

# La chimie à l'assaut des biosalissures

Françoise Quiniou et Chantal Compère

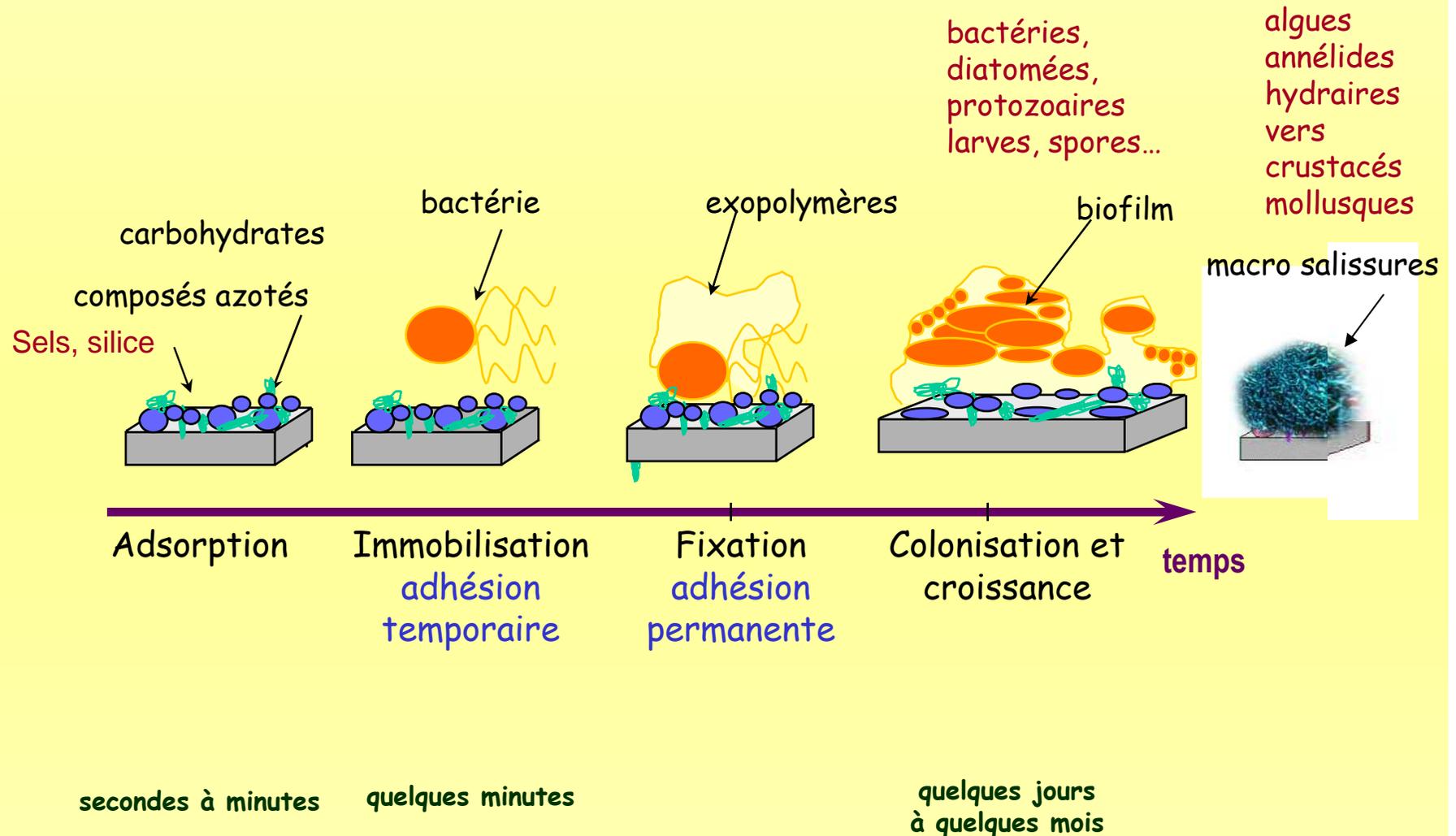
# Les biosalissures

**Salissures** = souillure, tache

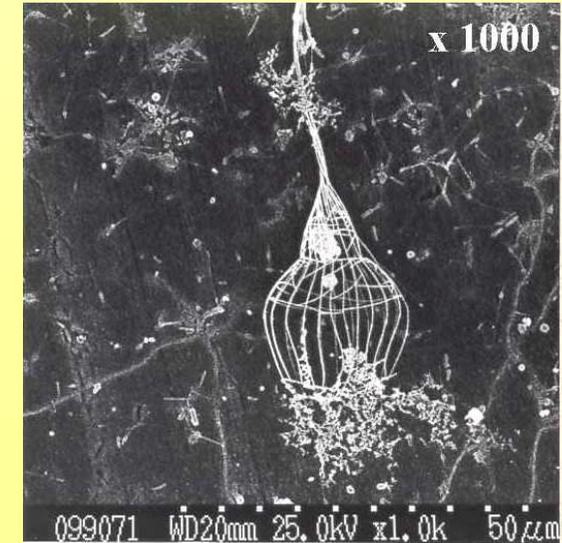
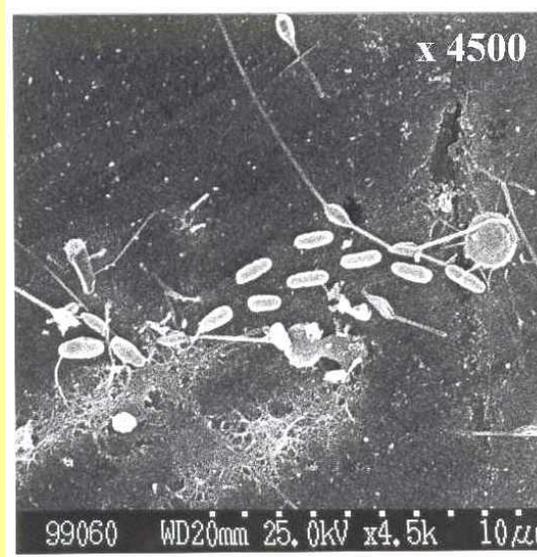
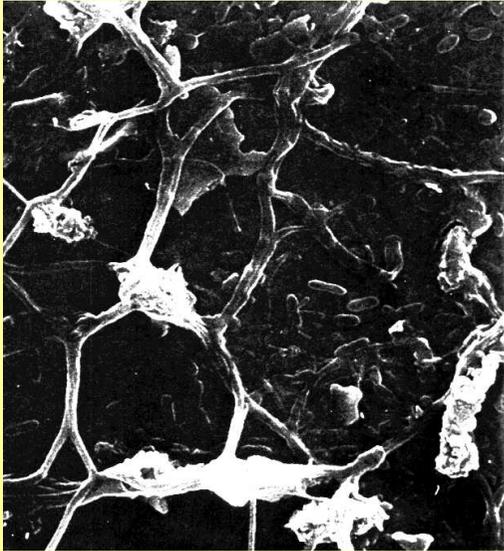
éléments (vivants ou non) adhérant à une surface comme celle de la coque d'un navire.

