



HAL
open science

Développement de revêtements antifouling écoresponsables

Fabrice Azemar

► **To cite this version:**

Fabrice Azemar. Développement de revêtements antifouling écoresponsables. CNRIUT 2023 Saint Pierre - La Réunion, IUT de Saint Pierre, Jun 2023, Saint Pierre (La Réunion), La Réunion. hal-04326810

HAL Id: hal-04326810

<https://hal.science/hal-04326810>

Submitted on 6 Dec 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Développement de revêtements antifouling écoresponsables

Fabrice Azemar¹ Isabelle Linossier¹

fabrice.azemar@univ-ubs.fr isabelle.linossier@univ-ubs.fr

¹ IUT, Lorient-Pontivy

Laboratoire de Biotechnologie et Chimie Marines, EMR 7373

Thèmes – *Chimie - Environnement*

Résumé – *Les peintures antifouling sont aujourd'hui le mode de protection le plus utilisé pour lutter contre la colonisation par des organismes (bactéries, algues, mollusques) sur des surfaces immergées en milieu marin. Leur utilisation représente surtout un enjeu économique et environnemental. De nombreuses recherches ont été effectuées pour augmenter leur durée de vie et leur efficacité contre le biofouling. Malheureusement, la plupart du temps ces évolutions ont été faites au détriment de l'environnement. Jusqu'à ce jour, l'impact de ces revêtements sur la qualité de l'eau et les organismes marins est catastrophique. Ces dernières années, les différents projets développés au sein du LBCM visent à mesurer l'impact environnemental et à développer des peintures et des revêtements avec un impact sur le milieu marin le plus faible possible.*

Mots-Clés – *Antifouling, revêtements, polymères, environnement marin.*

1 Introduction

Les peintures antifouling sont aujourd'hui le mode de protection le plus utilisé pour lutter contre le biofouling sur des surfaces immergées en milieu marin. Ce phénomène est une colonisation et une accumulation d'organismes tels que des bactéries, des algues ou des mollusques. Cette colonisation n'est pas anodine : perte d'hydrodynamisme, alourdissement des structures, microenvironnements favorisant la corrosion ou réduction des flux hydrauliques sont autant d'éléments sur la liste (non exhaustive) des conséquences du fouling. Le processus de colonisation engendre des préjudices dans tous les secteurs d'activité en contact avec le milieu aqueux (plates-formes off-shore, aquaculture, transport maritime,...). Le surcoût mondial généré par les conséquences du biofouling est estimé à plus de 5 milliards de dollars par an. La mise en œuvre et développement plus simples des peintures antifouling, ainsi que leur prix plus faible que les autres techniques de protection actuelles expliquent cette hégémonie.

De nombreuses recherches ont été effectuées pour augmenter leur durée de vie et leur efficacité contre le biofouling. Malheureusement, la plupart du temps ces évolutions ont été faites au détriment de l'environnement. De nos jours, deux stratégies sont utilisées : un système libérant des molécules actives naturelles ou synthétiques appelées biocides. L'utilisation de ces molécules souvent toxiques pour l'environnement est réglementée par l'Union Européenne. L'autre système ne libère en théorie aucune substance, il est basé sur des propriétés physico-chimiques pour limiter l'adhésion du biofouling aux revêtements et nécessite une action mécanique pour être efficace. Ces deux systèmes montrent donc des limites.

Afin de comprendre et de mesurer l'importance du développement de nouveaux revêtements antifouling des études ont été faites dans un premier temps sur l'impact des systèmes actuels. Les résultats ont montré que la mise sur le marché de revêtements écoresponsables est un des objectifs du futur. Pour cela, les projets développés au LBCM se sont focaliser autour de polymères biosourcés et biodégradables..

2 Toxicologie des revêtements antifouling

L'utilisation de biocides dans la majorité des revêtements antifouling présents sur le marché a généré de nombreuses problématiques sur les espèces marines. L'exemple le plus connu est dû à l'introduction sur le marché des composés à base de tributyle étain (TBT). Ces peintures avec une grande efficacité et la bioaccumulation du TBT ont causé des anomalies sur les coquilles d'huîtres [1] et d'autres malformations jusqu'à leur interdiction. Actuellement, les biocides utilisés sont des composés métalliques à base de cuivre ou de zinc [2].

