

# Les peintures antisalissures marines

Alain Périchaud

## Summary

### Antifouling processes

Fouling is the growth of marine organisms, for example barnacles, mussels and algae on immersed surfaces. It is a natural phenomenon, whose economic consequences are so heavy that they have become unacceptable for the industries concerned. Ultimately ships must be taken from the water and mechanically cleaned to remove this fouling. All commercial antifouling processes are based on the leaching of biocides from painted surfaces. The main biocides in use today are triorganotin (TBT) and cuprous oxide derivatives. But, because of environmental problems, the International Maritime Organization proposes to ban the use of TBT antifouling throughout the world by 1<sup>st</sup> January 2003.

## Mots-clés

### Key-words

**Salissures marines, film bactérien, peinture, liant, environnement.**

**Fouling, biofilm, paint, binder, environment.**



Figure 1 - Voilier au carénage.

La lutte contre les salissures biologiques (« fouling ») qui se déposent sur les carènes des navires (*figure 1*) et plus généralement sur toutes les structures immergées date de plus de 2 000 ans. Les Grecs utilisaient des clous en cuivre, d'autres des revêtements de goudron... Bien que de technicité plus complexe, les peintures antisalissures marines employées aujourd'hui procèdent du même principe : libérer à la surface du matériau que l'on souhaite protéger une substance toxique pour les organismes animaux et végétaux qui souhaitent s'y fixer.

Bien que dans l'industrie des peintures, ce type de produit ne soit pas le plus répandu, nombre de sociétés importantes le commercialisent. Parmi les plus grands fabricants mondiaux, on peut citer SigmaKalon ([www.sigmacoatings.com](http://www.sigmacoatings.com)),

Akzo Nobel's International Paint ([www.yachtpaint.com](http://www.yachtpaint.com)), Hempel ([www.hempel.com](http://www.hempel.com)), Jotun ([www.jotun.com](http://www.jotun.com)) et Chugoku Marine Paints ([www.cmp.co.jp](http://www.cmp.co.jp)). D'autre part, la liste des fabricants en France peut être consultée sur le site Internet de la Fédération des Industries des Peintures, Encres, Couleurs, Colles et Adhésifs ([www.fipec.org/listes-fabricants/fab-p-marine.html](http://www.fipec.org/listes-fabricants/fab-p-marine.html)).

## Les méfaits de la salissure marine

Le « fouling » des surfaces immergées [1] se traduit par le dépôt de crustacés (balanes, anatifes), de bryozoaires, de mollusques (moules), la présence d'algues (*figure 2*)... On a dénombré plus de 4 000 espèces responsables des salissures de carènes. Cela entraîne un accroissement de charge pour le navire et une entrave à son déplacement. Pour maintenir sa vitesse, la consommation de carburant doit être plus importante [2]. Le « fouling » est aussi un facteur important de corrosion du revêtement des coques de navires. Le nettoyage des carènes et la remise en état ont également des répercussions économiques importantes.



Figure 2 - Dépôts d'organismes marins constituant le « fouling ».

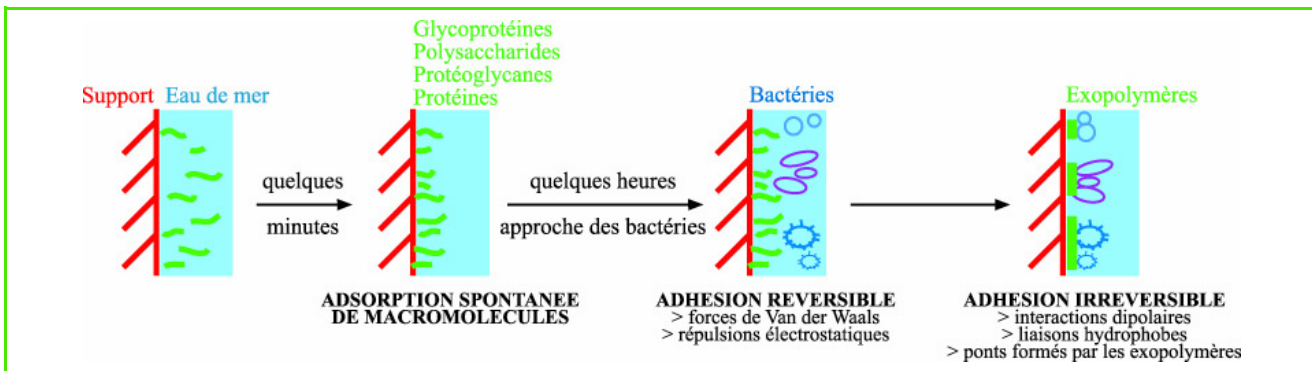


Figure 3 - Modifications biologiques de la surface immergée.

