

A. FLEURENTIN (Exp. judiciaire CNIDECA / CNEJC)

JUIN 2020

NEWSLETTER N°45 : METALLURGIE SANITAIRE
LE CUIVRE, SES ALLIAGES ET LA LUTTE MICROBIENNE
 1^{ère} partie : Le cuivre et ses alliages à travers le temps...

Le cuivre et ses alliages sont réputés pour leur bonne aptitude à la mise en forme, leur bonne coulabilité en fonderie, une relativement grande stabilité chimique et une excellente conductivité électrique et thermique. Il est donc normal de les retrouver dans la fabrication de pièces de monnaie, de conducteurs électriques, de systèmes caloporteurs, des instruments de musique (Ex : cloche en bronze sonore), sans oublier les nombreux objets décoratifs (souvent en laiton) et les boules de pétanque lyonnaise (en cupro-aluminium) [FLEU 2018].

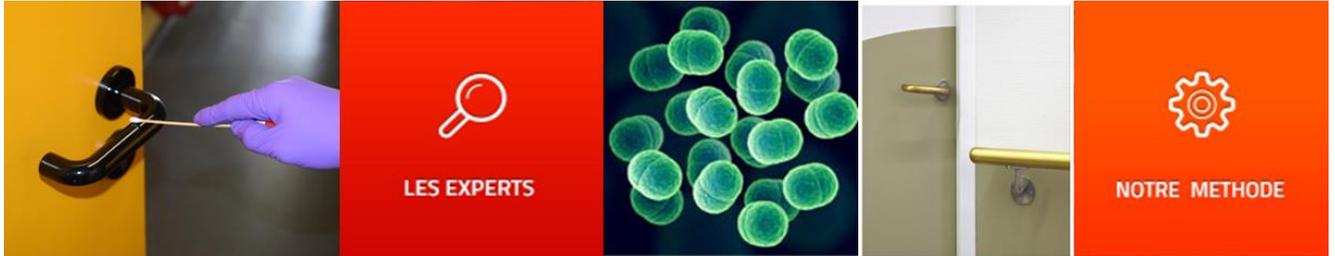
La période insolite de confinement associée à la pandémie (COVID 19) que nous vivons en France depuis le 17 mars, nous oblige à nous rappeler que le cuivre peut jouer un rôle barrière dans la propagation du virus. En effet, on l'utilise aussi comme fongicide, bactéricide, virucide, spermicide, algicides, herbicides et insecticides soit sous forme de sels (sulfates ou hydroxyde de cuivre) principalement dans le monde agricole, soit à l'état métallique. Ce métal a donc des vertus reconnues depuis des siècles qu'il serait fort dommageable d'occulter...

Afin d'éviter cet impair, nous vous proposons, dans un premier temps, de réaliser un bref rappel historique, de l'Antiquité à nos jours de l'intérêt du cuivre en médecine et en biologie. Nous poursuivrons, dans un second temps, en présentant quelques résultats d'études qui ont permis de mettre en évidence l'effet du cuivre sur les cellules et nous clôturerons par plusieurs exemples de notre vie courante où l'incorporation d'alliages cuivreux peut rendre de grands services à la population soumise à un risque sanitaire sans précédent, au même titre que pour lutter face aux cortèges d'infections associées aux soins dans les hôpitaux et les EHPAD.

I. Le cuivre au service de l'humanité depuis l'Antiquité...

Depuis 2008, le cuivre et ses alliages sont considérés par l'agence américaine l'EPA (Environmental Protection Agency) comme un biocide, produit capable de détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, par une action chimique ou biologique. Le cuivre est donc le seul élément métallique reconnu capable de réduire la prolifération de germes, bactéries, virus, champignons, potentiellement responsables d'infections.

Bien que l'homme découvre l'alliage cuivre – étain pendant l'Age de Bronze (3500 an avant JC), les propriétés bienfaitrices du cuivre pour la santé sont connues depuis l'Antiquité et ce sont les égyptiens qui l'utiliseront au niveau médical. Les papyrus d'Edwin Smith et d'Eber qui correspondent aux plus vieux traités de médecine de notre civilisation en sont la preuve. Ils décrivent des techniques de désinfection de plaies au niveau de la poitrine et des systèmes de stérilisation de l'eau à l'aide de cuivre. A cette époque, les égyptiens ont compris que certains matériaux métalliques dont le cuivre (Ag, Hg, Zn, Au, ...) pouvaient être utilisés pour leur propriété anti-infectieuse.