**biosalissures** = salissures d'origine vivante.

# Étapes d'installation des biosalissures



## Hétérogénéité spatiale - complexité



Biofilm sur surfaces d'acier inoxydable après 1 mois d'immersion en eau de mer naturelle à Brest. (Le Bozec, 2002)

**BIOFILM =**

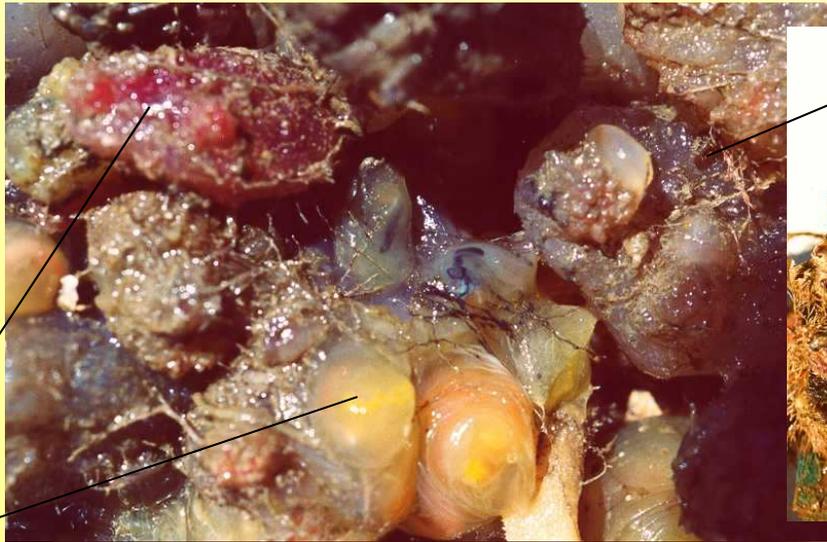
**Bactéries**  $4 \cdot 10^6 / \text{cm}^2$

**Micro-algues**  $8 \cdot 10^5 / \text{cm}^2$

**Exopolymères**

**Matière particulaire - débris**

ascidies



bryozoaires



balanes

gastéropode

moûle



7 mois d'immersion en  
rade de Brest



Balanes, moules et algues



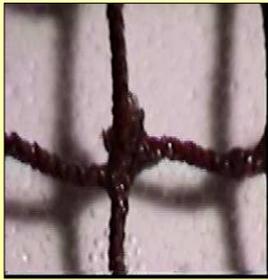
A. Périchaud 2005

Balanes et vers calcaires (spirorbes)



Anonyme





Hydraire

Bryozoaire

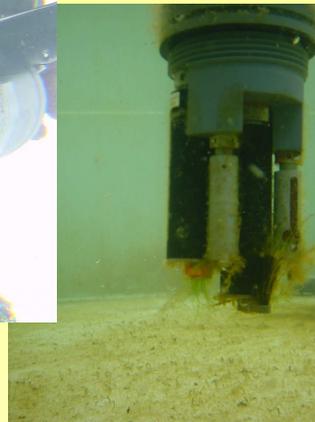
Centre de production salmonicole appartenant à la compagnie Salmones Multiexport Ltda - images fournies par A. Clément - Plancton Andino



Parcs ostréicoles en baie des Veys

# Impact des biosalissures

- Augmentation poids des navires = réduction vitesse bateau
- Augmentation forces de frottement
- Surconsommation en carburant due à l'augmentation des forces de frottement
- Augmentation des coûts de maintenance par la mise en place de procédures de nettoyage
- Diminution des échanges thermiques
- Perte de propriétés optiques
- Blocage de fonctions mécaniques
- Augmentation du risque de corrosion des alliages métalliques et de biodétérioration des matériaux
- Déviation des mesures réalisées à l'aide de capteurs océanographiques
- Introduction d'espèces exotiques et invasives (*Crepidula fornicata*, *Ficopomatus enigmatus*, ...)



