different conditions: dried at room temperature (22 °C) for 3 days (22-3D), 105 °C for 20 min (PDMS@COT), and UV light at 105 °C for 5 min (105UV-5M). The surface of prepared samples was observed by the 3D confocal laser microscope. As seen in Fig. S5, there is a significant difference in the surface morphologies between 22-3D, PDMS@COT, and 105UV-5M samples. For 22-3D (Fig. S5A), PDMS not only covers the surface of cotton fibers but also fills up the space between them. In addition, there are numerous PDMS “bridges” formed between fibers. For PDMS@COT and 105UV-5M, PDMS was coated uniformly on the fiber surface. However, the surface of the PDMS coating formed in 105UV-5M (Fig. S5C) is rougher than that of PDMS@COT (Fig. S5B). Also, no PDMS bridges are observed in these two samples. The difference in morphology is mainly due to differences in the curing mechanism of each examined condition. After the dip-coating process, the emulsion drops are observed to be deposited onto the cotton fabric. Water in the continuous phase is adsorbed to the cotton thread and/or vaporized. In parallel, the PDMS-dispersed phase is merged, followed by the curing, resulting in the formation of the PDMS coating. During the PDMS curing, the water in the internal phase also exits the dispersed phase in a manner similar to that observed in Fig. 5. It should be noted that the emulsion drops with large size deposit onto many fibers at once. At ambient conditions, the vaporization of water from the phase and the PDMS curing is slow. The PDMS dispersed phase in these drops is gradually merged and then cured, leading to the formation of inter-fiber coatings and/or bridges. Because of the rapid vaporization of water from the continuous phase at high temperatures, large emulsion drops are suddenly shrunken and separated into smaller ones depositing on individual fibers, and thus, PDMS coating is formed uniformly on the surface of individual fibers. When UV-light is additionally utilized, it rapidly speeds up the PDMS curing. As a result, the PDMS-dispersed phase can be even partially cured before its merging, thus resulting in rougher coatings. The WCAs of these prepared cotton samples were also measured and shown in Fig. S5D. Despite the morphology dissimilarity, there is only a slight difference in the WCAs of prepared samples. The

WCAs of 22-3D and 105UV-5M are  $168.0 \pm 0.6^\circ$  and  $169.5 \pm 0.9^\circ$ , respectively, which are close to that of PDMS@COT ( $168.5 \pm 0.6^\circ$ ). All these results indicate that the surface morphology of PDMS coating is strongly affected by the curing condition, but its effect on the hydrophobicity is negligible. They also reaffirm the critical role of the interwoven microstructure of cotton fibers in creating surface roughness, which substantially contributes to the superhydrophobicity of prepared cotton.

To investigate the resistance of PDMS@COT against the chemical adhesion, the contact angles of this sample were measured with different solutions, including NaOH 1 M, NaOH with pH = 10, HCl 1 M, and HCl with pH = 4. As shown in Fig. 7A, WCAs of two acidic solutions with the surface of PDMS@COT is similar to that of pure water with (pH = 7), while the contact angles with the prepared cotton surface of two basic solutions are slightly smaller. These results suggest an excellent resistance of PDMS@COT against the adhesion of chemical solutions. This resistance results from the superhydrophobicity of the PDMS coating on the cotton surface. In several cases, droplets of chemical solutions can be retained on the surface of protective equipment for an extended period. These solution droplets can penetrate the void between fabric fibers with sufficient retention time, thus causing contamination. For this reason, the contact angles of the prepared cotton sample with acidic and basic solutions continued to be measured after 3-, 5- and 10-min depositing on the sample surface to determine its capability of resisting liquid penetration. There is only a very slight decrease in the contact angles of PDMS@COT with 1 M HCl, NaOH (pH 10), and HCl (pH = 4) solutions after 3, 5, and 10 min. By contrast, the contact angle of treated cotton with 1 M NaOH declines to about  $149.5^\circ$  after 3 min and  $134.5^\circ$  after 5 min, indicating that its hydrophobicity significantly decreased. Notably, the contact angle of treated cotton substantially drops to less than  $90^\circ$  after 10 min of exposure to 1 M NaOH, revealing the destruction of PDMS coating by concentrated NaOH solution, leading to a complete hydrophobicity loss. The obtained results indicate the effective resistance of PDMS@COT against the penetration of acid and basic solutions. This is due to the superhydrophobicity coupled with the inert chemical property of PDMS coating.



The inert chemical property makes the superhydrophobicity of the coating stable even after a long period of exposure to chemical solutions, thus preventing their penetration.

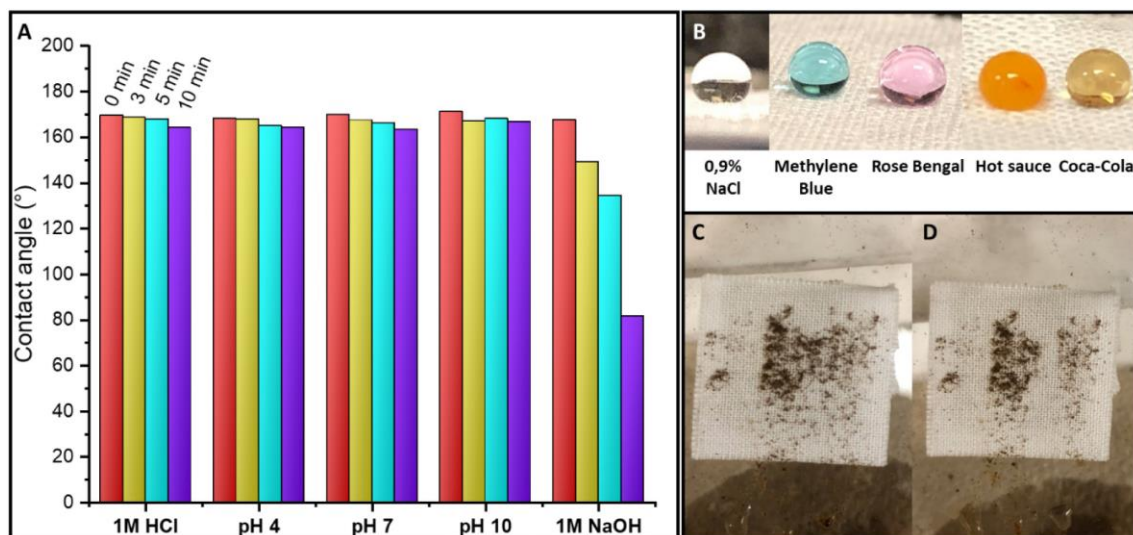


Figure 3.7 : (A) Contact angle of PDMS@COT measured with acidic or alkaline solutions versus time, (B) picture of droplets of several solutions deposited on PDMS@COT, (C, D) picture of PDMS@COT covered by dirt before and after water dropped on.

On the other hand, the conservation of superhydrophobicity firmly maintains the adhering resistance against chemical solutions of the treated cotton. Strong bases such as NaOH can dissolve PDMS [50], thus, the PDMS coating would be destructed in exposure to their concentrated solutions, causing the hydrophobicity loss of treated fabric. As a result, these chemicals would adhere to and penetrate the fabric, causing contamination. However, it can be observed that PDMS@COT remains superhydrophobic after 3 min of NaOH exposure and strongly hydrophobic after 5 min of NaOH exposure. This indicates that the treated cotton can still resist the adhesion and penetration of concentrated basic solutions within a certain period of exposure to these solutions, even though they destroy the PDMS coating.