A. FLEURENTIN (Exp. judiciaire CNIDECA / CNEJC)

JUN 2020

Plus contemporain, il a pu être observé que les orfèvres du cuivre, concentrés principalement dans le quartier Saint Antoine à Paris, ont été relativement épargnés par les vagues de choléra qui ont balayé l'Europe pendant toute la 1^{ère} moitié du XIX^{ème} siècle. [DOLL 1985]

En 1880, un chimiste et un botaniste bordelais, Ulysse Gayon et Alexis Millardet eurent l'idée d'utiliser du sulfate de cuivre neutralisé à la chaux afin de protéger les vignes de la région de Bordeaux contre le mildiou : la bouillie bordelaise était née. Celle-ci servira également pour lutter contre la tavelure du pommier ou le mildiou de la pomme de terre. Ce produit fait actuellement parti des quelques substances actives homologuées AB (Agriculture Biologique) utilisées comme pesticides.

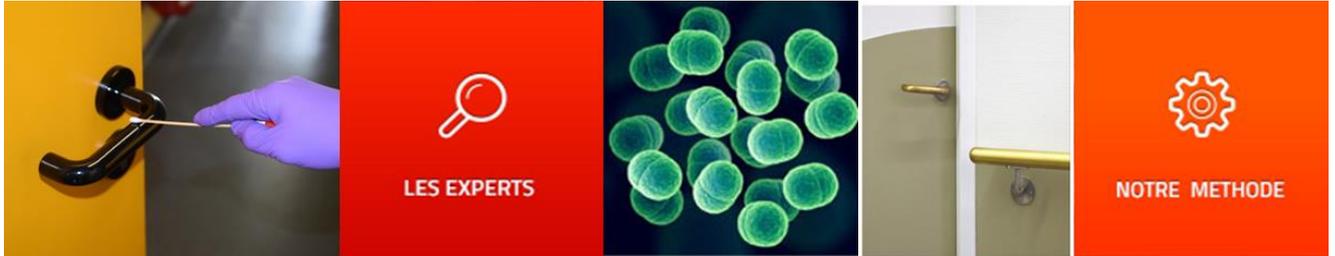
En 1939, le médecin allemand, Werner Hangarter, a remarqué que les travailleurs des mines de cuivre de Finlande souffraient beaucoup moins d'arthrite tant qu'ils étaient en exercice, par rapport à l'ensemble de la population, assez sujet aux rhumatismes. Ce constat fut à l'origine d'essais cliniques à base de chlorure de cuivre et de salicylate de sodium pour soigner des patients atteints de rhumatisme articulaire aigu, la polyarthrite rhumatoïde ainsi que les sciatiques. Certains grands joueurs de golf, dont le regretté Severiano Ballesteros, ont utilisé des bracelets en cuivre (Cf. Figure 1) pour leurs vertus anti-rhumastismale et anti-inflammatoire afin d'éviter, entre autre, les fameuses épicondylites (inflammation du tendon du coude).



Figure 1 : Bracelet thérapeutique en cuivre.

Cependant, avec le développement révolutionnaire dans les années 50, des antibiotiques pour les traitements modernes des maladies pathogènes, nous avons progressivement abandonné les vertus biocides du cuivre qui nous avait bien rendu service depuis l'Antiquité. Mais comme toute technique révolutionnaire, utilisée à tort et à travers mais surtout de façon intensive à l'image du miracle qu'elle représentait à nos yeux, celle-ci commence à entrevoir ses limites face à la résistance de plus en plus grandes de certains micro-organismes en perpétuelle mutation afin de s'adapter à l'environnement dans lequel elles évoluent. Cette situation est d'autant plus préoccupante dans les hôpitaux et EHPAD avec ces agents pathogènes multi-résistants à l'origine des maladies nosocomiales.

Face à ce constat et depuis la reconnaissance du cuivre et ses alliages par l'EPA (Environmental Protection Agency), en tant que biocide, l'utilisation du cuivre retrouve une place de plus en plus importante dans la lutte contre la propagation des infections dans notre quotidien.



A. FLEURENTIN (Exp. judiciaire CNIDECA / CNEJC)

JUN 2020

II. Choix et efficacité des alliages cuivreux

Comme nous l'avons rappelé dans la première partie, l'unique métal enregistré par l'agence américaine EPA, c'est le cuivre et ses nombreux alliages dérivés.