Leur toxicité a largement été étudiée. Mochida et al. ont montré que le cuivre est nocif pour les algues et les mollusques [3]. Néanmoins, chaque année de grandes quantités de biocides sont libérés dans l'océan et leurs bioaccumulations engendrent des problèmes environnementaux et des modifications génétiques [4].

Les revêtements à base de biocides ne semblent pas être les seuls responsables de toxicité en milieu marin. Les revêtements à effet de surface utilisent le silicone comme matrice. Pour augmenter leur efficacité, des additifs sont introduits comme des huiles silicones ou des composés hydrophiles. Ces revêtements sont vendus comme bons pour l'environnement. Cependant, les huiles silicones peuvent avoir un impact sur les espèces marines [5]. Lors du projet Nautisme en Finistère en collaboration avec Finistère 360°, nous avons montré que la toxicité de ces revêtements sur le microalgues (Figure 1) et sur des larves de poisson est comparable à la toxicité des peintures contenant des biocides.

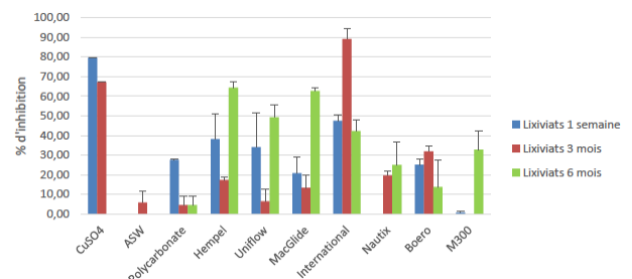


Figure 1 – Inhibition de la croissance de *P. tricornutum* en présence des lixiviats des différents revêtements antifouling

3 Impact des revêtements antifouling sur la qualité de l'eau

La grande majorité des revêtements antifouling libère des substances dans l'environnement marin. La qualité de l'eau est un enjeu majeur de nos jours. De nombreuses activités qu'elles soient professionnelles ou récréatives dépendent d'une bonne qualité de l'eau. De nombreuses études ont montré une bioaccumulation des substances utilisées comme biocide. En 2011, dans le parc marin d'Iroise, des valeurs de 2 à 18 fois supérieures au seuil d'écotoxicité ont été trouvées pour certains biocides. Les biocides les plus fréquemment identifiés lors de cette étude étaient des substances interdites. Une autre étude réalisée dans la baie de Toulon et publiée par Tessier *et al.* montre des quantités importantes en métaux lourds provenant de revêtements antifouling (Figure 2).

Avec le développement croissant des revêtements sans biocides à base de silicone, une nouvelle problématique apparaît tout aussi préoccupante que celle des biocides. La libération et la bioaccumulation de particules de silicones qui peuvent être considérés comme des microplastiques. Le silicone étant un polymère pétrosourcé non dégradable dans le milieu marin.

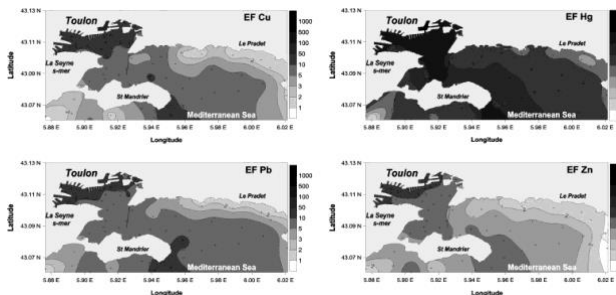


Figure 2 – Distributions spatiales des facteurs d'enrichissement normalisés (Cu, Hg, Pb, Zn) dans la baie de Toulon [6]

