

La chimie à l'assaut des biosalissures

Françoise Quiniou et Chantal Compère

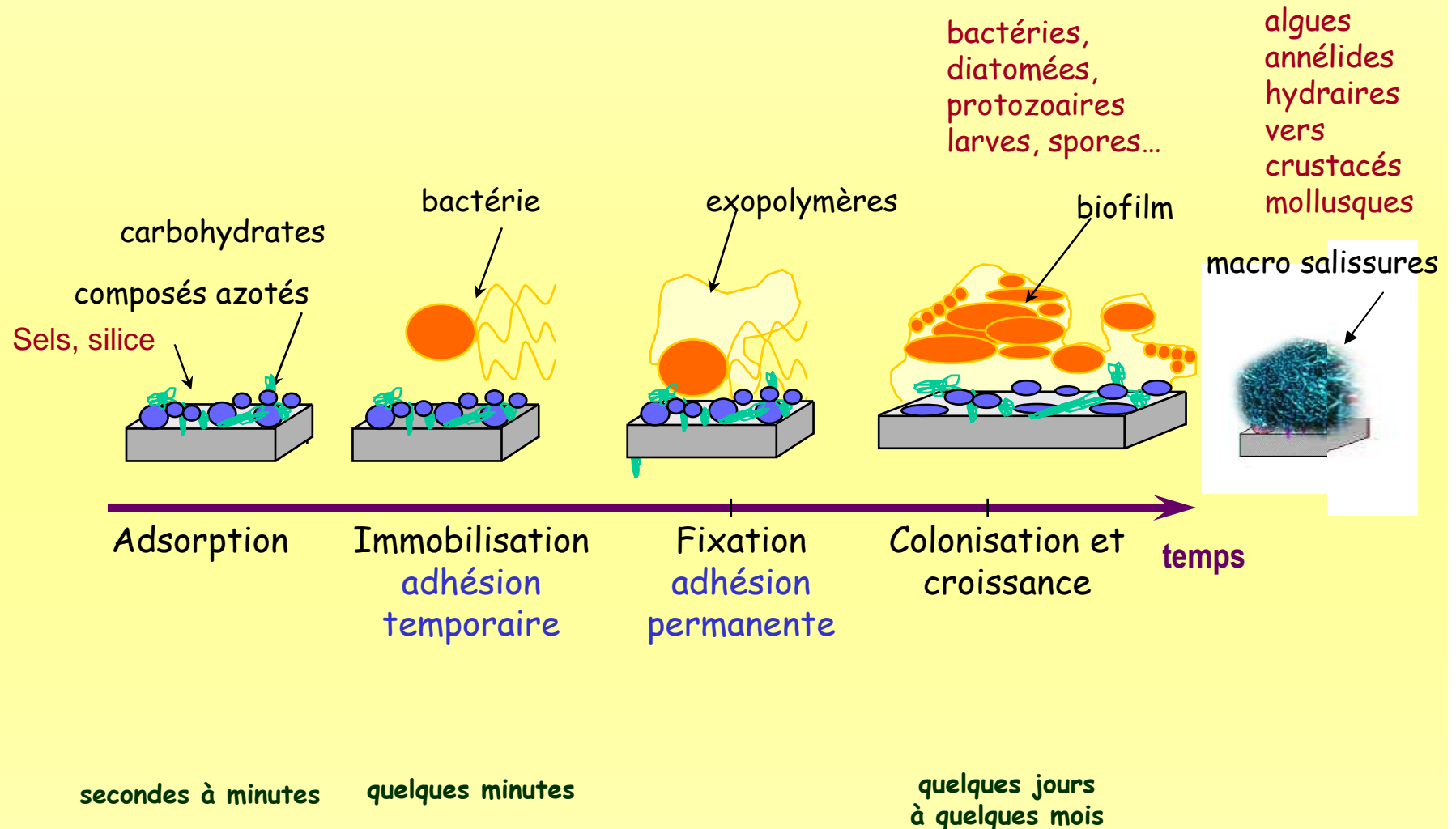
Les biosalissures

Salissures = souillure, tache

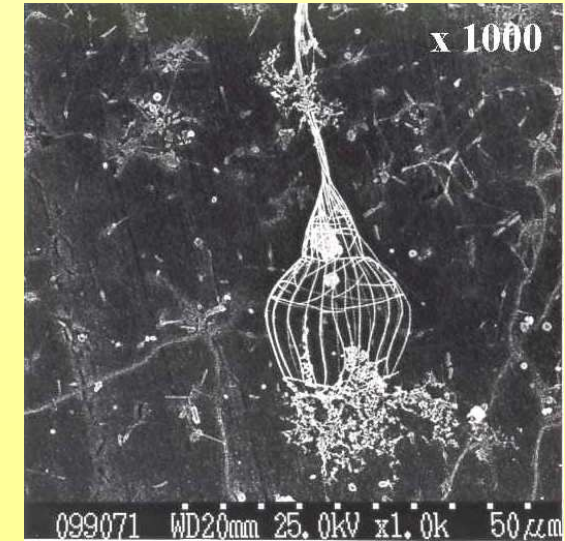
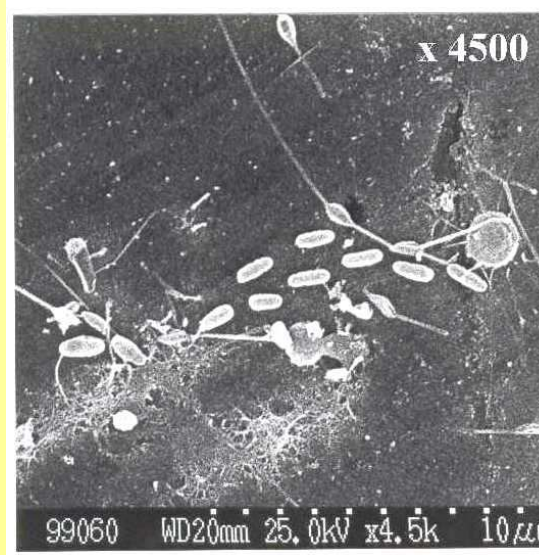
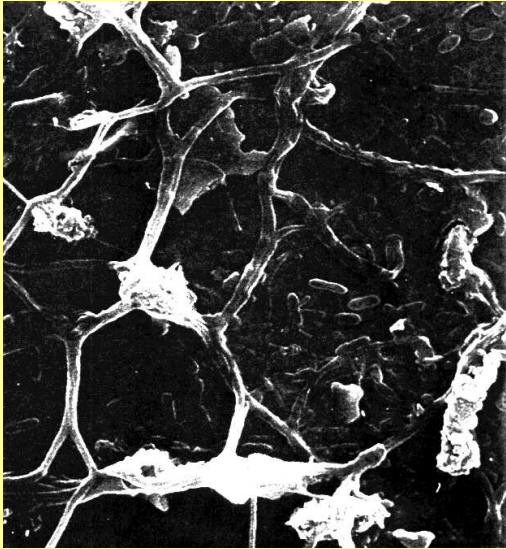
éléments (vivants ou non) adhérant à une surface comme celle de la coque d'un navire.