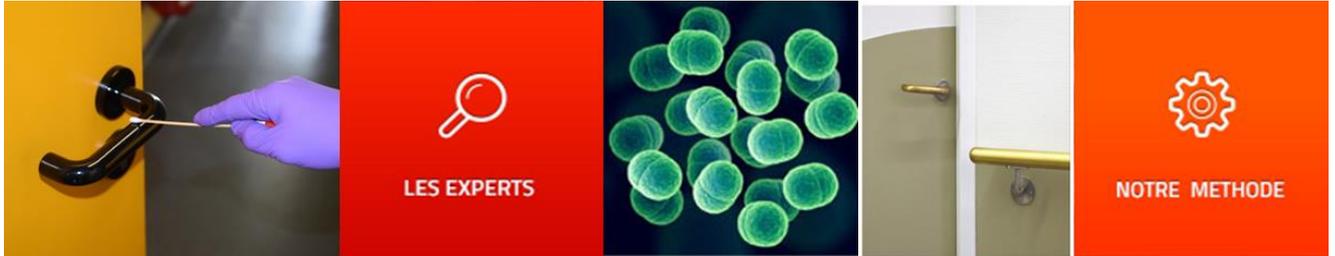
La procédure de validation des nuances va être réalisée par le biais de plusieurs tests : le pouvoir désinfectant, l'activité auto-désinfectante résiduelles et la force de nuisance en fonction de l'alliages du temps face à 6 bactéries (staphylococcus aureus, enterobacter aerogene, escherichia coli, pseudomonas aeruginosa, ...).

A date, plus de 500 alliages cuivreux ont été qualifiés par l'EPA comme matériaux antibactériens (Cf. la liste sur le site : <https://copperalloystewardship.com/antimicrobial-copper-range>). On y trouve des laitons (Cu-Zn), des bronzes (Cu-Sn), des cupro-nickels (Cu-Ni), des maillechorts (Cu-Zn-Ni). Pour le moment, le point commun pour l'ensemble des alliages validés, se situe au niveau du pourcentage de cuivre qui doit être supérieur à 58%. Cependant, plus la teneur en cuivre est élevée, meilleure est l'action biocide. Par conséquent, pour des outils utilisés dans des environnements sensibles dans le corps humain (ex : muqueuse de l'utérus), les outils utilisés sont en cuivre pur à plus de 99%.

a) Approche mécano-chimique

Pour les dispositifs à risques plus limités, on choisit la composition de l'alliage cuivreux en fonction des conditions d'utilisation (efforts, environnement, ...) et des moyens de fabrication envisagés. On s'intéressera donc :

- Aux propriétés physiques (principalement la conductivité électrique et thermique)
 - ⇒ Idée générale : moins il y a d'éléments d'addition, meilleure est la conductivité.
- Aux propriétés mécaniques (résistance mécanique, limite d'élasticité, allongement, ...).
- Aux propriétés tribologiques associées au frottement (usure adhésive, grippage, abrasion)
 - ⇒ Idée générale pour le grippage : le choix va s'orienter globalement vers des bronzes spéciaux.
 - ⇒ Idée générale pour la tenue à l'abrasion : on se concentrera sur les alliages à fortes duretés (par écrouissage ou par traitement thermique pour les cupro-bérylliums).
- A la tenue à la corrosion en milieu corrosif
 - ⇒ Idée générale : le choix se portera généralement sur des alliages contenant de l'aluminium ou du nickel.
- A l'aspect décoratif, les alliages cuivreux (laitons, maillechorts) sont très utilisés en bijouterie, orfèvrerie et lunetterie
 - ⇒ Idée générale sur les coloris : le cuivre est rouge orangé, les laitons sont jaune, les cupro-nickels sont blanc argenté identique au centre d'une pièce de 1€, les maillechorts sont



A. FLEURENTIN (Exp. judiciaire CNIDECA / CNEJC)

JUN 2020

jaune à l'image de la couronne d'une pièce de 1€. Pour information, les pièces de 10, 20 et 50 centimes d'euro sont en cupro-aluminium avec du zinc et de l'étain. (Cf. figure 2)



Figure 2 : Pièces de monnaie européennes.