The superhydrophobic property of the PDMS@COT sample was also verified with several other solutions containing different chemicals such as saline (0.9 % NaCl), methylene blue, rose Bengal, Cochula's Hot Sauce, and Coca-Cola. Droplets of these solutions were deposited onto the cotton surface to determine whether they would be

absorbed. There was no absorption of deposited droplets observed even after 5 min, as seen in Fig. 7B. The prepared cotton sample also showed a self-cleaning capacity. Dust covering its surface can be easily removed by several water droplets (Fig. 7C and D). These results suggest the potential of the treated cotton for multiple protective applications.

To determine the resistance of PDMS@COT against the bacterial adhesion, bacterial cultures were dropped on this sample, and the number of bacteria adhering was then counted in comparison with that of the untreated cotton sample. As seen in Fig. 8, the numbers of colonies of *E. coli* and *S. aureus* counted for PDMS@COT are 7 and 5 times smaller than those counted for the untreated cotton, respectively, revealing a significant reduction of bacteria adhered to the surface of PDMS@COT. For untreated cotton, bacterial culture droplets were adsorbed within a short time of being dropped on due to its hydrophilicity, allowing numerous bacteria to adhere to the sample surface. The superhydrophobicity of PDMS@COT eliminates the adsorption of bacterial culture drops, simultaneously preventing their adhesion onto the cotton sample surface, thereby limiting the number of adhered bacteria. These results demonstrate enhanced resistance to bacterial adhesion of the cotton fabric coated with PDMS.

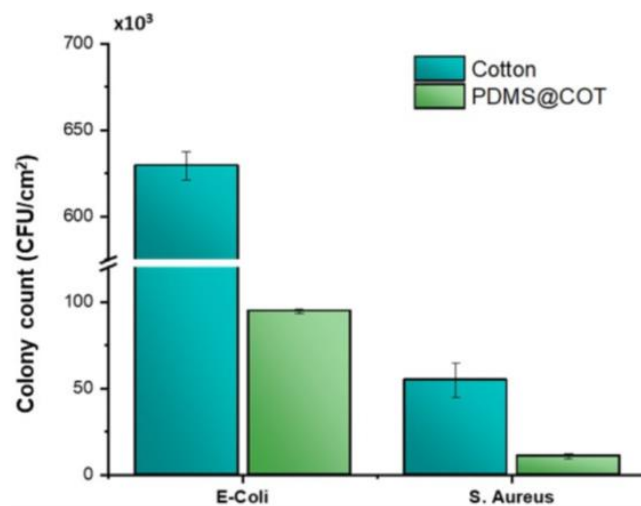


Figure 3.8 : Number of *E. coli* and *S. aureus* adhered on cotton and PDMS@COT determined by colony counting method.

### **3.8 Conclusion**

Chemical/biological hazards are daily threatening the health of workers. Therefore, developing advanced fabrics with better protection against these hazards is a crucial goal of the research community. In the current work, superhydrophobic cotton coated with PDMS was developed via the W/O/W emulsion approach. The W/O/W emulsion was prepared in less than 5 min through a mechanical homogenization using PVOH as an emulsifying agent without needing organic solvents. The coating of PDMS was fabricated via the dip-coating of cotton fabric in the emulsion, followed by the heat treatment at 105 °C for 20 min. The results of characterizations indicated that PDMS was cured via hydrosilylation on the fabric surface, creating PDMS coating. Notably, the use of emulsion allowed a uniform formation of PDMS coating on the fabric surface while minimizing the used PDMS amount. The superhydrophobic cotton sample was prepared using an emulsion with a low PDMS concentration of 1 %, which has an excellent superhydrophobicity with a WCA of up to 169°. PVOH played a crucial role as an emulsifying agent that stabilized the PDMS dispersed phase, simultaneously preventing the phase separation in the emulsion. The optimal PVOH:PDMS ratio for preparing superhydrophobic coating was determined to be 3:10. The prepared cotton effectively resisted the adhesion of and penetration of acidic and moderate-basic solutions. It also exhibited enhanced resistance against bacterial adhesion, by which the numbers of *E. coli* and *S. aureus* adhered to the sample surface were reduced by 7 and 5 times, respectively. The PDMS-coated cotton is a promising fabric for manufacturing PPE with adequate protection against chemical and biological hazards, thanks to these excellent features.

#### **3.8.1 Funding sources**

The current work was financially supported by The Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) via Alliance-Covid program (award number: ALLRP 555359 – 20), Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en Sécurité du travail, Montreal, Quebec, Canada (IRSST, award number 2020-0094) and Canadian Mitacs acceleration program (award number: IT19247).

### **3.8.2 Authorship statement**

We confirm that all authors have participated sufficiently in the work to take public responsibility for the content, including participation in the concept, design, analysis, writing, or revision of the manuscript. We confirm that this material or similar material has not been and will not be submitted to or published in any other publication before its appearance in the POC. We confirm that the manuscript has been read and approved by all named authors and that there are no other persons who satisfied the criteria for authorship but are not listed. We further confirm that the order of authors listed in the manuscript has been approved by all of us.

### **3.8.3 Credit authorship contribution statement**

Methodology, C.V., N.N.V., P.N.T.; validation, P.N.T. and P.N.-T.; writing—original draft preparation, C.V., N.N.V., S.B., A.S. S.L. and P. N.-T.; writing—review and editing, P.N.T.; supervision, P.N.T.; project administration, P.N.T.; funding acquisition P.N.T. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

### **3.8.4 Declaration of competing interest**

The authors of this manuscript declare that they have no conflict of interest in this work.

### **3.8.5 Data availability**

Data will be made available on request.

### **3.8.6 Acknowledgment**

The authors would like to thank Prof. Sami Rtimi from Swiss Federal Institute of Technology (EPFL) for the valuable help during the realization of this project. The authors would also like to acknowledge the participation of students and technicians in the current work: Hong-Van Vu (University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam), Caroline Lachance (Innofibre, Cégep de Trois-Rivières, Canada), Hugo Germain (UQTR, Canada), and Isabelle Boulan (I2E3, UQTR, Canada).

### 3.8.7 Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107249>.

### 3.9 References

- [1] N. Karim, S. Afroj, K. Lloyd, L.C. Oaten, D.V. Andreeva, C. Carr, A.D. Farmery, I.-D. Kim, K.S. Novoselov, Sustainable personal protective clothing for healthcare applications: a review, *ACS Nano* 14 (2020) 12313–12340, <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05537>.
- [2] O. Aydin, B. Emon, S. Cheng, L. Hong, L.P. Chamorro, M.T.A. Saif, Performance of fabrics for home-made masks against the spread of COVID-19 through droplets: a quantitative mechanistic study, *Extreme Mech.Lett.* 40 (2020), 100924, <https://doi.org/10.1016/j.eml.2020.100924>.
- [3] B. Pastorino, F. Touret, M. Gilles, X. de Lamballerie, R.m.N. Charrel, Prolonged infectivity of SARS-CoV-2 in fomites, *Emerg.Infect.Dis.* 26 (2020) 2256–2257, <https://doi.org/10.3201/eid2609.201788>.
- [4] O. Koca, U. Altoparlak, A. Ayyildiz, H. Kaynar, Persistence of nosocomial pathogens on various fabrics, *Eurasian J. Med.* 44 (2012) 28–31, <https://doi.org/10.5152/eajm.2012.06>.
- [5] J.E. Wißmann, L. Kirchhoff, Persistence of pathogens on inanimate surfaces: a narrative review 9, 2021, <https://doi.org/10.3390/microorganisms9020343>.
- [6] G. Kampf, How long can nosocomial pathogens survive on textiles? A systematic review, *GMS Hyg.Infect. Control* 15 (2020), <https://doi.org/10.3205/dgkh000345.Doc10-Doc10>.
- [7] P. Nguyen-Tri, H.N. Tran, C.O. Plamondon, L. Tuduri, D.-V.N. Vo, S. Nanda, A. Mishra, H.-P. Chao, A.K. Bajpai, Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: a review, *Prog.Org.Coat.* 132 (2019) 235–256, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.042>.
- [8] P. Nguyen-Tri, F. Altiparmak, N. Nguyen, L. Tuduri, C.M. Ouellet-Plamondon, R.E. Prud'homme, Robust superhydrophobic cotton fibers prepared by simple dipcoating approach using chemical and plasma-etching pretreatments, *ACS Omega* 4 (2019) 7829–7837, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00688>.
- [9] M. Nosonovsky, B. Bhushan, Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008), 225009.
- [10] A.M. Rijke, W.A. Jesser, The water penetration and repellency of feathers revisited, *Condor* 113 (2011) 245–254, <https://doi.org/10.1525/cond.2011.100113>.