Images fournies par L. Delauney



Crépidules (Ifremer)

## Influence de la localisation géographique



Océan Atlantique



Détroit de Bosphore



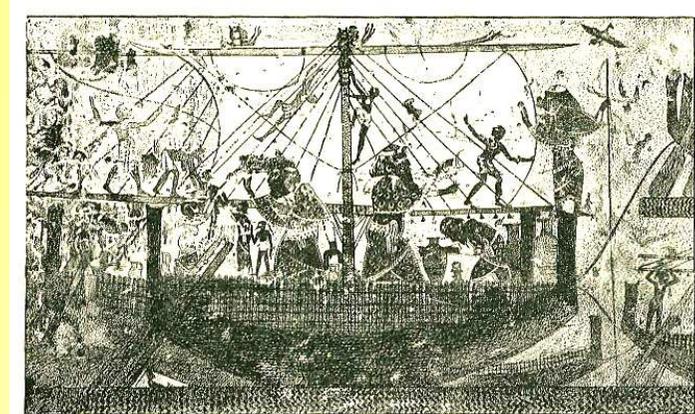
Mer Baltique

Après 6 semaines d'exposition entre mai et juillet 2002  
projet EU-MISPEC

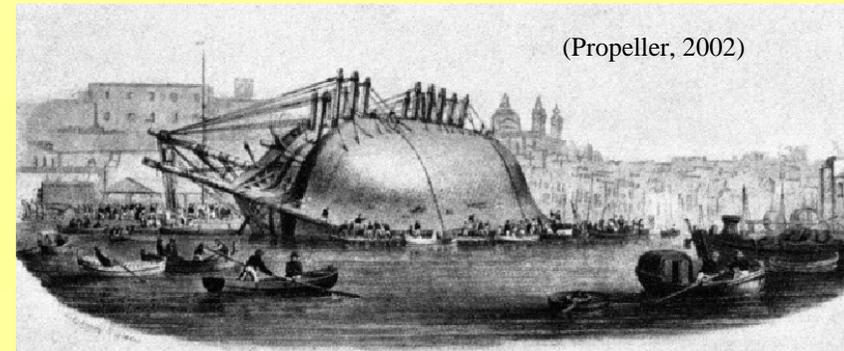
# **Les méthodes de lutte**

# Historique

- *Phéniciens et carthaginois : clous de cuivre, plomb ; les grecs : goudron, cire, plomb*
- *- 412 J.C. : les premiers revêtements à base d'arsenic + sulfure + huile de chine*
- *poix, goudron*



PHOENICIAN BOATS LANDING AT THEBES.<sup>1</sup>



(Propeller, 2002)



10a — LE GROISIC  
Chauffage et Carenage  
d'un Brick Goelette

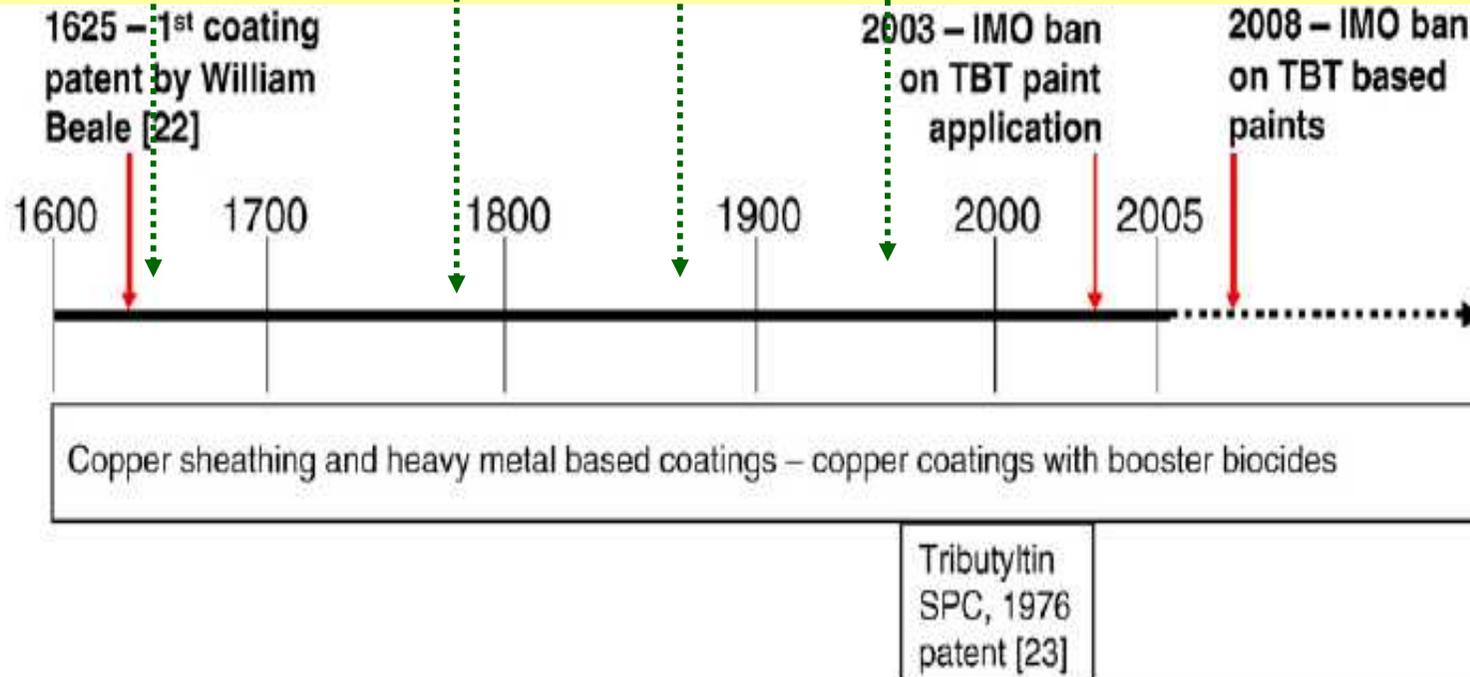
(Ar Vag, 1979)