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



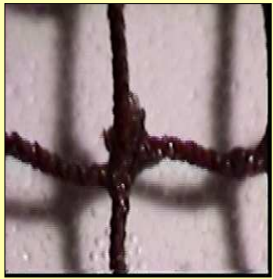
A. Périchaud 2005

Balanes et vers calcaires (spirorbes)



Anonyme





Hydraire

Bryozoaire

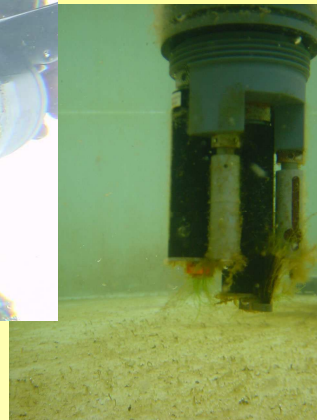
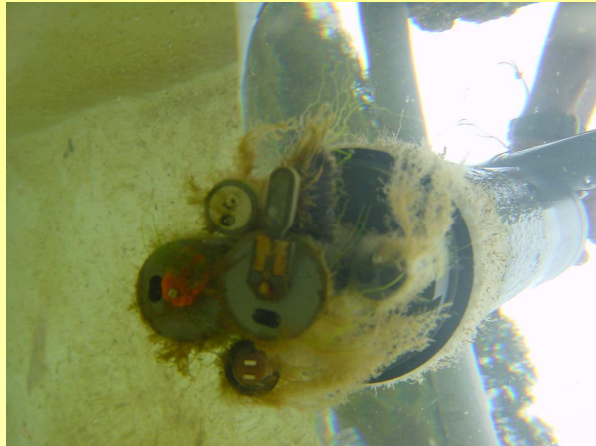
Centre de production salmonicole
appartenant à la compagnie Salmones
Multiexport Ltda - images fournies par A.
Clément - Plancton Andino