- [11] X. Tang, C. Shen, W. Zhu, S. Zhang, Y. Xu, Y. Yang, M. Gao, F. Dong, A facile procedure to modify filter paper for oil–water separation, *RSC Adv.* 7 (2017) 30495–30499, <https://doi.org/10.1039/C7RA03754F>.
- [12] Y. Zhang, J. Bi, S. Wang, Q. Cao, Y. Li, J. Zhou, B.-W. Zhu, Functional food packaging for reducing residual liquid food: thermo-resistant edible superhydrophobic coating from coffee and beeswax, *J. Colloid Interface Sci.* 533 (2019) 742–749, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.011>.
- [13] S.A. Meguid, A. Elzaabalawy, Potential of combating transmission of COVID-19 using novel self-cleaning superhydrophobic surfaces: part I—protection strategies against fomites, *Int. J. Mech. Mater. Des.* 16 (2020) 423–431, <https://doi.org/10.1007/s10999-020-09513-x>.
- [14] D. Zhang, L. Wang, H. Qian, X. Li, Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions, *J. Coat. Technol. Res.* 13 (2016) 11–29, <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6>.
- [15] Y. Tang, Q. Zhang, X. Zhan, F. Chen, Superhydrophobic and anti-icing properties at overcooled temperature of a fluorinated hybrid surface prepared via a sol–gel process, *Soft Matter* 11 (2015) 4540–4550, <https://doi.org/10.1039/C5SM00674K>.
- [16] P. Roach, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton, Progress in superhydrophobic surface development, *Soft Matter* 4 (2008) 224–240, <https://doi.org/10.1039/b712575p>.
- [17] B.S. Yilbas, A. Al-Sharafi, H. Ali, Chapter 7 - application of water droplet for selfcleaning of surfaces, in: B.S. Yilbas, A. Al-Sharafi, H. Ali (Eds.), *Self-cleaning of Surfaces And Water Droplet Mobility*, Elsevier, 2019, pp. 375–421.
- [18] S. Kang, M. He, M. Chen, Y. Liu, Y. Wang, Y. Wang, M. Dong, X. Chang, L. Cui, Surface amino group regulation and structural engineering of graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic activity by ultrafast ammonia plasma immersion modification, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 14952–14959, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01068>.
- [19] S. Foorginezhad, M.M. Zerafat, Fabrication of stable fluorine-free superhydrophobic fabrics for anti-adhesion and self-cleaning properties, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 458–471, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.058>.
- [20] D. Wu, S.-Z. Wu, Q.-D. Chen, S. Zhao, H. Zhang, J. Jiao, J.A. Piersol, J.-N. Wang, H.-B. Sun, L. Jiang, Facile creation of hierarchical PDMS microstructures with extreme underwater superoleophobicity for anti-oil application in microfluidic channels, *Lab Chip* 11 (2011) 3873–3879, <https://doi.org/10.1039/C1LC20226J>.
- [21] X. Zhao, L. Li, B. Li, J. Zhang, A. Wang, Durable superhydrophobic/superoleophilic PDMS sponges and their applications in selective oil absorption and in plugging oil leakages, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 18281–18287, <https://doi.org/10.1039/C4TA04406A>.

- [22] Y. Liu, H. Gu, Y. Jia, J. Liu, H. Zhang, R. Wang, B. Zhang, H. Zhang, Q. Zhang, Design and preparation of biomimetic polydimethylsiloxane (PDMS) films with superhydrophobic, self-healing and drag reduction properties via replication of shark skin and SI-ATRP, *Chem. Eng. J.* 356 (2019) 318–328, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.022>.
- [23] H. Chang, K. Tu, X. Wang, J. Liu, Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles, *RSC Adv.* 5 (2015) 30647–30653, <https://doi.org/10.1039/C5RA03070F>.
- [24] N. Jannatun, A. Taraqqi-A-Kamal, R. Rehman, J. Kuker, S.K. Lahiri, A facile crosslinking approach to fabricate durable and self-healing superhydrophobic coatings of SiO<sub>2</sub>-PVA@PDMS on cotton textile, *Eur. Polym. J.* 134 (2020), 109836, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109836>.
- [25] W. Ji, H. Wang, Y. Yao, R. Wang, Mg(OH)<sub>2</sub> and PDMS-coated cotton fabrics for excellent oil/water separation and flame retardancy, *Cellulose* 26 (2019) 6879–6890, <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02576-w>.
- [26] M. Saadi, J. Pezard, N. Haddour, M. Erouel, T.M. Vogel, K. Khirouni, Stainless steel coated with carbon nanofiber/PDMS composite as anodes in microbial fuel cells, *Mater.Res.Express* (2020), <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6c99>.
- [27] S. Wang, L. Gong, Z. Shang, L. Ding, G. Yin, W. Jiang, X. Gong, S. Xuan, Novel safeguarding tactile e-skins for monitoring human motion based on SST/PDMS–AgNW–PET hybrid structures, *Adv.Funct.Mater.* 28 (2018), 1707538, <https://doi.org/10.1002/adfm.201707538>.
- [28] C. Cao, M. Ge, J. Huang, S. Li, S. Deng, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S.S. Al-Deyab, Y. Lai, Robust fluorine-free superhydrophobic PDMS–ormosil@fabrics for highly effective self-cleaning and efficient oil–water separation, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 12179–12187, <https://doi.org/10.1039/C6TA04420D>.
- [29] C. Qian, J. Larismaa, A. Keski-Honkola, K. Vilonen, O. Söderberg, S.-P. Hannula, Effect of synthesis time on morphology of hollow porous silica microspheres, *Mater. Sci.* 18 (2012) 66–71.
- [30] Z. Sun, B. Liu, S. Huang, J. Wu, Q. Zhang, Facile fabrication of superhydrophobic coating based on polysiloxane emulsion, *Prog.Org.Coat.* 102 (2017) 131–137, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.07.003>.
- [31] M. Ge, F. Liang, R. Liu, Y. Zhang, W. Zhang, C. Cao, B. Yi, T. Zhu, Y. Lai, Y. Tang, A "pDMS-in-water" emulsion enables mechanochemically robust superhydrophobic surfaces with self-healing nature, *Nanoscale Horiz.* 5 (2020) 65–73, <https://doi.org/10.1039/c9nh00519f>.