### Les organismes responsables de la salissure marine

Les caractéristiques de la surface interviennent de manière importante dans le processus d'adhésion bactérienne : elles sont de nature physico-chimique, physique ou biologique. La rugosité de la surface [3] est une caractéristique physique qui joue un rôle prépondérant : elle peut fournir un accroissement des surfaces disponibles pour l'attachement des bactéries, créer des zones où les cellules attachées sont protégées contre les forces érosives des courants turbulents ou contre les abrasions, et peut accroître les courants convectifs au voisinage de la surface.

Les modifications de nature biologique de la surface sont dues au fait que, lorsqu'on plonge une surface solide dans un environnement aquatique, il se produit en quelques minutes une adsorption spontanée de matériel non vivant, d'ions et de macromolécules (protéines, glycoprotéines, protéoglycanes, polysaccharides) [4] (figure 3). Cette adsorption peut être un processus sélectif, ce qui va changer la charge et les caractéristiques de la surface. Le film macromoléculaire adsorbé fournit aux bactéries une source de carbone et d'énergie, ce qui va leur permettre de coloniser rapidement ces surfaces [5].

Les forces à longue distance établissent une adhésion réversible des bactéries. Au bout de quelques heures, l'adhésion devient irréversible grâce à la réalisation d'un pont de polymères extracellulaires (glycocalyx, exopolymères, polysaccharides, protéines...) entre les bactéries et la surface. L'adhésion des bactéries est influencée par différents facteurs comme l'accessibilité et la concentration des nutriments, le pH et la température de l'eau, la concentration en électrolytes, les flux de particules en suspension et par les propriétés physico-chimiques de la surface [6]. Lors de la production du biofilm, le processus se poursuit : les bactéries attachées produisent de nouvelles cellules, du matériel extracellulaire et simultanément de nouveaux types de micro-organismes s'attachent (figure 4). Les colonisateurs initiaux sont souvent des bâtonnets et des diatomées. Ceux-ci sont habituellement suivis par un accroissement des effectifs et de la diversité des types bactériens, des algues, des champignons et des protozoaires [7].

La présence de films bactériens peut aussi influencer la fixation et l'attachement des algues unicellulaires et des macro-algues [8].

Cependant, cette succession bien précise d'événements est controversée : les macrosalissures ne sont pas forcément

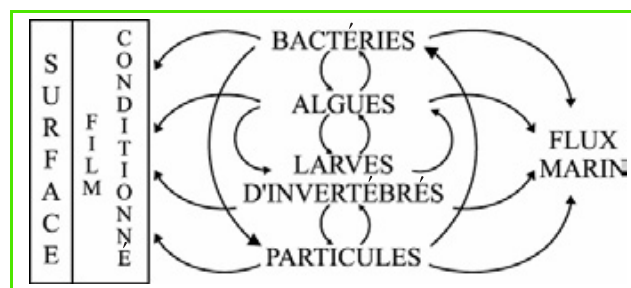


Figure 4 - Modèle dynamique de développement de salissures.

l'étape finale et le modèle précédent n'est pas généralisable [9]. En effet, des larves d'invertébrés peuvent s'accrocher quelques heures à peine après l'immersion. Toutefois, même d'après ce modèle dynamique de développement des salissures, les bactéries sont parmi les premiers colonisateurs [10].

### Mode d'action des peintures antisalissures

On distingue généralement trois types de peintures antisalissures marines [11] :

#### Peintures à matrice dure

Ces peintures comportent généralement des liants de type vinylique. Ce sont les plus anciennes mises sur le marché. Leurs fortes propriétés mécaniques permettent d'appliquer de fines couches. Le biocide est généralement de l'oxyde de cuivre (« copper paint »). Le liant étant insoluble dans l'eau de mer, le biocide incorporé migre lentement à la surface. La vitesse de relargage décroît de manière exponentielle. L'augmentation progressive de la rugosité du feuillet de peinture favorise le développement des salissures. L'efficacité de ces systèmes est en général comprise entre 18 et 30 mois.