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



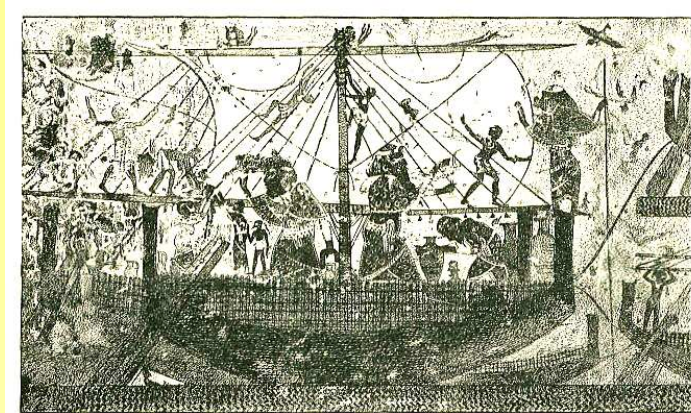
Mer Baltique

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

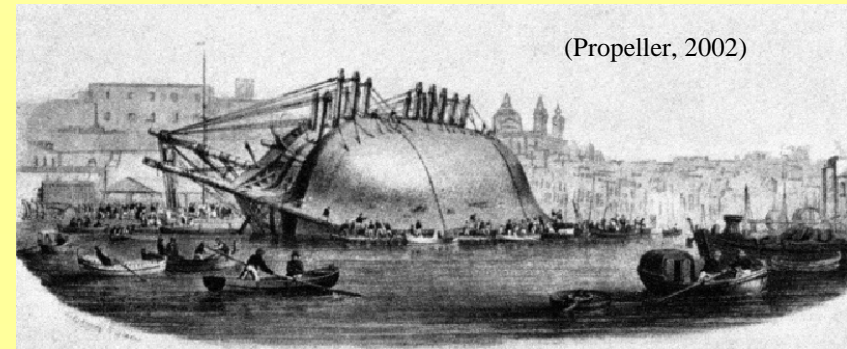
Les méthodes de lutte

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.¹



(Propeller, 2002)



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

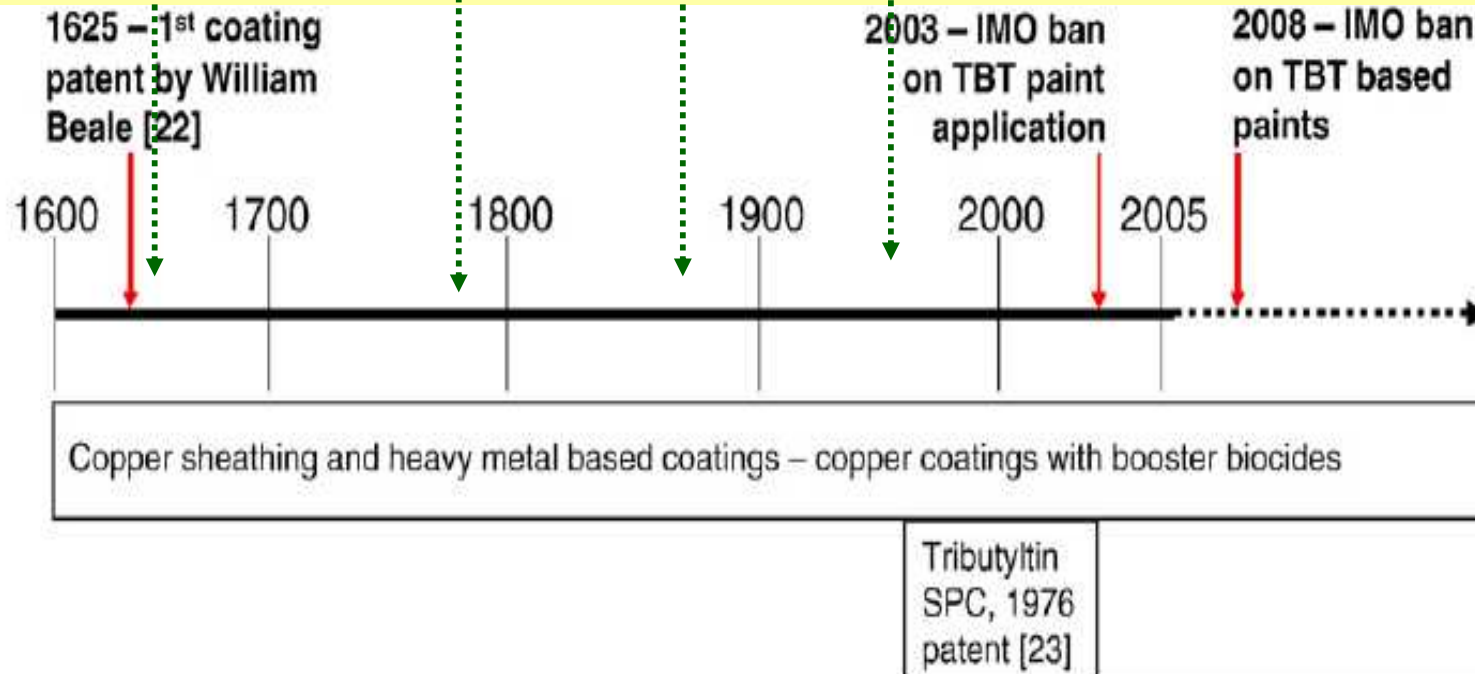
(Ar Vag, 1979)