1670 Ph Howard & F  
Watson : goudron,  
résine et cire

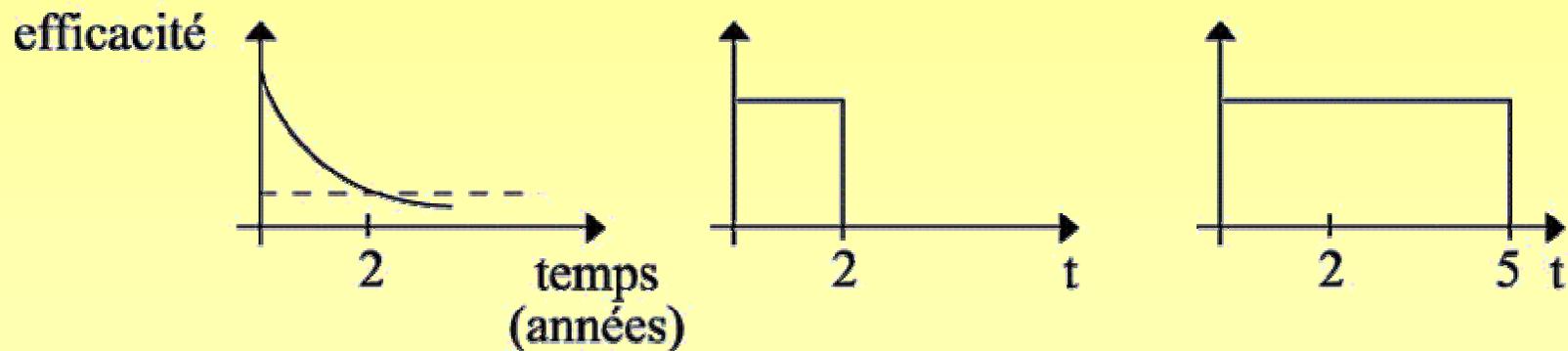
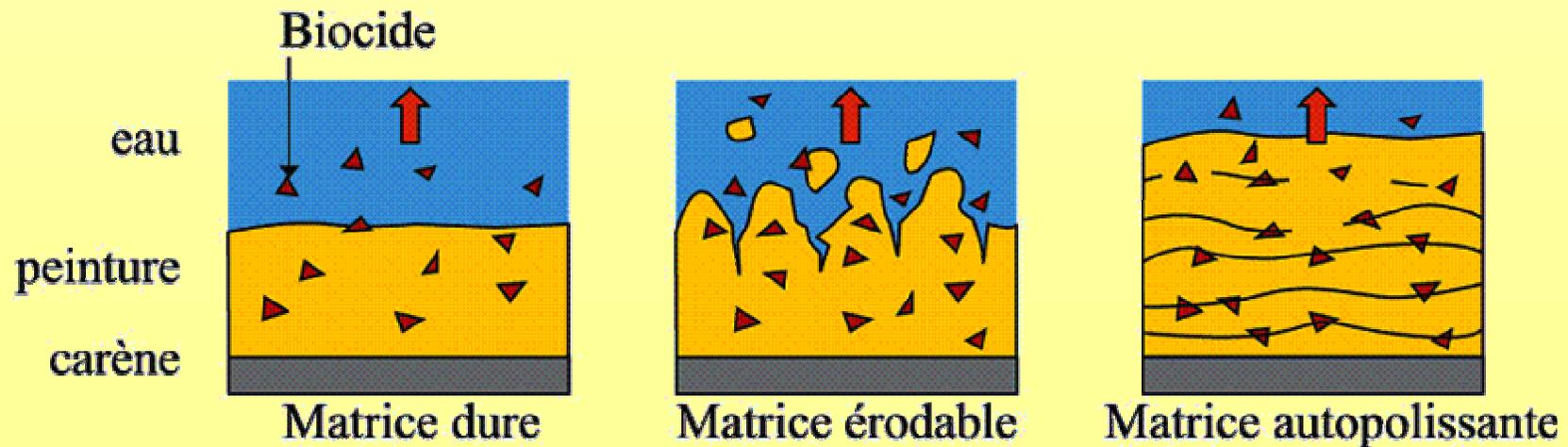
1791 W Murdock  
patent : vernis  
+sulfate de F +  
Zn + As

1870  
> 300 brevets

1960  
organo étain



# Les 3 types de peintures avec biocides antisalissure



# Les effets du TBT

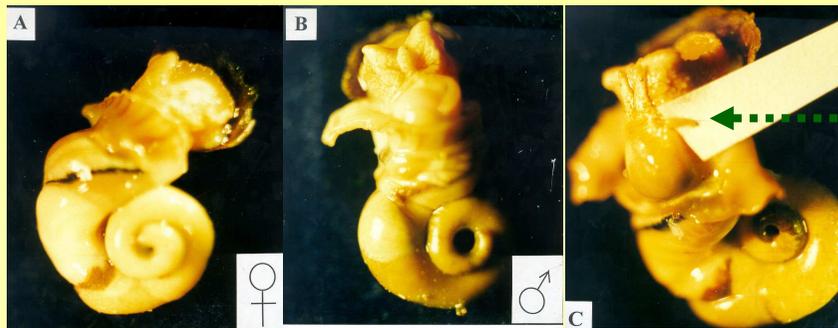
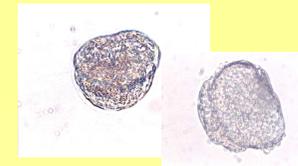
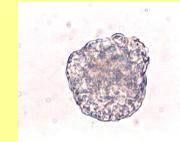


His, 2002

Chambrage d'une huître adulte de 3 ans en 1979

Huître de 5 ans (1983) : chambrage et reprise d'une croissance normale après l'interdiction d'emploi du TBT en 1982.