#### Peintures à matrice érodable

Elles sont formulées en mélangeant un polymère insoluble et un liant soluble dans l'eau (la colophane par exemple). Le revêtement va se désagréger lentement dans l'eau, libérant progressivement le biocide. Ce système permet d'atteindre des durées d'efficacité de l'ordre de 36 mois.

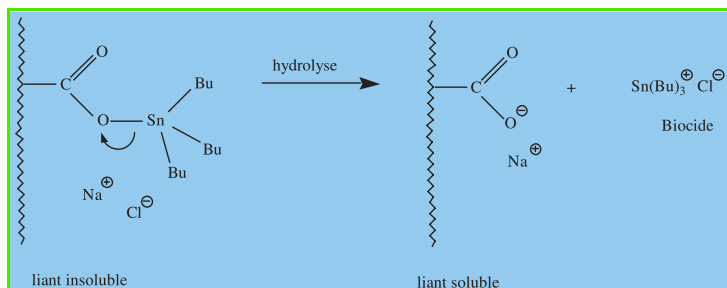


Figure 5 - Mécanisme d'hydrolyse des polyacrylates de tributylétain.

### Matrices autopolissantes

Ce sont des revêtements à base de copolymères organométalliques, essentiellement d'acrylate de tributylétain (TBT) ou de cuivre, appliqués en couches épaisses (de l'ordre de 400 µsec). Le biocide est lié par l'intermédiaire d'une liaison ester au copolymère acrylique. Ce liant est insoluble dans l'eau, mais après rupture de la liaison ester due à un mécanisme combiné d'hydrolyse et d'échange ionique (figure 5), le biocide va se libérer lentement et le copolymère deviendra alors progressivement soluble dans l'eau. Après sa disparition, une nouvelle couche d'acrylate de TBT apparaîtra à la surface de la peinture qui est ainsi régénérée (on parlera de « self-polishing » ou de peinture autopolissante). La vitesse d'hydrolyse soigneusement contrôlée permettra une efficacité antisalissure de la peinture sur quelques années. Ce type de peinture est employé pour les gros navires.

Selon le type d'embarcation, la fréquence d'utilisation, la durée d'efficacité du revêtement, le prix..., l'utilisateur choisira parmi ces trois types de peintures marines (figure 6).

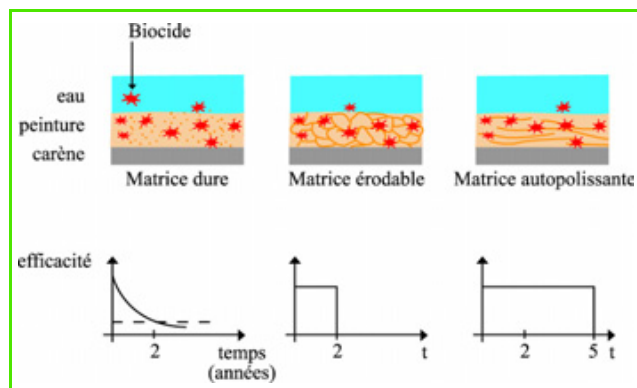


Figure 6 - Matrices dure, érodable, autopolissante et leurs efficacités dans le temps.

### Les dégâts provoqués par les peintures marines antisalissures

De 1976 à 1981, les activités ostréicoles ont été très fortement perturbées sur le bassin d'Arcachon. Les huîtres *Crassostrea gigas* présentaient des malformations de la coquille (chambrage se traduisant par une augmentation de l'épaisseur de la valve supérieure). De plus, un amaigrissement des mollusques dépréciait leur valeur marchande (figure 7). Le captage naturel du naissain qui assure le renouvellement des stocks en élevage était devenu pratiquement



Figure 7 - Malformations de la coquille d'huître.

inexistant. Cela eut pour conséquence une très forte baisse de la production d'huîtres et la disparition de la moitié des entreprises conchylocoles. Une maladie apparue chez les escargots de mer, l'imposex, affecte les organismes femelles qui développent un appareil reproducteur mâle, ce qui les rend stériles. Les mêmes phénomènes ont été observés sur les huîtres récoltées dans la région du port de La Rochelle où, comme à Arcachon, la plaisance s'était fortement développée (présence de marinas).