- [32] L. Xu, W. Zhuang, B. Xu, Z. Cai, Superhydrophobic cotton fabrics prepared by onestep water-based sol–gel coating, *J.Text.Inst.* 103 (2012) 311–319, <https://doi.org/10.1080/00405000.2011.569238>.
- [33] B. Neumann, B. Vincent, R. Krustev, H.J. Müller, Stability of various silicone oil/water emulsion films as a function of surfactant and salt concentration, *Langmuir* 20 (2004) 4336–4344, <https://doi.org/10.1021/la035517d>.
- [34] X.-F. Wen, K. Wang, P.-H. Pi, J.-X. Yang, Z.-Q. Cai, L.-J. Zhang, Y. Qian, Z.-R. Yang, D.-F. Zheng, J. Cheng, Organic–inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol–gel derived materials in emulsion, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 991–998, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.085>.
- [35] J. Friend, L. Yeo, Fabrication of microfluidic devices using polydimethylsiloxane, *Biomicrofluidics* 4 (2010), 026502, <https://doi.org/10.1063/1.3259624>.
- [36] D. Corning, TSSA-Transparent Structural Silicone Adhesive-data sheet, obtained through website [www.dowcorning.com](http://www.dowcorning.com), 2013.
- [37] I. Johnston, D. McCluskey, C. Tan, M. Tracey, Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering, *J. Micromech. Microeng.* 24 (2014), 035017.
- [38] M.-A. Campeau, A. Lortie, P. Tremblay, M.-O. B´eliveau, D. Dub´e, E. Langelier, L. Rouleau, Effect of manufacturing and experimental conditions on the mechanical and surface properties of silicone elastomer scaffolds used in endothelial mechanobiological studies, *Biomed. Eng. Online* 16 (2017) 90, <https://doi.org/10.1186/s12938-017-0380-5>.
- [39] M. Liu, J. Sun, Q. Chen, Influences of heating temperature on mechanical properties of polydimethylsiloxane, *Sensors Actuators A Phys.* 151 (2009) 42–45, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2009.02.016>.
- [40] N.-N. Vu, C. Venne, S. Ladhari, A. Saidi, L. Moskovchenko, T.T. Lai, Y. Xiao, S. Barnabe, B. Barbeau, P. Nguyen-Tri, Rapid assessment of biological activity of Ag-based antiviral coatings for the treatment of textile fabrics used in protective equipment against coronavirus, *ACS Appl.Bio Mater.* 5 (2022) 3405–3417, <https://doi.org/10.1021/acsabm.2c00360>.
- [41] N. Sgriccia, M.C. Hawley, M. Misra, Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 39 (2008) 1632–1637, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.07.007>.
- [42] E. Portella, D. Romanzini, C. Angrizani, S. Amico, A. Zattera, Influence of stacking sequence on the mechanical and dynamic mechanical properties of cotton/glass fiber reinforced polyester composites, *Mater. Res.* 19 (2016), <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0058>.



- [43] P. Launer, B. Arkles, in: *Infrared analysis of organosilicon compounds*, 2013, pp. 175–178.
- [44] J. González-Rivera, R. Iglio, G. Barillaro, C. Duce, M.R. Tin`e, Structural and thermoanalytical characterization of 3D porous PDMS foam materials: the effect of impurities derived from a sugar templating process, *Polymers* 10 (2018), <https://doi.org/10.3390/polym10060616>.
- [45] C.-H. Xue, X. Bai, S.-T. Jia, Robust, self-healing superhydrophobic fabrics prepared by one-step coating of PDMS and octadecylamine, *Sci. Rep.* 6 (2016) 27262, <https://doi.org/10.1038/srep27262>.
- [46] Z. He, Y. Zhuo, F. Wang, J. He, Z. Zhang, Design and preparation of icephobic PDMS-based coatings by introducing an aqueous lubricating layer and macro-crack initiators at the ice-substrate interface, *Prog. Org. Coat.* 147 (2020), 105737, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105737>.
- [47] M. Ganiga, J. Cyriac, Direct one pot synthesis of blue luminescent polymeric carbon dots gel and their application for selective detection of Ag<sup>+</sup> ions, *Soft Mater.* 15 (2017) 331–340, <https://doi.org/10.1080/1539445X.2017.1368558>.
- [48] I. Milosev, Z. Djurdjevic, J. Bajat, R. Jancic Heinemann, V. B. Mišković-Stanković, Surface analysis and electrochemical behavior of aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane films in mild NaCl solution, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) B1–B29, <https://doi.org/10.1149/2.042207jes>.
- [49] H. Li, W. Zhang, W. Xu, X. Zhang, Hydrogen bonding governs the elastic properties of poly(vinyl alcohol) in water: single-molecule force spectroscopic studies of PVA by AFM, *Macromolecules* 33 (2000) 465–469, <https://doi.org/10.1021/ma990878e>.
- [50] I. Hoek, F. Tho, W.M. Arnold, Sodium hydroxide treatment of PDMS based microfluidic devices, *Lab Chip* 10 (2010) 2283–2285, <https://doi.org/10.1039/c004769d>

## SYNTHÈSE ET CONCLUSION

Les maladies infectieuses ont toujours été une source d'angoisse pour les populations à travers les époques. Les pourvoyeurs de soins ont toujours été à la recherche de solutions afin de pouvoir traiter les symptômes des personnes atteintes, mais ils connaissaient alors de grandes lacunes quant à la compréhension des phénomènes entourant ces maladies. La découverte du « monde minuscule » allait alors révolutionner le domaine de la santé et permettre au monde entier de s'instruire par rapport aux microorganismes. Le lien entre les maladies infectieuses et les « microbes » a donc pu être prouvé.

Toutes les recherches menées ont permis de catégoriser ces agents pathogènes en plusieurs grandes familles, soit les bactéries, les virus et les moisissures (spores). D'ailleurs, à chaque nouvelle maladie infectieuse, aujourd'hui, on identifie d'abord le pathogène qui y est relié et on établit son niveau de dangerosité selon des critères définis. À travers ce processus, on identifie ses moyens de transmission et ses voies d'infection. Parmi les plus observés, il y a les voies digestives et respiratoires, mais il existe également un moyen de transmission plus insidieux qui a resurgi pendant la COVID-19, soit les infections qui sont causées par la contamination croisée des surfaces. Le phénomène s'explique principalement par l'adhésion de ces pathogènes à certaines surfaces, ce qui peut engendrer des infections lorsqu'un potentiel hôte entre en contact avec ceux-ci.

Dans le cadre de ce projet de recherche, un coton superhydrophobe a été préparé en utilisant une nouvelle méthode par trempage en émulsion contenant du V-PDMS. Après avoir subi un traitement thermique qui permet la réticulation, celui-ci permet d'attribuer au coton des propriétés superhydrophobes. Ce comportement est attribuable à la combinaison de deux phénomènes, soit que l'énergie de surface du coton est grandement diminuée par le recouvrement de celui-ci avec le polydiméthylsiloxane et de la structure micrométrique liés au tissage du coton. Les résultats ont été publiés dans le journal scientifique *Progress in Organic Coatings* (volume 174, article 107249) en janvier 2023 sous le titre “*One-pot preparation of superhydrophobic polydimethylsiloxane-coated*

*cotton via water/oil/water emulsion approach for enhanced resistance to chemical and bacterial adhesion”.*

L'idée derrière la fabrication d'un coton superhydrophobe relève non seulement de réduire l'adhésion des microorganismes sur les surfaces, mais également de protéger l'utilisateur d'autres menaces qui pourraient être perçues en milieu de travail tel que les acides et bases fortes en solution ou potentiellement même les liquides biologiques comme le sang contaminé par exemple. Il pourrait être profitable pour les travailleurs de la santé humaine et animale, ou même dans l'agroalimentaire et plusieurs autres domaines, de se prémunir d'ÉPI qui seraient fabriqués à partir de textile superhydrophobe afin d'amenuiser les risques d'infections liées à la contamination croisée sur les textiles et d'autres sources de dangers tels que des solutions corrosives (acides et bases notamment).