- pas de fécondation si  $100 \mu\text{g TBT} \cdot \text{L}^{-1}$
- pas de trocophore si  $> 10 \mu\text{g TBT} \cdot \text{L}^{-1}$
- anomalie du développement embryon-larvaire si  $> 2 \mu\text{g TBT} \cdot \text{L}^{-1}$
- perturbation de la croissance larvaire si  $> 20 \text{ ng TBT} \cdot \text{L}^{-1}$



Développement d'un pénis chez les femelles si  $\text{TBT} > 1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$

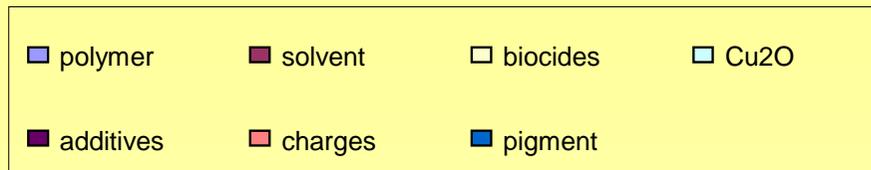
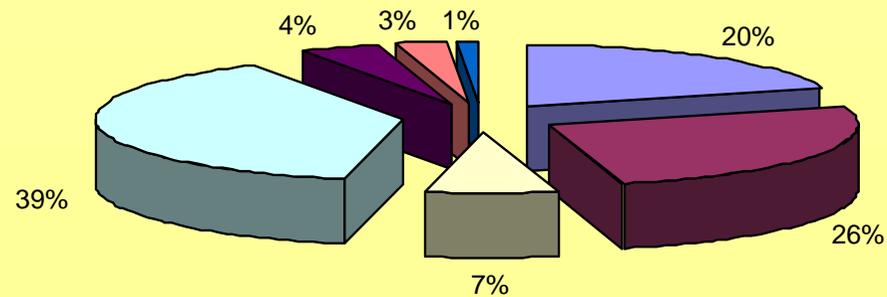
"imposex" chez *Ocenebra erinacea*

# Les conséquences

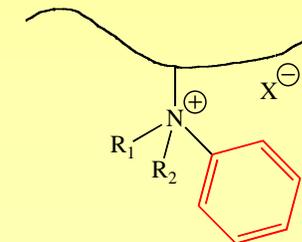
## la réglementation sur les peintures à base de TBT

- 1981 décret puis arrêté 19 Janvier 1982 en France, pour les bateaux < 25 m
- suivi plus ou moins rapidement par les autres pays
- 1er janvier 2003 : fin d'utilisation de peintures avec TBT (recommandation de l'IMO)
- 1er janvier 2008 : élimination de tous les revêtements contenant du TBT  
(IMO & marine environmental protection committee, Directives 76/769/EC - 99/51/EC)

# Développement de peintures avec biocides



d'après K. Rehel, UBS, 2006



AQ de A. Périchaud : **bactéricides**

## Quantités de substances actives pures dans les peintures antisalissures vendues en France en 1998

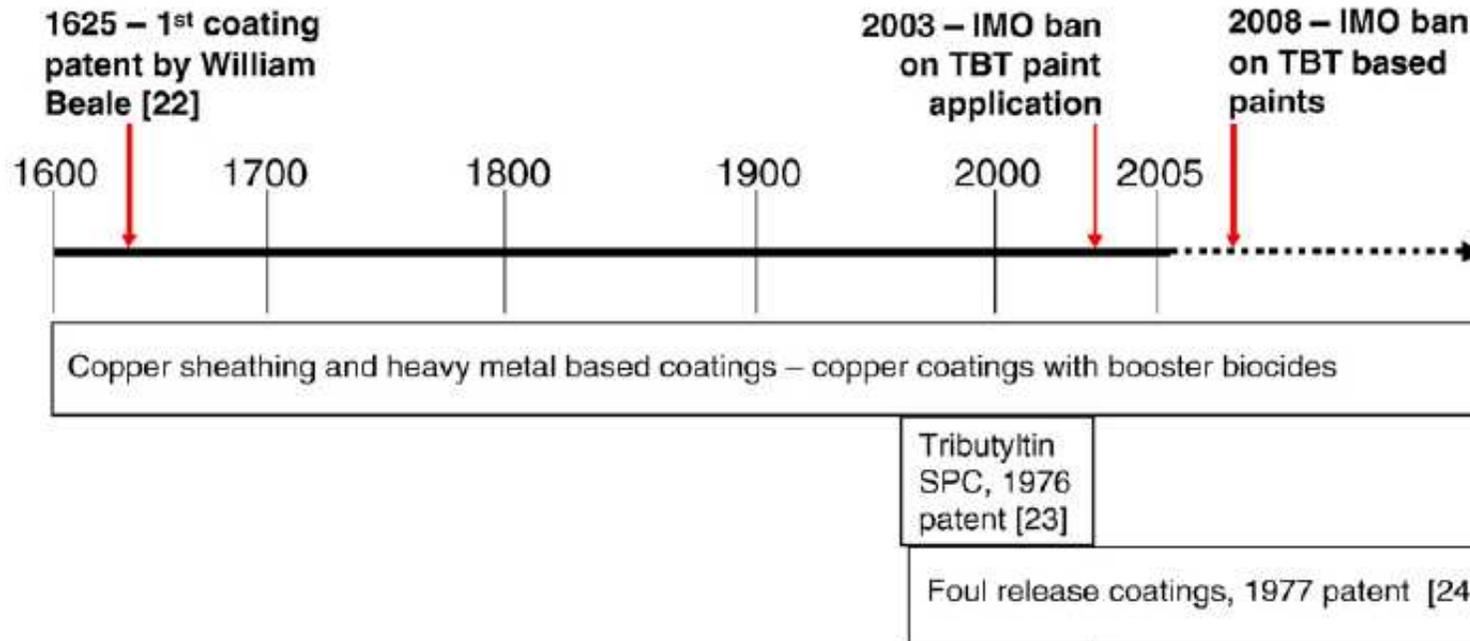
(rapport "Assessment of antifouling agents in coastal environments ACE" -février 2000)

substances active	% employés dans les peintures	Quantités de biocides vendu en France (kg/an)	Biocides vendus (% de la quantité total)
<b>Copper oxide</b>	50	99,200	79
<b>Copper thiocyanate</b>	25	9,600	8
Diuron <small>herbicide</small>	5	6,398	5
Zinc pyrithione <small>Algaecide, fungicide,bactericide</small>	10	4,248	3
Chlorothalonil <small>fungicide</small>	5	3,600	3
Dichlofluanid <small>fungicide</small>	5	1,350	1
Irgarol 1051 <small>herbicide</small>	5	891	1
<b>TOTAL</b>	---	<b>125,287</b>	<b>100</b>