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

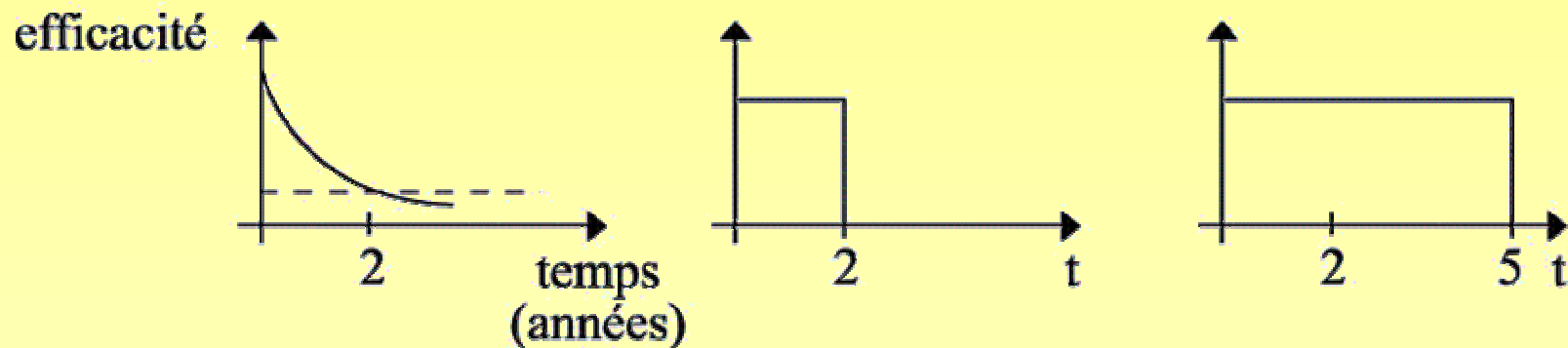
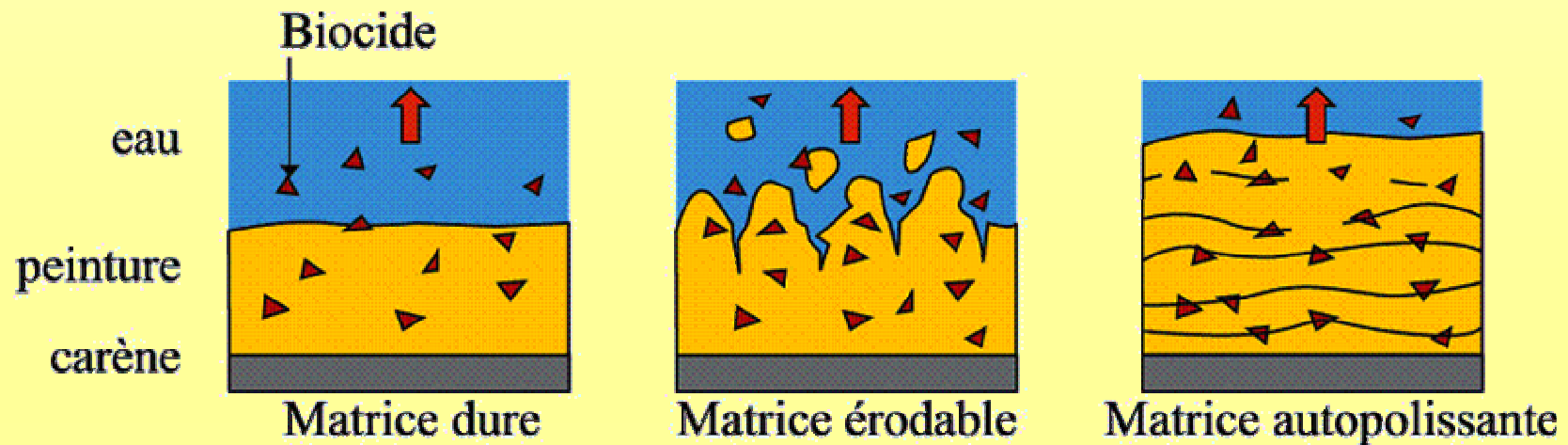
1791 W Murdock
patent : vernis
+sulfate de F +
Zn + As

