DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES PEINTURES AUTOPOLISSANTES ANTIFOULING ECORESPONSABLES

Soizic Prado (HDR - MNHN), Raphaël Lami (HDR - LBBM, SU), Lionel Marcon (LBBM, SU)

Cette demande vise à développer une nouvelle stratégie écoresponsable d'antifouling et se positionne dans la continuité des travaux de thèse d'Émilie Adouane (ED 227, 2021-2023) financée par SU-ITE

1. CONTEXTE DE LA PROPOSITION

Le phénomène d'encrassement biologique, ou « biofouling », désigne la colonisation biologique de surfaces immergées par des organismes marins [1]. Cette colonisation débute par la formation d'un biofilm bactérien qui sert de substrat à des organismes de taille plus importante tels que les algues et les métazoaires. La lutte contre le développement des biofilms constitue actuellement un défi majeur dans de nombreuses industries, telles que la production d'électricité sous-marine, la construction navale et le transport maritime. Dans ce dernier cas, le phénomène de fouling entraîne une augmentation de la consommation en carburant par effet de friction, accroît la corrosion des matériaux et peut induire le déplacement d'espèces invasives autour du globe. Le marché mondial des revêtements antifouling marins dépassera 7 milliards d'euros d'ici 2032, avec un taux de croissance annuel de 7%. Dans le même temps, les pertes économiques liées aux retards de transport, aux réparations des coques, au nettoyage des unités de dessalement et à la biocorrosion causée par le biofouling s'élèvent à 130 milliards d'euros par an, sans même tenir compte des coûts indirects sur l'emploi [2].

Afin de contrer ce phénomène, les peintures antifouling autopolissantes basées sur des solvants organiques, tels que le toluène et le xylène, sont omniprésentes dans le commerce. Ces revêtements polymères hydrophiles libèrent de manière contrôlée une ou plusieurs substances biocides actives. Depuis l'interdiction du tributylétain (TBT) — un polluant persistant ainsi qu'un perturbateur endocrinien — par l'Organisation Maritime Internationale en 1999, les biocides principalement utilisés sont des oxydes de cuivre, associés à des *booster biocides* tels que le diuron et l'Irgarol. Ces derniers, écotoxiques et nocifs pour les organismes marins et humains, présentent une faible biodégradabilité et une solubilité élevée dans l'eau, augmentant ainsi leur toxicité. Par ailleurs, leur accumulation le long de la chaîne alimentaire entraîne une concentration élevée de substances toxiques chez les mammifères marins et les organismes filtreurs [3].

Face à cette situation, il est urgent de développer de nouvelles stratégies antifouling non toxiques, en réponse à une législation de plus en plus stricte sur l'utilisation des produits antifouling commerciaux les plus nocifs et sur la teneur des peintures en composés organiques volatils. Une approche particulièrement prometteuse consiste à incorporer des inhibiteurs naturels et biodégradables ciblant le quorum sensing, un mécanisme clé du développement des biofilms, dans des revêtements innovants à base d'eau [4]. Cette initiative vise à proposer sur le marché des solutions antifouling respectueuses de l'environnement et efficaces, afin de répondre aux défis environnementaux actuels.

2. OBJECTIF SCIENTIFIQUE

Nous envisageons de développer une stratégie novatrice et écoresponsable, visant à obtenir **une nouvelle génération de peinture autopolissante polyacrylamide en remplaçant les biocides toxiques couramment utilisés par des molécules naturelles non-biocides.** Ces composés agissent comme les inhibiteurs d'un mécanisme cellulaire bactérien clé, le Quorum Sensing (QS), ce qui empêche la formation de biofilms, sans pour autant présenter de caractère biocide. Les recherches menées dans le cadre de la thèse d'Émilie Adouane (2021-2023, ED 227 SU-MNHN), financée par l'ITE, ont mis en lumière le potentiel du microbiote de surface des algues brunes comme source de nouveaux composés antifouling reposant sur des propriétés anti-QS. Cependant, la chimiodiversité de ces composés reste à explorer [5]. Parallèlement, les travaux collaboratifs entre le MNHN et le LBBM ont abouti à l'obtention d'une nouvelle génération de peinture autopolissante intégrant un inhibiteur naturel modèle du QS et soutenu par CNRS Innovation dans le cadre d'un projet de prématuration de 18 mois.

Fort de ces résultats préliminaires, notre objectif vise maintenant à i) isoler de nouveaux composés inhibiteurs naturels du QS à partir des souches de l'épimicrobiote algal ; ii) les intégrer dans une peinture autopolissante à base d'eau ; iii) évaluer leur capacité à se substituer aux agents biocides commerciaux traditionnels ; iv) caractériser leur écotoxicité sur des organismes marins.

3. JUSTIFICATION DE L'APPROCHE SCIENTIFIQUE

Ce projet, résolument pluridisciplinaire, combine la chimie des produits naturels (MCAM, MNHN - S. Prado), l'écologie microbienne (LBBM, Sorbonne Université, R. Lami) et la chimie des matériaux (LBBM, SU, L. Marcon). Il se structure autour de 3 axes distincts, exploitant les compétences complémentaires des encadrants.