Rapidement, les composés organostanniques contenus dans les peintures antisalissures ont été mis en cause [12]. En 1980, des tests d'écotoxicologie sur des embryons et des larves de *Crassostrea gigas* ont permis de démontrer que l'utilisation de ces composés était dangereuse en zone conchylocole : au-dessus de 1 µg.L<sup>-1</sup>, les larves présentent un développement anormal et meurent en quelques jours [13].

Par décret en date du 17 janvier 1981, le ministère de l'Environnement français a interdit l'usage des peintures antisalissures à base d'organoétains pour les bateaux de moins de 25 mètres de long dans les départements riverains de la Manche et de l'Atlantique. Cette mesure a été ensuite élargie à toutes les côtes et reprise dans une directive européenne, puis progressivement adoptée par les pays d'Amérique du Nord, de l'Asie, etc.

Pour le bassin d'Arcachon, l'application de la réglementation a eu un effet bénéfique considérable, favorisant trois ans après, grâce à l'importation d'huîtres du Japon, le retour à des conditions de production ostréicole satisfaisantes.

### Les avancées dans le domaine

Les recherches sont très actives afin de mettre au point des revêtements antisalissures efficaces, respectueux de l'environnement et d'un prix abordable. Polyacrylates de cuivre ou de zinc, revêtements anti-adhésifs à basse énergie de surface (élastomères de silicone, époxy fluorés), biocides analogues à ceux émis par certains organismes marins (éponge de mer, corail, tunicate), polymères bactéricides, sont autant de pistes étudiées aussi bien par des laboratoires de recherche que de puissantes compagnies internationales.

Là encore, la réglementation, interdisant l'utilisation de TBT et obligeant à trouver un substitut, joue un rôle moteur dans la recherche et l'innovation.

## Références

- [1] Relini G., *Oebalia*, **1993**, 19, p. 103.  
[2] Dawans F., *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **1982**, 37, p. 767.  
[3] Bennet J.M., Jahanmir J., Podlesny J.-C., *Appl. Opt.*, **1995**, 34, p. 213.  
[4] Wahl M., *Marine Ecology Progress Series*, **1989**, 58, p. 175.  
[5] Bianchi M., Marty D., Bertrand J.-C., Caumette P., *Micro-organismes dans les écosystèmes océaniques*, Masson, Paris, **1989**.  
[6] Lappin-Scott H.M., Costerton J.W., Marrie T.J., *Encyclopedia of Microbiology*, **1992**, 1, p. 277.  
[7] Callow M.E., *Biofouling*, **1993**, 7, p. 313.  
[8] Cooksey K.E., Wigglesworth-Cooksey B., *Biofilms-Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **1992**.  
[9] Roberts D., Rittschof D., Holm E., Schmidt A.R., *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **1991**, 150, p. 203.  
[10] Clare A.S., Rittschof D., Gerhart D.J., Maki J.S., *Invertebrate Reproduction and Development*, **1992**, 22, p. 67.  
[11] Kjaer E.B., *Progress in Organic Coatings*, **1992**, 20, p. 339.  
[12] His E., Robert R., *Intern. Counc. Explor. Sea Comm. Meet*, Mariculture Comm. Copenhagen, **1980**.  
[13] Alzieu C., Héral M., Thibaud Y., Dardignac M.J., Feuillet M., *Rev. Trav. Inst. Pêch. Marit.*, **1980**, 45, p. 16.



### Alain Périchaud

est professeur à l'Université de Provence\* et directeur scientifique de la société Catalyse.

\* Laboratoire de chimie macromoléculaire, case 55, Université de Provence, 3 place

Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3.

Tél. : 04 91 87 93 60.

E-mail : polymere@up.univ-mrs.fr



## NOUVEAUTÉ



### Leçons de Marie Curie

Recueillies par Isabelle Chavannes en 1907

Voici un document exceptionnel, retrouvé par miracle dans une cave : il livre les comptes-rendus de cours élémentaires de physique, que Marie Curie donna en 1907 à sa fille Irène et aux enfants de ses collègues dans le cadre d'une « coopérative d'enseignement ».

Marie Curie a imaginé elle-même ces leçons, destinées aux enfants d'une dizaine d'années. Claires, inventives, amusantes, elles reposent sur le questionnement et l'expérimentation.

Préface d'Yves Quéré,  
Membre de l'Académie des Sciences.

Postface d'Hélène Gispert,  
Historienne des Sciences

2-26883-635-6 • 128 pages • 12,90 €

EN VENTE EN LIBRAIRIE