1870
> 300 brevets

1960
organo étain



Les 3 types de peintures avec biocides antisalissure



Les effets du TBT



His, 2002

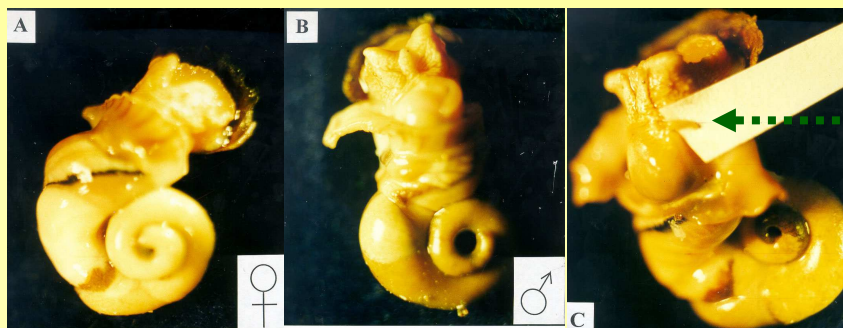
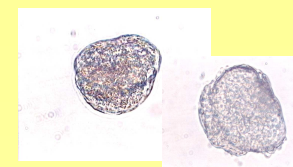
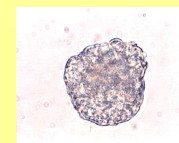
Chambrage d'une huître adulte de 3 ans en 1979

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

Chute de production dans le bassin d'Arcachon en 1981

15 000 T à 3 000 T

- 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 embryo-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 $\text{TBT} > 1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$

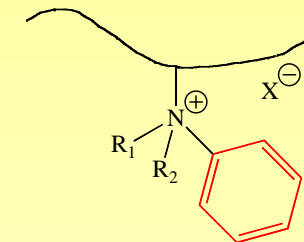
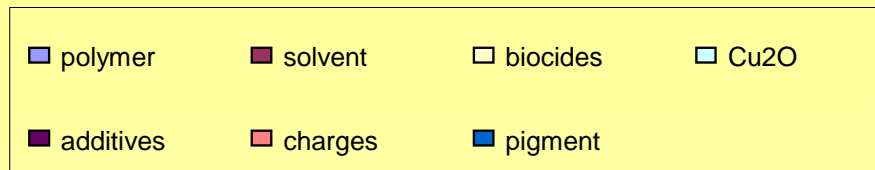
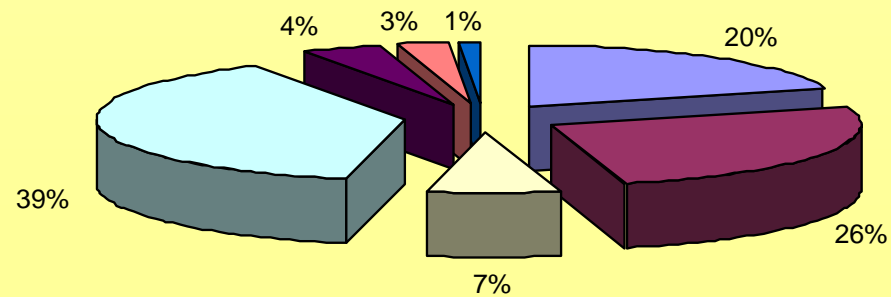
"imposex" chez *Ocenebra erinacea*