Bien qu'il y ait eu un progrès très important dans le domaine, il faut rester réaliste quant à la capacité des textiles antimicrobiens à prévenir la propagation des maladies infectieuses. À eux seuls ils ne parviendraient pas à promouvoir une protection complète face à la menace qu'imposent les agents pathogènes sur la population. Toutefois, beaucoup de groupes de recherches à travers le monde travaillent pour continuer de progresser dans l'élaboration de nouvelles solutions pour prévenir la propagation des maladies via des textiles techniques. Ceux-ci sont de plus en plus performants et il est probable qu'on puisse assister à un changement dans les habitudes entourant l'usage d'ÉPIs antimicrobiens, soit l'usage d'équipements réutilisables plutôt que jetables. D'un point de vue environnemental, tout ceci pourrait s'avérer très bénéfique, en plus de bénéficier aux utilisateurs qui seraient mieux protégés contre les menaces liées aux contaminations croisées des surfaces.

## PUBLICATIONS LIÉES À LA MAÎTRISE

1. Venne, C., Vu, N-N., S., Ladhari, Saidi, A., Barnabé, S., Nguyen-Tri, P., “One-pot preparation of superhydrophobic polydimethylsiloxane-coated cotton via water/oil/water emulsion approach for enhanced resistance to chemical and bacterial adhesion.”, Progress in Organic Coatings, Volume 174, 2023, 107249, ISSN 0300-9440, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107249> .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1]. Brumell, J.H. and B. Brett Finlay, *Bacterial Adherence, Colonization, and Invasion of Mucosal Surfaces*, in *Virulence Mechanisms of Bacterial Pathogens*. 2000. p. 1-17.
- [2]. Alsvéd, M., et al., *Exhaled respiratory particles during singing and talking*. *Aerosol Science and Technology*, 2020. **54**(11): p. 1245-1248.
- [3]. Rengasamy, S., B. Eimer, and R.E. Shaffer, *Simple Respiratory Protection—Evaluation of the Filtration Performance of Cloth Masks and Common Fabric Materials Against 20–1000 nm Size Particles*. *The Annals of Occupational Hygiene*, 2010. **54**(7): p. 789-798.
- [4]. Kampf, G., et al., *Potential sources, modes of transmission and effectiveness of prevention measures against SARS-CoV-2*. *Journal of Hospital Infection*, 2020. **106**(4): p. 678-697.
- [5]. Weber, D.J., et al., *Role of hospital surfaces in the transmission of emerging health care-associated pathogens: Norovirus, Clostridium difficile, and Acinetobacter species*. *American Journal of Infection Control*, 2010. **38**(5, Supplement): p. S25-S33.
- [6]. Mitchell, A., M. Spencer, and C. Edmiston, *Role of healthcare apparel and other healthcare textiles in the transmission of pathogens: a review of the literature*. *Journal of Hospital Infection*, 2015. **90**(4): p. 285-292.
- [7]. Robert, H. and W. Derham, *Philosophical Experiments and Observations*. Cass Library of Science Classics. 2014, London: Routledge.
- [8]. Backer, J. and L. Robertson, *Antoni van Leeuwenhoek : master of the minuscule*. 2016, Brill: Leiden ;.
- [9]. Théodoridès, J., *Casimir Davaine (1812-1882): a precursor of Pasteur*. *Medical history*, 1966. **10**(2): p. 155-65.
- [10]. Marie-Hélène Marchand, A., *The Story of the Pasteur Institute and Its Contributions to Global Health*. 2018, Newcastle upon Tyne, UK: Cambridge Scholars Publishing.
- [11]. Chen, I., P.J. Christie, and D. Dubnau, *The ins and outs of DNA transfer in bacteria*. *Science*, 2005. **310**(5753): p. 1456-60.
- [12]. Coico, R., *Gram Staining*. *Current Protocols in Microbiology*, 2006. **00**(1): p. A.3C.1-A.3C.2.
- [13]. Sohlenkamp, C. and O. Geiger, *Bacterial membrane lipids: diversity in structures and pathways*. *FEMS Microbiology Reviews*, 2016. **40**(1): p. 133-159.
- [14]. Anthony, P.M., et al., *Microbial Glycobiology : Structures, Relevance and Applications*. 2009, Amsterdam: Academic Press.
- [15]. Shockman, G.D. and J.F. Barren, *STRUCTURE, FUNCTION, AND ASSEMBLY OF CELL WALLS OF GRAM-POSITIVE BACTERIA*. *Annual Review of Microbiology*, 1983. **37**(1): p. 501-527.
- [16]. Murínová, S. and K. Dercová, *Response mechanisms of bacterial degraders to environmental contaminants on the level of cell walls and cytoplasmic membrane*. *Int J Microbiol*, 2014. **2014**: p. 873081.
- [17]. Sanjuán, R., et al., *Viral Mutation Rates*. *Journal of Virology*, 2010. **84**(19): p. 9733-9748.
- [18]. Kurath, G. and A.R. Wargo, *Evolution of viral virulence: empirical studies*. *Evolution of Viral virulence; Empirical Studies*, 2016.

- [19]. Sevana, M., T. Klose, and M.G. Rossmann, *Principles of Virus Structure*. Encyclopedia of Virology. 2021:257-77. doi: 10.1016/B978-0-12-814515-9.00033-3. Epub 2021 Mar 1.
- [20]. Lucas, W., *Viral Capsids and Envelopes: Structure and Function*, in eLS. 2010.
- [21]. Fenner, F., et al., *Structure and Composition of Viruses*.
- [22]. Doms, R.W., *Chapter 3 - Basic Concepts: A Step-by-Step Guide to Viral Infection*, in *Viral Pathogenesis (Third Edition)*, M.G. Katze, et al., Editors. 2016, Academic Press: Boston. p. 29-40.
- [23]. Dimitrov, D.S., *Virus entry: molecular mechanisms and biomedical applications*. Nature Reviews Microbiology, 2004. **2**(2): p. 109-122.
- [24]. Ta, L., L. Gosa, and D.A. Nathanson, *Biosafety and Biohazards: Understanding Biosafety Levels and Meeting Safety Requirements of a Biobank*, in *Biobanking: Methods and Protocols*, W.H. Yong, Editor. 2019, Springer New York: New York, NY. p. 213-225.
- [25]. Chalker, R.B. and M.J. Blaser, *A review of human salmonellosis: III. Magnitude of Salmonella infection in the United States*. Rev Infect Dis, 1988. **10**(1): p. 111-24.
- [26]. Haas, C.N., J.B. Rose, and C.P. Gerba, *Quantitative microbial risk assessment*. 2014, Wiley: Hoboken, New Jersey.
- [27]. Dada, A.C. and P. Gyawali, *Quantitative microbial risk assessment (QMRA) of occupational exposure to SARS-CoV-2 in wastewater treatment plants*. The Science of the total environment, 2021. **763**: p. 142989-142989.
- [28]. Haas, C.N., J.B. Rose, and C.P. Gerba, *Conducting the Hazard Identification (HAZ ID)*, in *Quantitative Microbial Risk Assessment*. 2014. p. 91-127.
- [29]. Haas, C.N., J.B. Rose, and C.P. Gerba, *Analytical Methods and the QMRA Framework*, in *Quantitative Microbial Risk Assessment*. 2014. p. 129-157.
- [30]. Haas, C.N., J.B. Rose, and C.P. Gerba, *Conducting the Dose–Response Assessment*, in *Quantitative Microbial Risk Assessment*. 2014. p. 267-321.
- [31]. Edwards, D.A., et al., *Exhaled aerosol increases with COVID-19 infection, age, and obesity*. Proc Natl Acad Sci U S A, 2021. **118**(8).
- [32]. Godijk, N.G., M.C.J. Bootsma, and M.J.M. Bonten, *Transmission routes of antibiotic resistant bacteria: a systematic review*. BMC Infectious Diseases, 2022. **22**(1): p. 482.
- [33]. Stilianakis, N.I. and Y. Drossinos, *Dynamics of infectious disease transmission by inhalable respiratory droplets*. J R Soc Interface, 2010. **7**(50): p. 1355-66.
- [34]. Schmidt, T.S., et al., *Extensive transmission of microbes along the gastrointestinal tract*. Elife, 2019. **8**.
- [35]. Guo, Z.-D., et al., *Aerosol and Surface Distribution of Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 in Hospital Wards, Wuhan, China, 2020*. Emerging infectious diseases, 2020. **26**(7): p. 1583-1591.
- [36]. Pitkin, A., J. Deen, and S. Dee, *Further assessment of fomites and personnel as vehicles for the mechanical transport and transmission of porcine reproductive and respiratory syndrome virus*. Can J Vet Res, 2009. **73**(4): p. 298-302.
- [37]. Kramer, A. and O. Assadian, *Survival of Microorganisms on Inanimate Surfaces*. Use of Biocidal Surfaces for Reduction of Healthcare Acquired Infections, 2014: p. 7-26.
- [38]. Aydogdu, M.O., et al., *Surface interactions and viability of coronaviruses*. Journal of The Royal Society Interface, 2021. **18**(174): p. 20200798.
- [39]. Sivakumar, P.M., et al., *Effective antibacterial adhesive coating on cotton fabric using ZnO nanorods and chalcone*. Carbohydrate Polymers, 2010. **79**(3): p. 717-723.