Axe 1. Nouveaux inhibiteurs du QS. Les souches productrices de composés anti-QS seront cultivées à grande échelle pour isoler spécifiquement les composés inhibiteurs. L'analyse structurale de ces composés sera réalisée à l'aide de méthodes spectroscopiques telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectrométrie de masse (MS),

au sein des plateformes analytiques du MNHN. Les composés isolés seront ensuite purifiés et évalués pour leur activité anti-QS selon des protocoles expérimentaux rigoureusement établis par le LBBM. **Moyens** : Laboratoire de chimie MNHN, laboratoire de bactériologies du MNHN, plateformes analytiques du MNHN (RMN et MS), LBBM (tests anti-QS). **Personnes impliquées** : doctorant(e), S. Prado, R. Lami **Résultats attendus** : 30 composés inhibiteurs du QS. **Livrables** : 0-18 mois.

Axe 2. Peintures autopolissantes. Les inhibiteurs du QS isolés précédemment seront incorporés dans une formulation de peinture antifouling sans solvant organique. Cette formulation sera élaborée à partir d'un mélange de résine polyacrylique et de colophane en tant que liant [6]. Les caractéristiques physico-chimiques des peintures obtenues seront ensuite évaluées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, viscosimétrie, microscopie électronique et profilométrie. **Moyens :** LBBM et plateforme BIO2MAR (plateforme instrumentée de l'Observatoire de Banyuls). **Personnes impliquées :** doctorant(e), L. Marcon. **Résultats attendus :** entre 1 et 5 formulations de peinture antifouling optimisée. **Livrables :** 12-24 mois.

Axe 3. Évaluation de l'efficacité antifouling et écotoxicité. L'efficacité antifouling des peintures appliquées sur des panneaux d'essais en acier sera évaluée en plusieurs étapes : tout d'abord à l'aide de souches modèles marines représentatives de l'environnement marin, puis à travers des incubations en aquarium et des essais en pleine mer. Ces approches permettront une caractérisation précise des stades pionniers de la croissance des biofilms marins. Parallèlement, l'écotoxicité des revêtements produits sera testée par une combinaison de tests normés et innovants. Il est à noter que toutes les techniques nécessaires à l'axe 3 sont déjà en place au LBBM. **Moyens :** Laboratoire LBBM et plateforme BIO2MAR. **Personnes impliquées :** doctorant(e), R Lami. **Résultats attendus :** Évaluation de la cinétique de colonisation des microorganismes sur les revêtements conçus, à l'aide de souches modèles et d'incubation en aquarium à eau de mer circulante. **Livrables :** 24-30 mois.

4. ADEQUATION A L'INSTITUT DE LA TRANSITION ENVIRONNEMENTALE

Ce projet propose de nouvelles peintures autopolissantes antifouling écoresponsables, contribuant ainsi à la transition environnementale en réduisant les impacts négatifs sur les écosystèmes marins. En répondant aux exigences réglementaires européennes, il s'inscrit dans une démarche visant à créer une industrie maritime plus respectueuse de l'environnement et à promouvoir des pratiques durables. Nos revêtements offrent également des perspectives au-delà du secteur maritime, dans des domaines confrontés à des problématiques similaires (revêtements antibactériens pour dispositifs médicaux, films autonettoyants pour matériaux de construction, etc.).

5. REFERENCES

[1] P.-Y. Qian, A. Cheng, R. Wang, et R. Zhang, « Marine biofilms: diversity, interactions and biofouling », *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 20, n° 11, p. 671-684, nov. 2022, doi: 10.1038/s41579-022-00744-7.

[2] O. P. Abioye, C. A. Loto, et O. S. I. Fayomi, « Evaluation of Anti-biofouling Progresses in Marine Application », *J. Bio- Tribo-Corros.*, vol. 5, n° 1, p. 22, mars 2019, doi: 10.1007/s40735-018-0213-5.

[3] I. Amara, W. Miled, R. B. Slama, et N. Ladhari, « Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review », *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 57, p. 115-130, janv. 2018, doi: 10.1016/j.etap.2017.12.001.

[4] S. Dobretsov, M. Teplitski, M. Bayer, S. Gunasekera, P. Proksch, et V. J. Paul, « Inhibition of marine biofouling by bacterial quorum sensing inhibitors », *Biofouling*, vol. 27, n° 8, p. 893-905, sept. 2011, doi: 10.1080/08927014.2011.609616.

[5] E. Adouane, R. Lami et S. Prado," Importance of quorum sensing crosstalk in the brown alga *Saccharina latissima* epimicrobiome", IScience, accepted.

[6] D. M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen, et C. Weinell, « Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: Rosin-based systems », *Prog. Org. Coat.*, vol. 53, n° 4, p. 256-275, août 2005, doi: 10.1016/j.porgcoat.2005.03.008.

6. PUBLICATIONS PERTINENTES DES ENCADRANTS SUR LE SUJET (5 REFERENCES).

L. Marcon *et al.*, *Chem. Comm.*, vol. 47, no. 18, p. 5178 (2011) doi: 10.1039/c1cc10338e ; **S. Prado** *et al.,* "Microbiota and Chemical Ecology" in *Chemical Ecology* (2016) doi: 10.1002/9781119329695.ch4 ; A. Tourneroche, **R. Lami**, **S. Prado** *et al.*, "*Front. Microbiol.*, vol. 10, p. 1693 (2019) doi: 10.3389/fmicb.2019.01693 ; **R. Lami** *et al.*, (2021).
Int. Biodeterior. Biodegradation, vol. 162, 105230 (2021) doi: 10.1016/j.ibiod.2021.105230 ; M. Vallet, **R. Lami**, **S. Prado** *et al.*, *Front. Mar. Sci.*, vol. 7, p. 601 (2020) doi: 10.3389/fmars.2020.00601