

Études sur les peintures sous-marines :

Contribution à l'étude du comportement des peintures anti-salissures

II. Influence de la concentration de toxiques

par V. RASCIO, J.-J. CAPRARI et R. BASTIDA (*)

Laboratoire d'Essai de Matériaux et de Recherches Technologiques,
Institut de Biologie Marine et Conseil National de Recherches Scientifiques et Techniques. République Argentine.

Nous avons continué avec l'étude du comportement des peintures antisalissures dans les conditions naturelles du port de Mar del Plata (Argentine).

Des expériences en radeau ont été faites afin d'établir l'influence de l'accroissement de la quantité de matières de charge sur le pouvoir antisalissure des peintures à la colophane et vinyliques.

On donne un rapport sur les formules capables de prévenir complètement la fixation d'organismes pendant une année dans le port indiqué ci-dessus.

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF ANTIFOULING PAINTS PROPERTIES. II. Influence of the toxics concentration. — *This is the second part of an extensive study on fouling and antifouling paints' properties under the hydrological and biological conditions of the port of Mar del Plata (Argentina).*

Raft trials were made to show that the antifouling power of rosin and vinyl antifouling paints was reduced when increasing amounts of ferric oxyde were added to the pigment.

The paper also provides information about formulations which fully prevent fouling grow during one year under the conditions described.

View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk

brought to you by  CORE
provided by Aquatic Commons

Dans ce travail on continue des expériences pré-alables se rapportant au comportement des peintures antisalissures sur des radeaux [8, 9]. Notre but principal est d'établir l'influence des différentes variables de composition sur le pouvoir toxique des peintures pour les carènes des bateaux.

Les problèmes posés par les salissures biologiques qui se fixent et se développent sur les coques de navires ont été déjà examinés par les auteurs [10]. Voilà pourquoi cet aspect du problème va être l'objet d'un bref exposé.

Les organismes sessiles augmentent la friction de la carène dans l'eau et réduisent la vitesse (pour une même vitesse il y a une augmentation de la consom-

mation de combustible). De plus, certaines espèces d'organismes détériorent le revêtement protecteur, donnant lieu à la formation de piqûres et à la destruction locale de l'acier.

Presque toutes les recherches sur des problèmes de biologie appliquée aboutissent à employer utilement les ressources vivantes de la nature et à éviter que l'action nuisible de l'activité humaine modifie négativement le milieu naturel. En rapport avec les salissures biologiques, ou « fouling », et aux tarets (organismes perforants), le problème est considéré du point de vue de son but primordial : éliminer ou éviter l'action de ces organismes sur les surfaces immergées dans l'eau de mer. Cette action arrive parfois à empê-

(*) Membres du Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM).



cher le développement des espèces qui ont été spécialement cultivées (c'est le cas de quelques Mollusques ou Crustacés).

Les peintures antisalissures présentent des caractéristiques très particulières du point de vue de leur mode d'action. Le film, immergé dans l'eau de mer, modifie d'une façon continue ses caractéristiques, en solubilisant les toxiques employés dans les formules; de cette manière, le film de peinture antisalissure protège la carène des bateaux. Pendant toute la vie utile de la peinture (1 à 3 ans) on doit obtenir un degré de lixiviation uniforme et au-dessus d'une quantité critique. La protection la plus importante doit être assurée pendant le séjour du bateau dans les ports, où la possibilité de fixation est très grande. Malheureusement, pendant la navigation il y a toujours une dépense de toxique (les organismes se fixent seulement à des vitesses inférieures à 1-2 nœuds) impossible à éviter et qui réduit le temps d'action de ces produits.

Le toxique libéré exerce son action spécialement sur les larves des organismes salissants, qui s'approchent de la surface peinte ou qui entrent en contact avec la carène. D'accord avec WISELY [12] on peut considérer trois possibilités d'action : écartement de l'organisme, altérations organiques importantes avant sa fixation définitive ou, finalement, action toxique qui aura lieu après la fixation. Ces trois manières d'action ont été nommées respectivement par WISELY : *repoussement, mortalité préfixation et mortalité après fixation*.

La mise en solution du toxique est assurée par sa solubilité dans l'eau de mer, ce qui donne lieu à la formation d'une couche liquide, très mince, contenant

une haute concentration de toxique. Le mécanisme de la mise en solution se poursuit sans interruption, parce que le liant est aussi solubilisé par l'eau de mer. Cette action est due à la présence d'une résine acide, la colophane (rosin WW); sa solubilité est contrôlée en utilisant des produits insolubles, tels que les vernis formophénoliques, les résines vinyliques, etc.