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

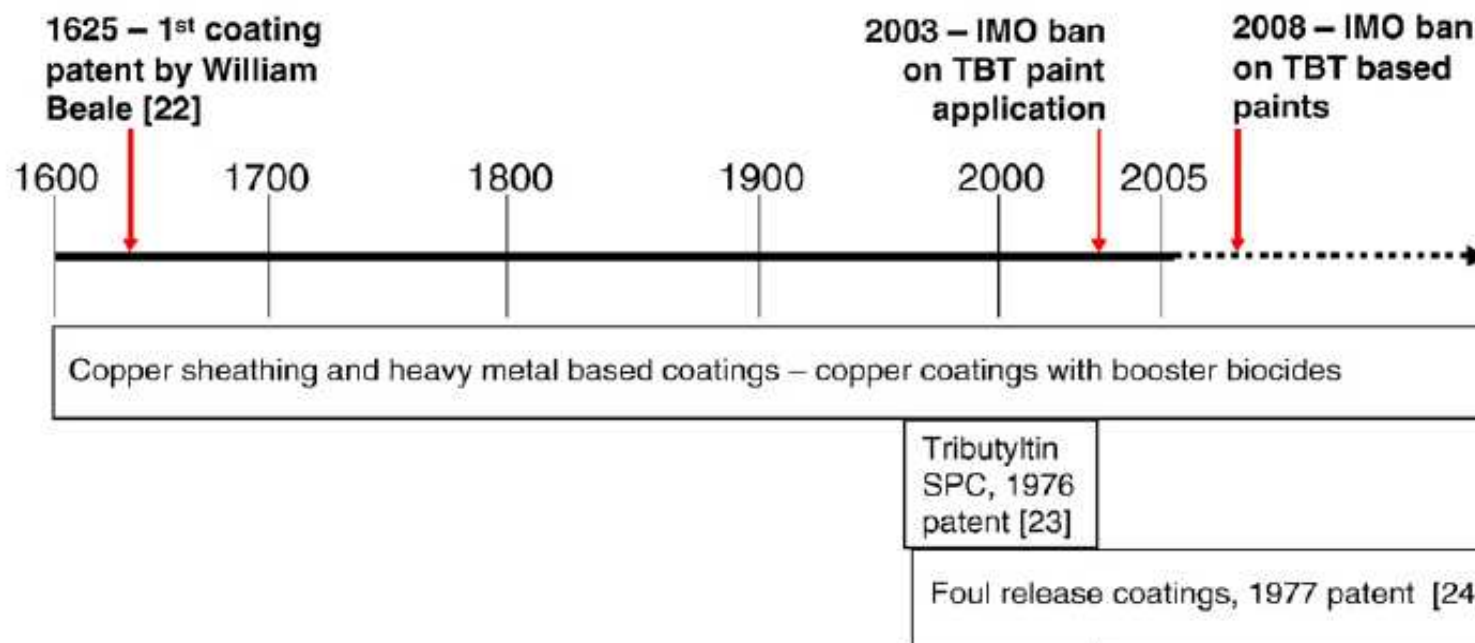
(rapport "Assessment of antifouling agents in coastal environments ACE" -février 2000)

substances active	% employés dans les peintures	Quantités de biocides vendu en France (kg/an)	Biocides vendus (% de la quantité total)
Copper oxide	50	99,200	79
Copper thiocyanate	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
TOTAL	---	125,287	100

190 000 litres de peintures vendues en 1998

Alternative non acceptable pour l'environnement

Orientations des 30 dernières années

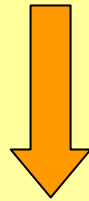


Silicones
Fluoropolymères
peintures à base de polymères

Deux stratégies

Revêtements avec
substance active
biocide

Peintures
ultra lissantes
anti adhérentes



Destruction

Pas de biocide

La faible énergie de surface
prévient l'adhésion

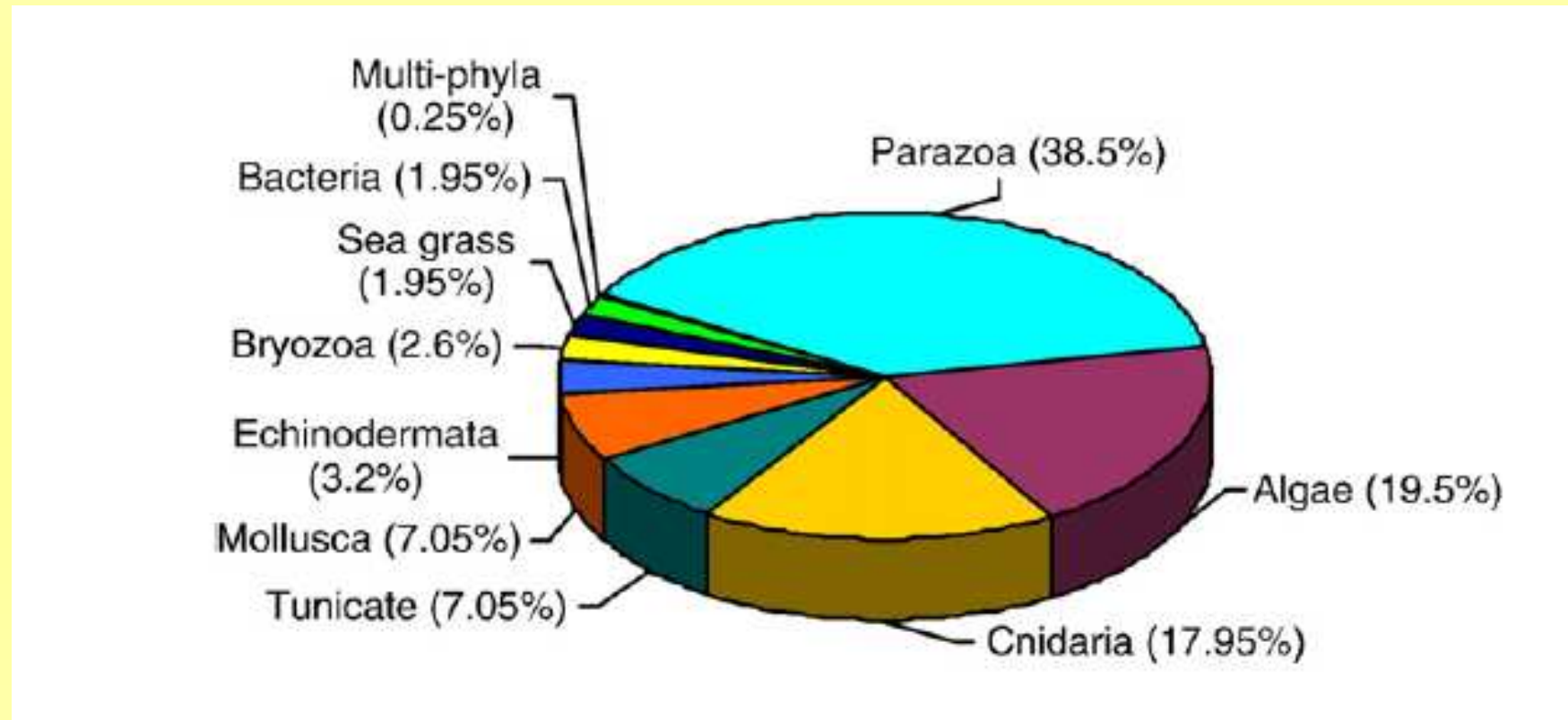
Le décrochement des
organismes est fonction de la
vitesse du bateau