- Aux techniques de fabrication (usinabilité, coulabilité pour la fonderie, mise en forme à froid)
 - ⇒ Idée générale pour l'usinage : on trouvera très souvent du plomb dans les alliages.
 - ⇒ Idée générale pour la coulabilité : on s'orientera vers les bronzes (œuvres d'art), voir des cupro-aluminiums (la boule de pétanque lyonnaise) ou les cupro-nickels (échangeurs et pompes)
 - ⇒ Idée générale pour la mise en forme : plus on va déformer la matière et plus la plasticité de celle-ci sera réduite, il faut donc utiliser des alliages avec un large domaine plastique.

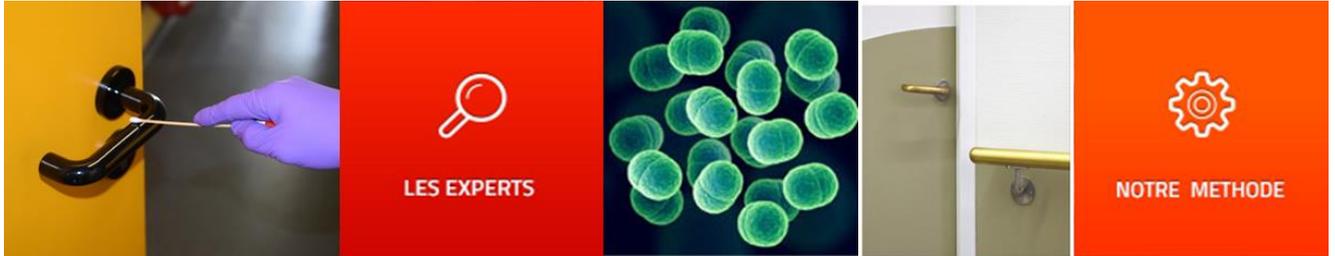
La réactivité de surface des objets en cuivre va également jouer un rôle prépondérant comme dans toutes interactions physico-chimiques de surface. Par conséquent, il est fortement déconseillé :

- De recouvrir le cuivre par des cires, laques, vernis ou tout autre revêtement,
- De ne pas effectuer un polissage trop prononcé qui réduit fortement la rugosité de l'objet et donc sa surface apparente capable de régir avec le milieu.

Compte tenu du coût à l'achat du cuivre et du degré de convoitise qu'il inspire, rien n'interdit également, de travailler à partir de revêtement : type cuivrage électrolytique ou des peintures composites associant des polymères et un alliage à 92% de cuivre (associé à du phosphore [CLIC 2020]), appliqué sur une épaisseur de quelques centaines de micro. Son application permet de diviser en moyenne par 3000 le nombre de bactéries en une heure, à l'image de ce qui est développé par la société MetalSkin medical à Neuilly sur Seine (<https://metalskin.eu/>).

Les limites de ces orientations techniques reposent sur le fait qu'une fois le revêtement ou le dépôt sont endommagés, l'objet a perdu localement son effet biocide et le métal sous-jacent mis à nu peut devenir un site de prolifération bactérienne, sans oublier les risques de corrosion galvanique en fonction du substrat.

Nous aborderons dans la seconde partie, l'approche biologique des alliages cuivreux et nous comparerons ces alliages avec d'autres matériaux comme l'argent ou les aciers inoxydables. La 3^{ème} partie nous permettra de conclure cette thématique en présentant quelques exemples d'applications d'objets en cuivre utilisés dans la lutte face aux bactéries, virus ou champignons.



A. FLEURENTIN (Exp. judiciaire CNIDECA / CNEJC)

JUIN 2020

Remerciements : Nous tenons à remercier les entreprises Stérial® et MetalSkyn® pour les informations communiquées. Il est également important de souligner que les thèses de Mmes Lé et Talantikit ainsi que celles de M. Masson et Colin nous ont permis de compléter nos connaissances en ce qui concerne la biologie cellulaire et les interactions des micro-organismes avec les matériaux métalliques.

Nota : « La 1ere publication de cet article est prévue dans la Revue Experts – N°150 de juin 2020 ».

Références bibliographiques

- [DOLL 1985] HHA. Dollwet, JRJ. Sorenson, "Historic uses of copper compounds in medicine", Traces elements in Medicine, 2nd edition, the Humana Press inc., 77, 1541-1547.
- [FLEU 2018] A. Fleurentin, "Métallurgie de la boule lyonnaise : des cuivreux aux procédés de fonderie », Traitements et Matériaux N°452, mai-juin 2018.