Par conséquent, le film de peinture réduit son épaisseur en fonction du temps d'immersion. La durabilité de la peinture est en rapport avec la composition du liant et aussi avec l'épaisseur initiale qui a été appliquée pendant le carénage.

De plus, il faut considérer l'action des produits insolubles qui se forment dans la réaction entre le toxique ou le liant et l'eau de mer [9], ou la présence du voile de Bactéries, de Diatomées et de Protozoaires adhérant sur le film [8]. Ces conditions peuvent produire une altération ou une modification dans l'action de la peinture.

Il faudra donc tenir compte non seulement des conditions hydrologiques (salinité, pH, température, oxygène dissous, etc.), mais aussi de la vitesse de déplacement de l'eau sur la carène, action hydrodynamique très importante.

Nos études ont été réalisées [1, 2, 3] dans le port de Mar del Plata, sur la côte atlantique de l'Argentine. On y a enregistré une fixation de salissures très importante en rapport avec le haut degré de pollution et la faible turbulence de l'eau. On y a établi, pour quelques espèces, des périodes de fixation d'environ neuf mois de l'année. Cette condition est très importante, en rapport avec l'étude des peintures antisalissures.

ESPÈCES DE SALISSURES IDENTIFIÉES

Les études biologiques ont été effectuées en recueillant des échantillons d'organismes fixés sur des plaques inertes en plastique (40 pour 30 cm), sablées avant l'expérience. On a utilisé deux séries de plaques : celles qui ont été placées et retirées au bout d'un mois (mensuelles) et celles accumulatives (placées pour rester pendant de plus longues périodes). Dans le premier cas on obtient un renseignement des organismes fixés pendant un mois, et leur étude nous indique les périodes de fixation des différentes espèces [2]. Les plaques accumulatives [3] nous renseignent sur l'évolution des communautés, c'est-à-dire sur leur succession, leur interaction, leur développement, etc., depuis le commencement de l'expérience et jusqu'au moment où l'échantillon est obtenu (1, 2, 3, etc., jusqu'à 12 mois).

Dans les figures 1 à 4, on a représenté la fixation des différentes espèces sur les plaques mensuelles

placées à quatre profondeurs différentes (de la surface jusqu'à 2,10 m). Les essais sur les peintures ont été faits dans les niveaux B (0,50 à 0,90 m), C (1,10 à 1,50 m) et D (1,70 à 2,10 m). Excepté le cas des Algues (*Enteromorpha intestinalis*, *Polysiphonia* sp. et *Ceramium* sp.), pour les autres organismes on ne trouve pas de différences importantes dans les périodes de fixation.

Les salissures les plus importantes identifiées dans le port de Mar del Plata [2, 3] sur la totalité des plaques (mensuelles et accumulatives) sont portées sur le tableau I.

Les résultats des recherches biologiques nous indiquent que, du point de vue écologique, la température est le facteur qui détermine la fixation des salissures dans la zone d'études. On y trouve une *période de fixation intense* (dans les mois de tempé-



TABLEAU I

Liste d'organismes fixés pendant l'année d'expériences [2, 3]