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.)

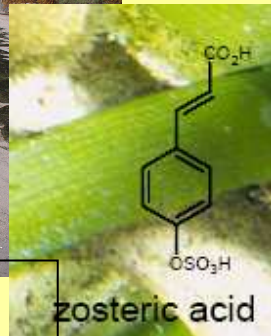
enzymes

Protéases
glucosidases...

empêchent l'adhésion bactérienne (projet Biolocus)



TAMSSAT, 19/12/2004



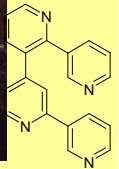
A. zoostérique a.
phénolique sulfatée
extraite de *Zostera noltii* et *Zostera marina* (50-450 ppm g/gdw)

antifongicide..

(M. Grignon-Dubois 2006)

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

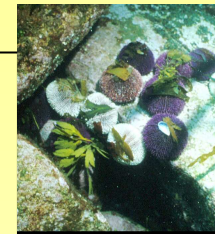
anticholinergiques :
empêchent la fixation des crustacés

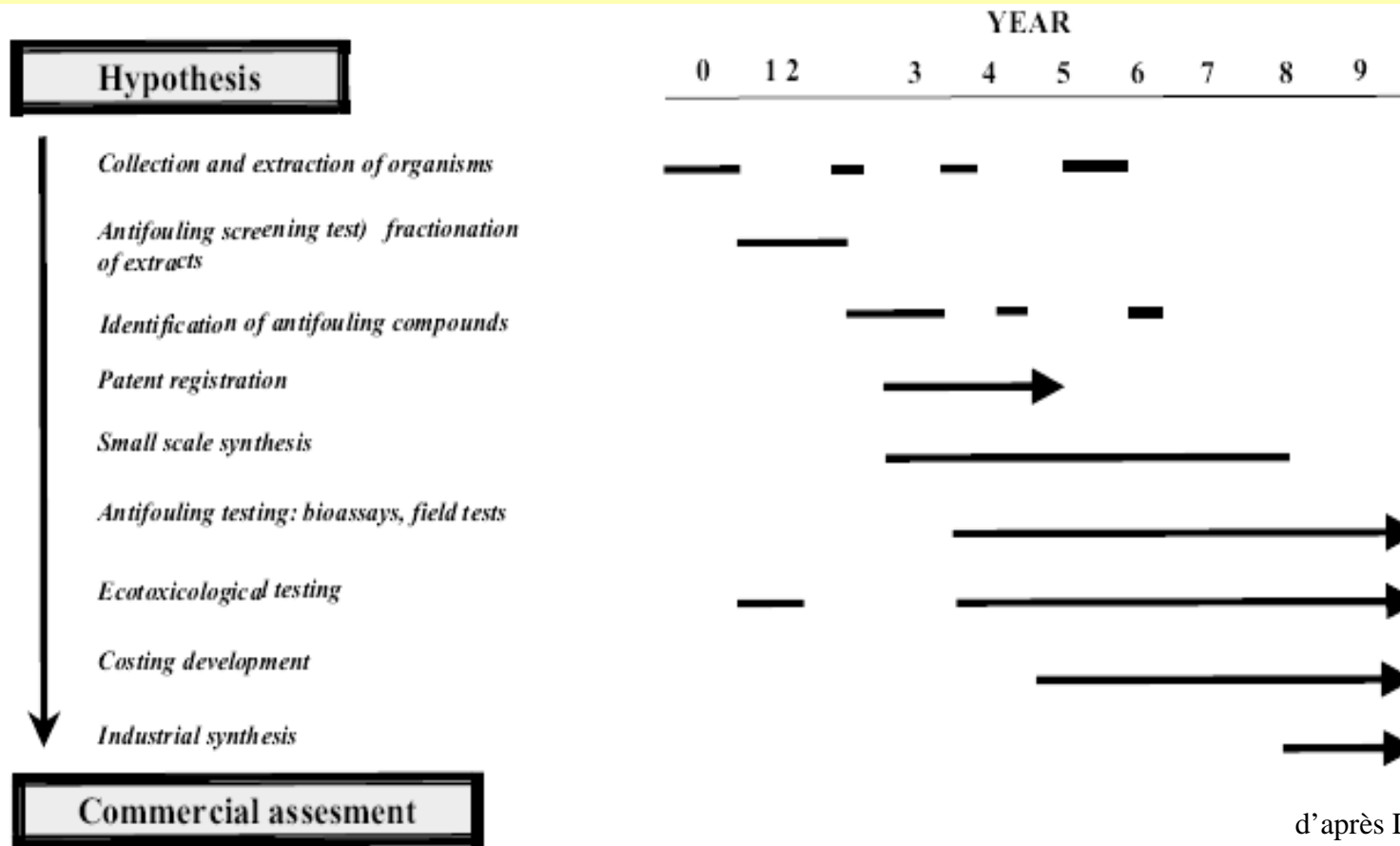


Peptides isolés :
d'éponges,
d'échinodermes
(projet Camellia)