190 000 litres de peintures vendues en 1998

Alternative non acceptable pour l'environnement

# Orientations des 30 dernières années

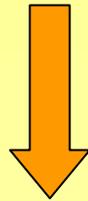


**Silicones**  
**Fluoropolymères**  
**peintures à base de polymères**

# Deux stratégies

Revêtements avec  
substance active  
biocide

Peintures  
ultra lissantes  
anti adhérentes



**Destruction**

Pas de biocide

La faible énergie de surface  
prévient l'adhésion

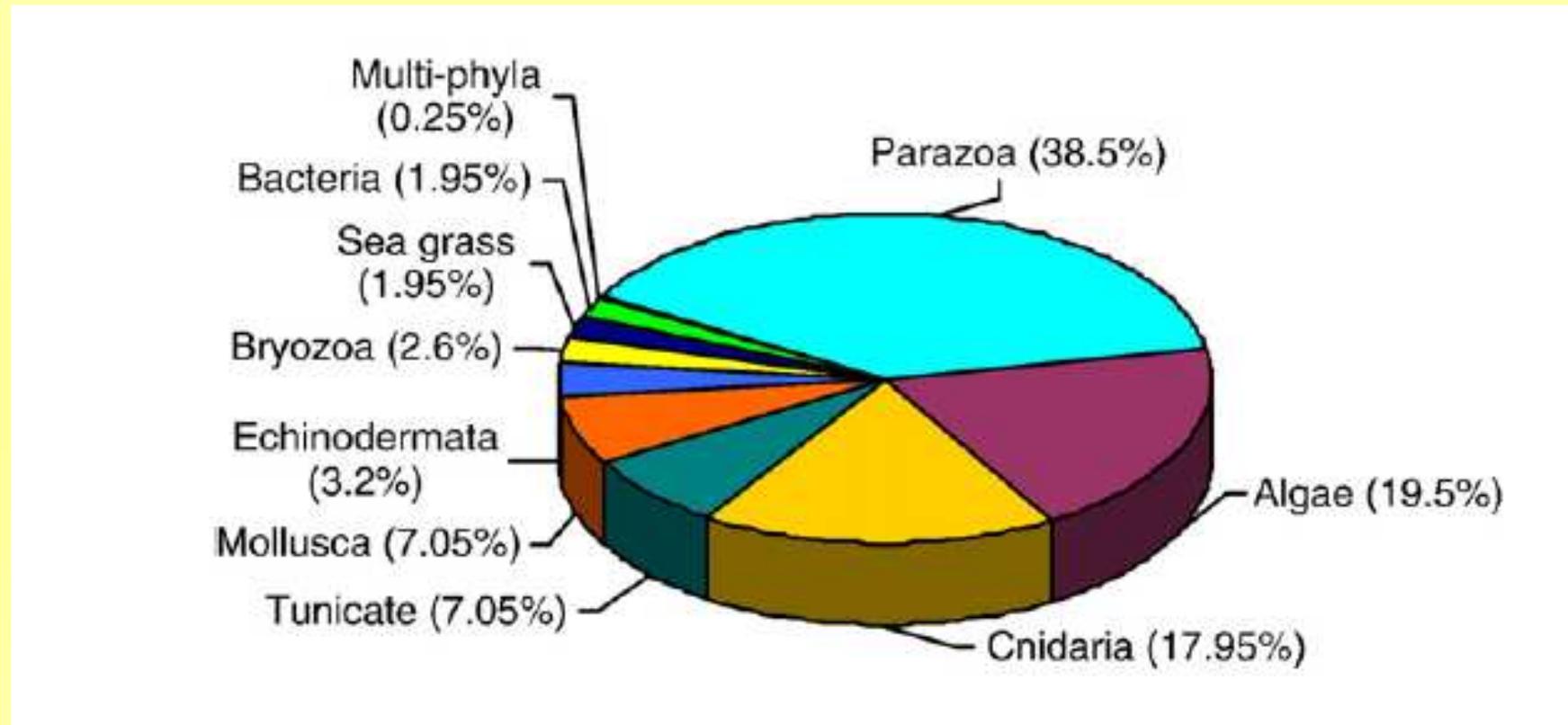
Le décrochement des  
organismes est fonction de la  
vitesse du bateau

# Inconvénients

Peintures  
ultra lissantes  
anti adhérentes

- Coût
- Incompatibilité avec les peintures existantes (silicone)
- Faibles propriétés mécaniques, le décrochement des organismes est fonction de la vitesse du bateau
- Difficultés de maintenance et de réparation

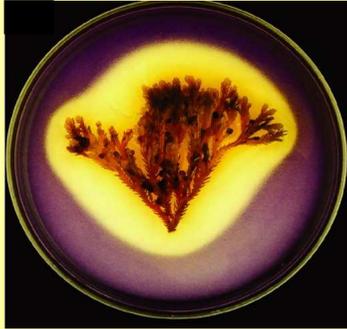
# Les biocides naturels extraits naturels à activité antisalissure



Distribution de 160 espèces marines  
à partir desquelles des produits naturels ont été extraits

(Chambers et al. 2006)

# Biocides naturels



## furanones halogénées

issues de l'algue rouge *Delisea pulchra* : empêchent la communication entre bactéries..