4 Développement de nouveaux revêtements

Ces dernières années, les différents projets développés au sein du LBCM visent à développer des peintures et des revêtements avec l'impact environnemental le plus faible possible. Dans un premier temps, l'objectif a été de réduire la quantité de biocides dans les peintures antifouling en développant des peintures hybrides. Ces revêtements à base de PDMS et polyesters ont montré une efficacité comparable aux peintures industrielles tout en utilisant trois fois moins de biocides [7]. Par la suite, les fortes restrictions européennes entourant les substances biocides ont mené le LBCM à les supprimer et à se concentrer sur les systèmes fouling release à base de PDMS et la compréhension de leur mode de fonctionnement [8]. L'efficacité de ces revêtements passe par l'ajout d'additifs comme des huiles silicones ou des composés hydrophiles tel que le PEG. Le premier ayant une toxicité vis à vis des organismes marins, les études se sont concentrées sur le second type d'additifs. L'homogénéité du revêtement est importante afin d'obtenir les propriétés physico-chimiques et mécaniques nécessaires aux revêtements fouling release. Les résultats ont montré que l'architecture de l'additif est le paramètre le plus important pour obtenir un revêtement avec les propriétés désirées et une efficacité sur l'adhésion des organismes marins. De plus, l'architecture permet de limiter la libération de l'additif, ce qui a une importance sur le temps de vie du revêtement mais qui permet surtout d'éviter leur libération et leur bioaccumulation dans le milieu marin. Enfin, pour limiter encore plus l'impact environnemental de nos revêtements, plusieurs études ont été menées dans le but de remplacer le PDMS et l'additif hydrophile par des polymères moins impactants pouvant être biodégradables et/ou biosourcés. Ces études ont montré que des polymères comme le PHA [9] ou le polytriméthylène carbonate pouvaient avoir des propriétés physico-chimiques intéressantes et une efficacité anti-adhésive comparable. Mais aussi que des polymères hydrophiles comme la polyoxazoline [10] ou des polyesters pouvaient être utilisés comme additifs pour améliorer l'efficacité des revêtements amphiphiles.

5 Conclusions

Le développement de revêtements antifouling sans libération de biocides avec un impact environnemental quasi nul est une nécessité et un objectif majeur pour la communauté scientifique et la société. Les résultats obtenus lors des différents projets ont montré que l'utilisation de polymères biodégradables et biosourcés s'inscrivait dans cette recherche prospective.

6 Remerciements

Les auteurs expriment leur gratitude à Finistère 360° pour la mise en place de l'étude sur les antifouling. La majeure partie des travaux a été financée dans le cadre de l'ANR SAFER 15-LCV4-0006.

Références

- [1] C. L. Alzieu, J. Sanjuan, J. P. Deltreil, et M. Borel, « Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies », *Marine Pollution Bulletin*, vol. 17, n° 11, p. 494-498, 1986.
- [2] I. Amara, W. Miled, R. B. Slama, et N. Ladhari, « Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review », *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 57, p. 115-130, 2018.
- [3] K. Mochida, K. Ito, H. Harino, A. Kakuno, et K. Fujii, « Acute toxicity of pyrithione antifouling biocides and joint toxicity with copper to red sea bream (*Pagrus major*) and toy shrimp (*Heptacarpus futilirostris*) », *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 25, n° 11, p. 3058-3064, 2006.
- [4] A. J. McBain, A. H. Rickard, et P. Gilbert, « Possible implications of biocide accumulation in the environment on the prevalence of bacterial antibiotic resistance », *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, vol. 29, n° 6, p. 326-330, 2002.
- [5] M. Nendza, « Hazard assessment of silicone oils (polydimethylsiloxanes, PDMS) used in antifouling-/foul-release-products in the marine environment », *Marine Pollution Bulletin*, vol. 54, n° 8, p. 1190-1196, 2007.
- [6] E. Tessier *et al.*, « Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France) », *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, n° 10, p. 2075-2086, 2011.
- [7] F. Azemar, F. Faÿ, K. Réhel, et I. Linossier, « Ecofriendly silicon-poly(lactic acid) hybrid antifouling coatings », *Progress in Organic Coatings*, vol. 148, p. 105841, 2020.
- [8] G. Gillet, F. Azemar, F. Faÿ, K. Réhel, et I. Linossier, « Non-Leachable Hydrophilic Additives for Amphiphilic Coatings », *Polymers*, vol. 10, n° 4, Art. n° 4, 2018.
- [9] A. Guennec *et al.*, « Antifouling properties of amphiphilic poly(3-hydroxyalkanoate): an environmentally-friendly coating », *Biofouling*, vol. 37, n° 8, p. 894-910, 2021.
- [10] É. Portier *et al.*, « Poly(oxazoline) for the design of amphiphilic silicone coatings », *Progress in Organic Coatings*, vol. 153, p. 106116, 2021.