- [40]. Ikawa, J.Y. and J.S. Rossen, *Reducing Bacteria in Household Sponges*. Journal of Environmental Health, 1999. **62**(1).
- [41]. Morra, M. and C. Cassinelli, *Bacterial adhesion to polymer surfaces: A critical review of surface thermodynamic approaches*. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 1998. **9**(1): p. 55-74.
- [42]. Van Loosdrecht, M.C.M., W. Norde, and A.J.B. Zehnder, *Physical Chemical Description of Bacterial Adhesion*. Journal of Biomaterials Applications, 1990. **5**(2): p. 91-106.
- [43]. Desrousseaux, C., et al., *Modification of the surfaces of medical devices to prevent microbial adhesion and biofilm formation*. The Journal of hospital infection, 2013. **85**(2): p. 87-93.
- [44]. Hemmatian, T., H. Lee, and J. Kim, *Bacteria Adhesion of Textiles Influenced by Wettability and Pore Characteristics of Fibrous Substrates*. Polymers (Basel), 2021. **13**(2).
- [45]. Park, S.-J. and M.-K. Seo, *Chapter 2 - Solid-Gas Interaction*, in *Interface Science and Technology*, S.-J. Park and M.-K. Seo, Editors. 2011, Elsevier. p. 59-145.
- [46]. Tremblay, Y.D., S. Hathroubi, and M. Jacques, *[Bacterial biofilms: their importance in animal health and public health]*. Can J Vet Res, 2014. **78**(2): p. 110-6.
- [47]. Tuladhar, E., et al., *Residual Viral and Bacterial Contamination of Surfaces after Cleaning and Disinfection*. Applied and Environmental Microbiology, 2012. **78**(21): p. 7769-7775.
- [48]. Lai, M.Y.Y., P.K.C. Cheng, and W.W.L. Lim, *Survival of severe acute respiratory syndrome coronavirus*. Clinical infectious diseases : an official publication of the Infectious Diseases Society of America, 2005. **41**(7): p. e67-e71.
- [49]. Imani, S.M., et al., *Antimicrobial Nanomaterials and Coatings: Current Mechanisms and Future Perspectives to Control the Spread of Viruses Including SARS-CoV-2*. ACS nano, 2020. **14**(10): p. 12341-12369.
- [50]. Grabowicz, M., *Lipoproteins and Their Trafficking to the Outer Membrane*. EcoSal Plus, 2019. **8**(2).
- [51]. Bassegoda, A., et al., *Strategies to prevent the occurrence of resistance against antibiotics by using advanced materials*. Appl Microbiol Biotechnol, 2018. **102**(5): p. 2075-2089.
- [52]. Brogden, K.A., *Antimicrobial peptides: pore formers or metabolic inhibitors in bacteria?* Nature Reviews Microbiology, 2005. **3**(3): p. 238-250.
- [53]. Sondi, I. and B. Salopek-Sondi, *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **275**(1): p. 177-182.
- [54]. Feng, Q.L., et al., *A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus*. J Biomed Mater Res, 2000. **52**(4): p. 662-8.
- [55]. Lara, H.H., et al., *Bactericidal effect of silver nanoparticles against multidrug-resistant bacteria*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2010. **26**(4): p. 615-621.
- [56]. Elechiguerra, J.L., et al., *Interaction of silver nanoparticles with HIV-1*. Journal of Nanobiotechnology, 2005. **3**(1): p. 6.
- [57]. Kumar, A., et al., *Antimicrobial silver nanoparticle-photodeposited fabrics for SARS-CoV-2 destruction*. Colloid and Interface Science Communications, 2021. **45**: p. 100542.
- [58]. Auten, R.L. and J.M. Davis, *Oxygen Toxicity and Reactive Oxygen Species: The Devil Is in the Details*. Pediatric Research, 2009. **66**(2): p. 121-127.

- [59]. Covarrubias, L., et al., *Function of reactive oxygen species during animal development: Passive or active?* Developmental Biology, 2008. **320**(1): p. 1-11.
- [60]. Rowe, L.A., N. Degtyareva, and P.W. Doetsch, *DNA damage-induced reactive oxygen species (ROS) stress response in Saccharomyces cerevisiae*. Free radical biology & medicine, 2008. **45**(8): p. 1167-1177.
- [61]. Packialakshmi, J.S., et al., *Insights into the antibacterial and antiviral mechanisms of metal oxide nanoparticles used in food packaging*. Food Packaging and Shelf Life, 2023. **40**: p. 101213.
- [62]. Beyth, N., et al., *Alternative Antimicrobial Approach: Nano-Antimicrobial Materials*. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2015. **2015**: p. 246012.
- [63]. Choi, O. and Z. Hu, *Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria*. Environ Sci Technol, 2008. **42**(12): p. 4583-8.
- [64]. Raeisi, M., et al., *Superhydrophobic cotton fabrics coated by chitosan and titanium dioxide nanoparticles with enhanced antibacterial and UV-protecting properties*. International Journal of Biological Macromolecules, 2021. **171**: p. 158-165.
- [65]. Ubuo, E., et al., *The Direct Cause of Amplified Wettability: Roughness or Surface Chemistry?* Journal of Composites Science, 2021. **5**: p. 213.
- [66]. Senez, V., V. Thomy, and R. Dufour, *Wetting on Heterogeneous Surfaces*, in *Nanotechnologies for Synthetic Super Non-Wetting Surfaces*. 2014. p. 13-26.
- [67]. Cassie, A.B.D. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1944. **40**(0): p. 546-551.
- [68]. Chierighin, A., et al., *Microbial Contamination of Medical Staff Clothing During Patient Care Activities: Performance of Decontamination of Domestic Versus Industrial Laundering Procedures*. Current microbiology, 2020. **77**(7): p. 1159-1166.
- [69]. Kozłowski, R. and I. Textile, *Handbook of natural fibres*. 2012, Woodhead Pub.: Oxford ;.
- [70]. Awais, M., et al., *Inclusion of recycled PPTA fibre in development of cut-resistant gloves*. The Journal of The Textile Institute, 2015. **106**(4): p. 354-358.
- [71]. Norouzi, M., Y. Zare, and P. Kiany, *Nanoparticles as Effective Flame Retardants for Natural and Synthetic Textile Polymers: Application, Mechanism, and Optimization*. Polymer Reviews, 2015. **55**(3): p. 531-560.
- [72]. Alebeid, O.K. and T. Zhao, *Simultaneous dyeing and functional finishing of cotton fabric using reactive dyes doped with TiO<sub>2</sub> nano-sol*. The Journal of the Textile Institute, 2016. **107**(5): p. 625-635.
- [73]. Kang, C.K., et al., *Antibacterial cotton fibers treated with silver nanoparticles and quaternary ammonium salts*. Carbohydr Polym, 2016. **151**: p. 1012-1018.
- [74]. Hu, L., et al., *Light-Induced Production of Reactive Oxygen Species by a Novel Water-Soluble Benzophenone Derivative Containing Quaternary Ammonium Groups and Its Assembly on the Protein Fiber Surface*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019. **11**(29): p. 26500-26506.
- [75]. de Azevedo, A.R.G., et al., *Natural Fibers as an Alternative to Synthetic Fibers in Reinforcement of Geopolymer Matrices: A Comparative Review*. Polymers, 2021. **13**(15): p. 2493.
- [76]. Stone, C., et al., *Natural or synthetic – how global trends in textile usage threaten freshwater environments*. Science of The Total Environment, 2020. **718**: p. 134689.