**Oligosaccharides** : grandes algues brunes (B, Cloarec et al.)

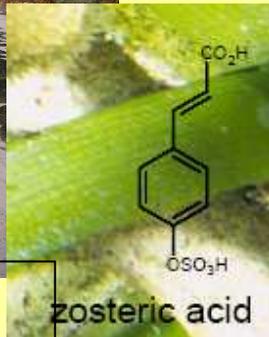
## enzymes

Protéases  
glucosidases...

empêchent l'adhésion bactérienne (projet Biolocus)



TAMSSAT, 19/12/2004



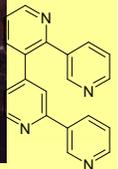
**A. zoostérique a.**  
phénolique sulfatée  
extraite de *Zostera noltii* et *Zostera marina* (50-450 ppm g/gdw)

antifongicide..

(M. Grignon-Dubois 2006)

**Némertéline et analogues** isolées de vers marins (A. Robic et al., 2005)

anticholinergiques :  
empêchent la fixation des crustacés

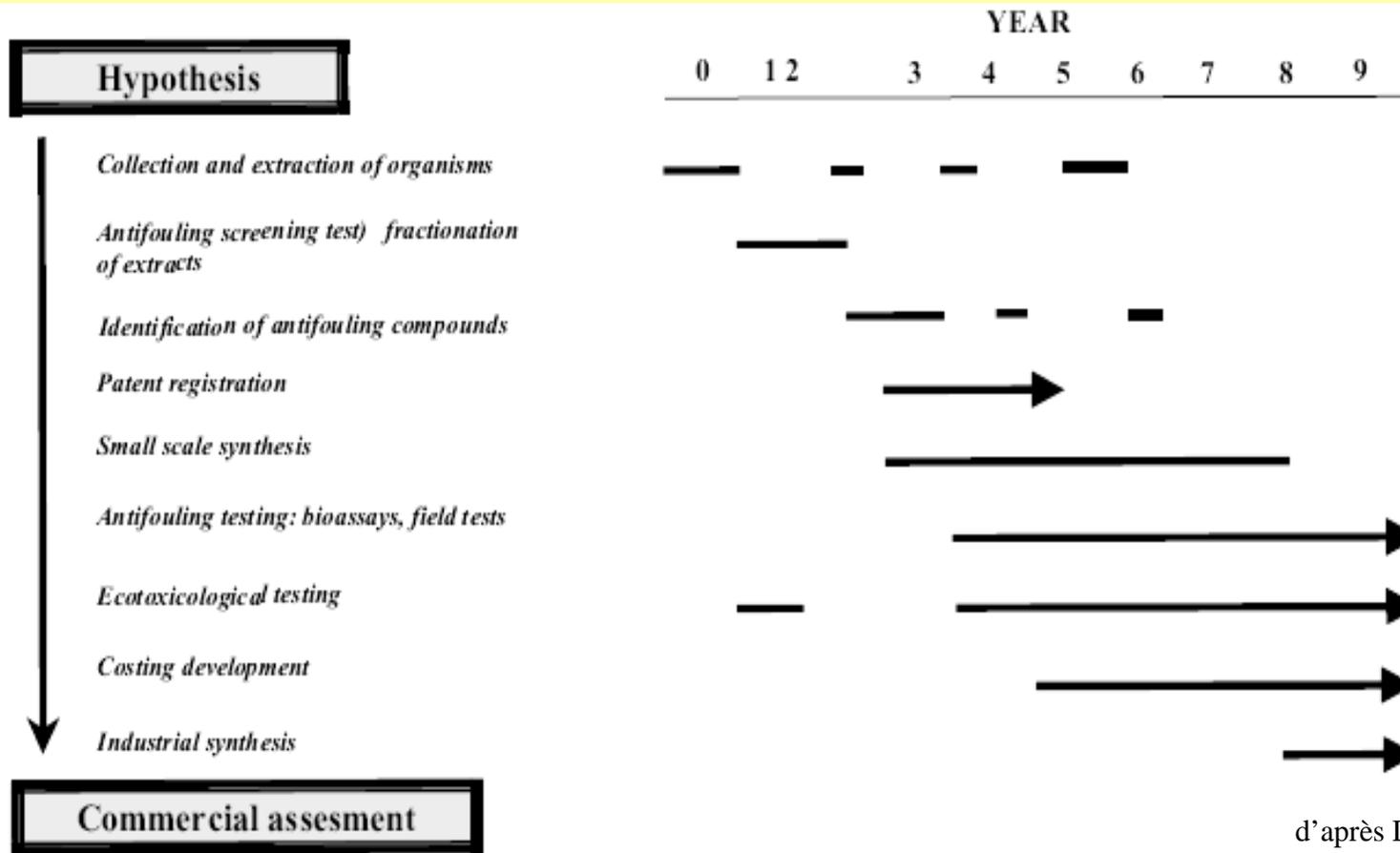


**Peptides** isolés :  
d'éponges,  
d'échinodermes  
(projet Camellia)

de poissons  
(K. Rehel., 2006)

antibactériens,  
antifongiques...





d'après D. M. Yebra, 2004

- un composé antisalissures naturel à large spectre est difficile à isoler d'un organisme
- la conservation des propriétés antisalissures, après incorporation dans le polymère, n'est pas automatique