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

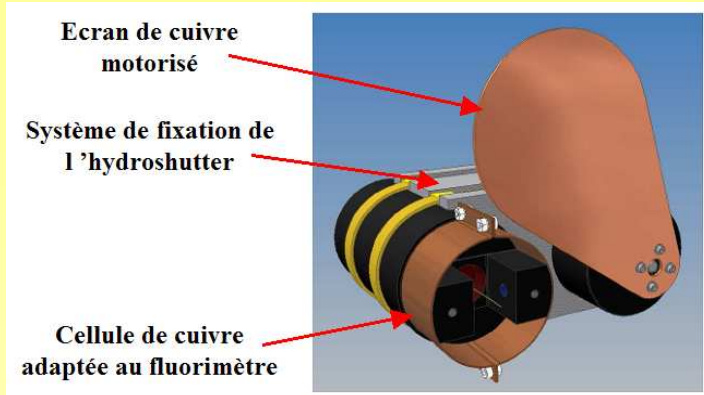
Nouvelles approches

- 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

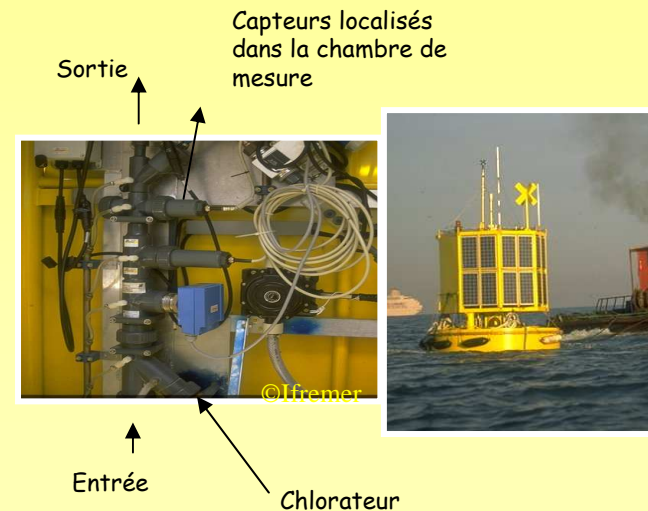
les systèmes de génération de biocide
" non contrôlée " type corrosion du
cuivre (photo Ifremer)



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...

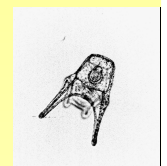
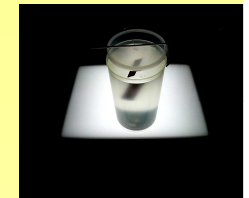
Consortium des industriels NSTF en faveur de l'emploi du cuivre (CAEP)

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 cierge à l'église pour que ça ne repousse pas trop vite. Entre les deux couches faites la sieste."