- [77]. Miraftab, M., 2 - *Technical fibres*, in *Handbook of Technical Textiles*, A.R. Horrocks and S.C. Anand, Editors. 2000, Woodhead Publishing. p. 24-41.
- [78]. Hutten, I.M., *CHAPTER 1 - Introduction to Nonwoven Filter Media*, in *Handbook of Nonwoven Filter Media*, I.M. Hutten, Editor. 2007, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 1-28.
- [79]. Tokiwa, Y., et al., *Biodegradability of Plastics*. International Journal of Molecular Sciences, 2009. **10**(9): p. 3722-3742.
- [80]. Sarkar, S., H. Diab, and J. Thompson, *Microplastic Pollution: Chemical Characterization and Impact on Wildlife*. Int J Environ Res Public Health, 2023. **20**(3).
- [81]. Raghavendran, V., E. Asare, and I. Roy, *Chapter Three - Bacterial cellulose: Biosynthesis, production, and applications*, in *Advances in Microbial Physiology*, R.K. Poole, Editor. 2020, Academic Press. p. 89-138.
- [82]. Wang, S., A. Lu, and L. Zhang, *Recent advances in regenerated cellulose materials*. Progress in Polymer Science, 2016. **53**: p. 169-206.
- [83]. Fröhlichová, M., et al., *Biomass as a source of energy in iron ore agglomerate production process*. Archives of metallurgy and materials, 2014. **59**(2): p. 815-820.
- [84]. Demircan, Ö., et al., *Effect of various knitting techniques on mechanical properties of biaxial weft-knitted thermoplastic composites*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2015. **28**(6): p. 896-910.
- [85]. Proto, M., S. Supino, and O. Malandrino, *Cotton: A flow cycle to exploit*. Industrial Crops and Products, 2000. **11**: p. 173-178.
- [86]. Vikman, M., et al., *Biodegradability and Compostability of Nanofibrillar Cellulose-Based Products*. Journal of Polymers and the Environment, 2015. **23**(2): p. 206-215.
- [87]. Jin, C., et al., *Cellulose-based material with amphiphobicity to inhibit bacterial adhesion by surface modification*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(25): p. 12562-12567.
- [88]. Miao, S., et al., *Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials*. Acta biomaterialia, 2014. **10**(4): p. 1692-704.
- [89]. Byrne, C., 1 - *Technical textiles market – an overview*, in *Handbook of Technical Textiles*, A.R. Horrocks and S.C. Anand, Editors. 2000, Woodhead Publishing. p. 1-23.
- [90]. Iyigundogdu, Z.U., et al., *Developing Novel Antimicrobial and Antiviral Textile Products*. Appl Biochem Biotechnol, 2017. **181**(3): p. 1155-1166.
- [91]. Han, Y., et al., *Composition, dispersion, and health risks of bioaerosols in wastewater treatment plants: A review*. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2020. **15**(3): p. 38.
- [92]. Flynn, K., *Overview of public health and urban agriculture: water, soil and crop contamination and emerging urban zoonoses*. Cities feeding people series; rept. 30, 1999.
- [93]. do Nascimento, E.R. and R.M. Franco, *Salmonella spp. detection in chicken meat and cross-contamination in an industrial kitchen*. 2014.
- [94]. Ronco, C., *Ebola Virus Disease and Blood Purification Techniques*. Blood Purification, 2015. **38**(3-4): p. 273-275.
- [95]. Judah, G., et al., *Dirty hands: bacteria of faecal origin on commuters' hands*. Epidemiology & Infection, 2010. **138**(3): p. 409-414.
- [96]. Tiwari, A., et al., *Survival of two avian respiratory viruses on porous and nonporous surfaces*. Avian Dis, 2006. **50**(2): p. 284-7.

- [97]. Dyer, C., et al., *Biocide Resistance and Transmission of Clostridium difficile Spores Spiked onto Clinical Surfaces from an American Health Care Facility*. Appl Environ Microbiol, 2019. **85**(17).
- [98]. Snigdha, M. Hiloidhari, and S. Bandyopadhyay, *Environmental footprints of disposable and reusable personal protective equipment – a product life cycle approach for body coveralls*. J Clean Prod, 2023. **394**: p. 136166.
- [99]. McQuerry, M., E. Easter, and A. Cao, *Disposable versus reusable medical gowns: A performance comparison*. Am J Infect Control, 2021. **49**(5): p. 563-570.
- [100]. Blakemore, E., *Why plague doctors wore those strange beaked masks*. National Geographic, 2020. **12**.
- [101]. Matuschek, C., et al., *The history and value of face masks*. European journal of medical research, 2020. **25**(1): p. 1-6.
- [102]. Glatter, K.A. and P. Finkelman, *History of the Plague: An Ancient Pandemic for the Age of COVID-19*. The American Journal of Medicine, 2021. **134**(2): p. 176-181.
- [103]. Lockwood, J.S., W.L. White, and F.D. Murphy, *The Use of Penicillin in Surgical Infections*. Ann Surg, 1944. **120**(3): p. 311-44.
- [104]. Munita, J.M. and C.A. Arias, *Mechanisms of Antibiotic Resistance*. Microbiol Spectr, 2016. **4**(2).
- [105]. Sánchez-López, E., et al., *Metal-Based Nanoparticles as Antimicrobial Agents: An Overview*. Nanomaterials (Basel), 2020. **10**(2).
- [106]. Blecher, K., A. Nasir, and A. Friedman, *The growing role of nanotechnology in combating infectious disease*. Virulence, 2011. **2**(5): p. 395-401.
- [107]. Hans, M., et al., *Physicochemical properties of copper important for its antibacterial activity and development of a unified model*. Biointerphases, 2016. **11**(1): p. 018902.
- [108]. Wang, L., C. Hu, and L. Shao, *The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future*. Int J Nanomedicine, 2017. **12**: p. 1227-1249.
- [109]. Sarkar, J., et al., *Antiviral potential of nanoparticles for the treatment of Coronavirus infections*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2022. **72**: p. 126977.
- [110]. Melnikau, D., et al., *Strong plasmon-exciton coupling in a hybrid system of gold nanostars and J-aggregates*. Nanoscale Research Letters, 2013. **8**(1): p. 134.
- [111]. Sun, J., et al., *Effect of the types of stabilizers and size distribution on catalytic activity of palladium nanoparticles in the carboxylative coupling reaction*. SN Applied Sciences, 2018. **1**(1): p. 137.
- [112]. Rajput, N., *Methods of preparation of nanoparticles-a review*. International Journal of Advances in Engineering & Technology, 2015. **7**(6): p. 1806.
- [113]. Xiang, D.-x., et al., *Inhibitory effects of silver nanoparticles on H1N1 influenza A virus in vitro*. Journal of Virological Methods, 2011. **178**(1): p. 137-142.
- [114]. Mertens, B.S., et al., *Efficacy and Mechanisms of Copper Ion-Catalyzed Inactivation of Human Norovirus*. ACS Infectious Diseases, 2022. **8**(4): p. 855-864.
- [115]. Huang, Z., et al., *Toxicological Effect of ZnO Nanoparticles Based on Bacteria*. Langmuir, 2008. **24**(8): p. 4140-4144.
- [116]. Huh, A.J. and Y.J. Kwon, *"Nanoantibiotics": A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era*. Journal of Controlled Release, 2011. **156**(2): p. 128-145.