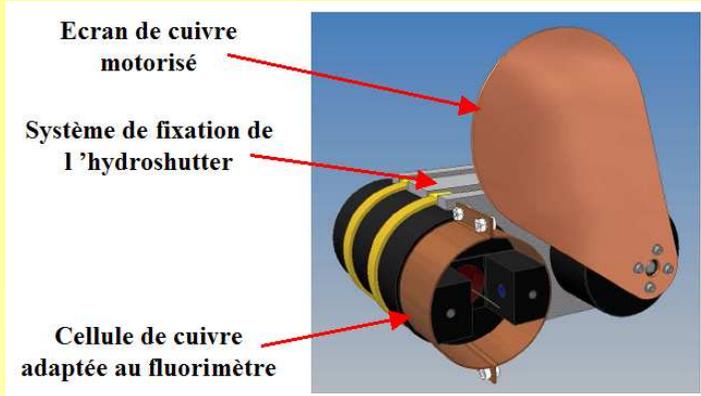
# Nouvelles approches

- Utilisation de techniques de micro-encapsulation pour contrôler le relargage des «produits naturels»
- Micro-topographies ou micro-architectures de surface
  - *Advanced Nanostructured Surfaces for the Control of Biofouling (AMBIO)*: développement de revêtements antisalissures fonctionnant par leurs propriétés physico-chimique à l'échelle des nanoparticules, sans biocide
- Immobilisation du polyéthylène glycol pour limiter l'adsorption protéines
- Co-polymères multifonctionels avec ou sans biocides

# Techniques particulières pour capteurs

Les systèmes purement mécaniques  
type essuies glaces, racleurs

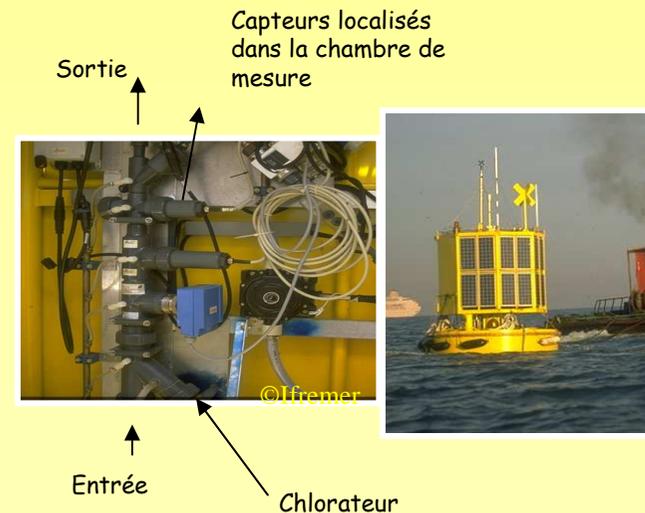
les systèmes de génération de biocide  
" non contrôlée " type corrosion du  
cuivre (photo Ifremer)



les systèmes de génération de biocide  
" contrôlée " type électrochloration :  
fluorimètre Trios par chloration localisée



chloration globalisée de la chambre de  
mesure - Mesures Automatisées en Réseau  
pour l'Environnement Littoral - MAREL -



# Conclusions

# Les contraintes d'un revêtement idéal

Propriétés antisalissures

Peu hydrosoluble

Longue durée de vie

Peu couteux

Compatible avec les sous-couches

Non toxique pour les mammifères

Respectueux de l'environnement : non toxique, ni bioaccumulable, ni persistant

Produits de dégradation non dangereux

*Adapté au type de bateau ou matériel immergé  
et à la situation géographique*

La recherche doit continuer :

physico-chimie, efficacité, s.a., formulations,  
évaluation des risques espèces non cibles - **écotoxicologie**

# Combinaison d'actions

## Inhibition d'adhésion

réduire les liaisons entre les organismes et la peinture

(nanostructures, surfaces synthétiques microtexturées, surfaces avec des propriétés antisalissures)

**Induire des modifications :**  
**de densité des microorganismes, de structure des communautés, réduire la croissance des espèces fixées**

emploi : de bloqueurs de communication entre bactéries, de produits naturels

## Faciliter l'élimination du complexe revêtement/biosalissures

nouveau concept de peintures auto-polissantes, érodables (biodegradabilité...)

# Les nouvelles réglementations

- **Mise en place de REACH** : > 1T/an  
(Registration, Evaluation, Authorisation, CHemicals)
- **La directive Biocides (98/8/CE)**  
inscription à l'annexe I pour un usage précis = type de produits, toxicité et écotoxicité de la substance active, efficacité du produit mis sur le marché, dossiers...

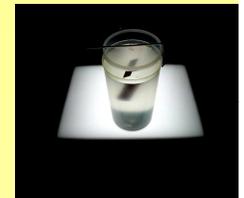
Consortium des industriels NSTF en faveur de l'emploi du cuivre (CAEP)

# Etudes en cours

- Évaluation de l'efficacité des molécules :  
suivi de la fixation de bactéries pionnières *in vitro*
- Évaluation de l'efficacité des formulations :  
tenue des peintures en mer, érosion, inhibition du biofilm *in situ*, suivi de « coupons » en mer (différents sites), patch sur bateaux
- Évaluation de l'écotoxicité sur les niveaux de la chaîne trophique du TGD (évaluation des risques environnementaux) :  
des substances actives, des peintures et de leurs éluvats ; exposition d'huîtres en cages
- Élaboration de protocoles d'évaluation de l'efficacité et d'écotoxicité des s.a. & F



Bactérie  
Phytoplancton  
Crustacé  
Mollusque  
Echinoderme  
Poisson



# Solutions écologiques



Gratter la coque régulièrement,  
à terre ou sous l'eau

Rincer à l'eau douce

Utiliser son bateau plus souvent  
ou ne pas le laisser à l'eau...

***Josianne Duboulon***

*Magasin conseil MC Dijon*

"Pensez à vous munir de gants, de lunettes et surtout d'un tuba. Ne frottez pas trop fort car cela pourrait endommager la coque. Pensez à remettre de l'huile de coude tout les 15 jours et mettez un cerige à l'église pour que ça ne repousse pas trop vite. Entre les deux couches faites la sieste."