- [117]. Li, Y., et al., *Surface-Coating-Dependent Dissolution, Aggregation, and Reactive Oxygen Species (ROS) Generation of Silver Nanoparticles under Different Irradiation Conditions*. Environmental Science & Technology, 2013. **47**(18): p. 10293-10301.
- [118]. Fujimori, Y., et al., *Novel antiviral characteristics of nanosized copper(I) iodide particles showing inactivation activity against 2009 pandemic H1N1 influenza virus*. Appl Environ Microbiol, 2012. **78**(4): p. 951-5.
- [119]. Purniawan, A., et al., *Synthesis and assessment of copper-based nanoparticles as a surface coating agent for antiviral properties against SARS-CoV-2*. Scientific Reports, 2022. **12**(1): p. 4835.
- [120]. Adams, L.K., D.Y. Lyon, and P.J.J. Alvarez, *Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions*. Water Research, 2006. **40**(19): p. 3527-3532.
- [121]. Ghaffari, H., et al., *Inhibition of H1N1 influenza virus infection by zinc oxide nanoparticles: another emerging application of nanomedicine*. Journal of Biomedical Science, 2019. **26**(1): p. 70.
- [122]. Jiao, Y., et al., *Quaternary ammonium-based biomedical materials: State-of-the-art, toxicological aspects and antimicrobial resistance*. Prog Polym Sci, 2017. **71**: p. 53-90.
- [123]. Jiao, Y., et al., *Quaternary ammonium-based biomedical materials: State-of-the-art, toxicological aspects and antimicrobial resistance*. Progress in Polymer Science, 2017. **71**: p. 53-90.
- [124]. Forman, M.E., et al., *Structure-Resistance Relationships: Interrogating Antiseptic Resistance in Bacteria with Multicationic Quaternary Ammonium Dyes*. ChemMedChem, 2016. **11**(9): p. 958-62.
- [125]. Tran, P.L., et al., *A study on the ability of quaternary ammonium groups attached to a polyurethane foam wound dressing to inhibit bacterial attachment and biofilm formation*. Wound repair and regeneration : official publication of the Wound Healing Society [and] the European Tissue Repair Society, 2015. **23**(1): p. 74-81.
- [126]. Haldar, J., et al., *Polymeric coatings that inactivate both influenza virus and pathogenic bacteria*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**(47): p. 17667-17671.
- [127]. Lobo, F.C.M., et al., *An Overview of the Antimicrobial Properties of Lignocellulosic Materials*. Molecules, 2021. **26**(6): p. 1749.
- [128]. Nabavi, S.F., et al., *Antibacterial Effects of Cinnamon: From Farm to Food, Cosmetic and Pharmaceutical Industries*. Nutrients, 2015. **7**(9): p. 7729-7748.
- [129]. Nägele, H., et al., *Lignin Matrix Composites from Natural Resources – ARBOFORM<sup>®</sup>, in Bio-Based Plastics*. 2013. p. 89-115.
- [130]. Singh, B. and R.A. Sharma, *Plant terpenes: defense responses, phylogenetic analysis, regulation and clinical applications*. 3 Biotech, 2015. **5**(2): p. 129-151.
- [131]. Devi, K.P., et al., *Eugenol (an essential oil of clove) acts as an antibacterial agent against Salmonella typhi by disrupting the cellular membrane*. Journal of Ethnopharmacology, 2010. **130**(1): p. 107-115.
- [132]. Yoo, C.-B., et al., *Eugenol isolated from the essential oil of Eugenia caryophyllata induces a reactive oxygen species-mediated apoptosis in HL-60 human promyelocytic leukemia cells*. Cancer Letters, 2005. **225**(1): p. 41-52.
- [133]. Hejda, F., P. Solar, and J. Kousal. *Surface free energy determination by contact angle measurements—a comparison of various approaches*. in WDS. 2010.

- [134]. Yang, J., et al., *A Personal Desktop Liquid-Metal Printer as a Pervasive Electronics Manufacturing Tool for Society in the Near Future*. Engineering, 2015. **1**(4): p. 506-512.
- [135]. Wenzel, R.N., *RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER*. Industrial & Engineering Chemistry, 1936. **28**(8): p. 988-994.
- [136]. Saubade, F., et al., *Principal Component Analysis to Determine the Surface Properties That Influence the Self-Cleaning Action of Hydrophobic Plant Leaves*. Langmuir, 2021. **37**(27): p. 8177-8189.
- [137]. Nguyen-Tri, P., et al., *Robust Superhydrophobic Cotton Fibers Prepared by Simple Dip-Coating Approach Using Chemical and Plasma-Etching Pretreatments*. ACS omega, 2019. **4**(4): p. 7829-7837.
- [138]. Xu, L., et al., *Superhydrophobic cotton fabrics prepared by one-step water-based sol-gel coating*. The Journal of The Textile Institute, 2012. **103**(3): p. 311-319.
- [139]. Daoud, W.A., J.H. Xin, and X. Tao, *Superhydrophobic Silica Nanocomposite Coating by a Low-Temperature Process*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(9): p. 1782-1784.
- [140]. Wegman, R.F. and J. Van Twisk, *1 - Introduction*, in *Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding (Second Edition)*, R.F. Wegman and J. Van Twisk, Editors. 2013, William Andrew Publishing. p. 1-8.
- [141]. Eslami, E., R. Jafari, and G. Momen, *A review of plasma-based superhydrophobic textiles: theoretical definitions, fabrication, and recent developments*. Journal of Coatings Technology and Research, 2021. **18**(6): p. 1635-1658.
- [142]. Zhou, F., et al., *Fabrication of robust and self-healing superhydrophobic PET fabrics based on profiled fiber structure*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021. **609**.
- [143]. Fernández-Blázquez, J.P., et al., *Superhydrophilic and superhydrophobic nanostructured surfaces via plasma treatment*. Journal of Colloid And Interface Science, 2011. **357**(1): p. 234-238.
- [144]. Wu, L., et al., *Mimic nature, beyond nature: facile synthesis of durable superhydrophobic textiles using organosilanes*. Journal of Materials Chemistry B, 2013. **1**(37): p. 4756-4763.
- [145]. Xue, C.-H., X. Bai, and S.-T. Jia, *Robust, Self-Healing Superhydrophobic Fabrics Prepared by One-Step Coating of PDMS and Octadecylamine*. Scientific Reports, 2016. **6**(1): p. 27262.
- [146]. Jin, Y., et al., *Superhydrophobic and superoleophilic polydimethylsiloxane-coated cotton for oil-water separation process: An evidence of the relationship between its loading capacity and oil absorption ability*. Journal of Hazardous Materials, 2015. **300**: p. 175-181.
- [147]. Venne, C., et al., *One-pot preparation of superhydrophobic polydimethylsiloxane-coated cotton via water/oil/water emulsion approach for enhanced resistance to chemical and bacterial adhesion*. Progress in Organic Coatings, 2023. **174**: p. 107249.