<p style="text-align: center;">ALGUES</p> <p>Diatomées : <i>Amphora</i> sp., <i>Cocconeis</i> sp., <i>Grammatophora</i> spp., <i>Licmophora lyngbyei</i> fa. <i>elongata</i>, <i>Licmophora lyngbyei</i> fa. <i>abreviata</i>, <i>Licmophora lyngbyei</i> fa. <i>minor</i>, <i>Navicula</i> spp., <i>Nitzschia closterium</i>, <i>Nitzschia longissima</i>, <i>Pinnularia</i> sp., <i>Plagiogramma</i> sp., <i>Thalassiothrix nitzschioides</i>, <i>Pleurosigma</i> sp., <i>Synedra affinis</i>, <i>Coscinodiscus</i> sp., <i>Melosira sulcata</i>.</p> <p>Cyanophycées : <i>Phormidium corium</i>, <i>Lyngbia lutea</i>, <i>Microcoleus tenerrinus</i>.</p> <p>Chlorophycées : <i>Cladophora</i> sp., <i>Enteromorpha intestinalis</i>, <i>Ulva lactuca</i>, <i>Bryopsis plumosa</i>.</p> <p>Phéophycées : <i>Petalonia fascia</i>, <i>Ectocarpus confervoides</i>.</p> <p>Rhodophycées : <i>Bangia</i> sp., <i>Polysiphonia</i> sp., <i>Ceramium</i> sp., <i>Porphira umbilicalis</i>.</p> <p style="text-align: center;">PROTOZOAIRES</p> <p><i>Peridinium</i> sp., <i>Amoeba</i> sp., <i>Zoothamnium</i> sp., <i>Vorticella</i> sp., <i>Euplotes</i> sp., <i>Frontonia</i> sp., <i>Trachelonema</i> sp., <i>Lacrymaria</i> sp., <i>Mesodinium</i> sp.</p> <p style="text-align: center;">CŒLENTÉRÉS</p> <p><i>Tubularia crocea</i>, <i>Gonothyrea inornata</i>, <i>Obelia angulosa</i>, <i>Actiniaires</i>.</p> <p style="text-align: center;">NÉMERTIENS</p> <p style="text-align: center;">ROTIFÈRES</p> <p style="text-align: center;">NÉMATODES</p>	<p style="text-align: center;">BRYOZOAIRES</p> <p><i>Bugula</i> sp., <i>Bowerbankia gracilis</i>, <i>Membranipora</i> sp.</p> <p style="text-align: center;">MOLUSQUES</p> <p><i>Pyrene paessleri</i>, <i>Eubranchus</i> sp., <i>Siphonaria lessoni</i>, <i>Buccinanops</i> sp., <i>Saxicava solida</i>, <i>Brachyodontes rodriguezii</i>, <i>Mytilus platensis</i>.</p> <p style="text-align: center;">ANNÉLIDES</p> <p><i>Eupomatus</i> sp., <i>Hydroides norvegica</i>, <i>Mercierella enigmatica</i>, <i>Serpula vermicularis</i>, <i>Polydora ciliata</i>, <i>Syllis robertiana</i>, <i>Dorvillea</i> sp., <i>Thelepus</i> sp., <i>Halosydnella australis</i>, <i>Cirratulus cirratus</i>.</p> <p style="text-align: center;">PYCNOGONIDES</p> <p><i>Anoplodactylus</i> sp.</p> <p style="text-align: center;">CRUSTACÉS</p> <p>Copépodes : <i>Tisbe</i> cf. <i>furcata</i>, <i>Harpacticus</i> sp. Amphipodes : <i>Caprella dilatata</i>, <i>Corophium</i> sp. Isopodes : <i>Sphaeroma</i> sp., <i>Idotea baltica</i>. Cirripèdes : <i>Balanus amphitrite</i>, <i>Balanus trigonus</i>, <i>Balanus</i> sp. Décapodes : <i>Pachycheles haigae</i>, <i>Pelidnota rotunda</i>, <i>Pilumnoides hassleri</i>, <i>Plathyxantus crenulatus</i>, <i>Cyrtograpsus angulatus</i>, <i>Cyrtograpsus altimanus</i>.</p> <p style="text-align: center;">TUNICIERS</p> <p><i>Ciona intestinalis</i>, <i>Molgula robusta</i>, <i>Molgula manhattensis</i>, <i>Molgula occidentalis</i>.</p>
---	---

rature plus élevée) et une autre période de fixation faible. On a enregistré des différences sensibles de température entre les périodes 1966/67 et 1967/68. Pour cette dernière, une température moyenne plus haute pendant les mois d'automne et d'hiver a élargi la période de fixation de quelques espèces. La connaissance de ce phénomène, associée au meilleur comportement obtenu avec quelques peintures, nous a donné un renseignement très important se rapportant aux changements de composition qui ont été appliqués dans les formules. La salinité, presque uniforme pendant toute l'année, est une variable de moindre importance dans notre zone d'études.

Dans l'analyse des échantillons recueillis sur les

plaques inertes, on a exprimé les résultats avec une échelle pour laquelle on a établi quatre degrés :

- (A) Abondante,
- (F) Fréquence,
- (P) Petite,
- (R) Rare.

Les figures 1 à 4 ont été préparées sur la base de cette échelle, le trait le plus gros correspondant à la fixation abondante, le plus faible à la fixation rare. Cette méthode est celle qui est appliquée dans les publications du Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (C.O.I.P.M.), en rapport avec les



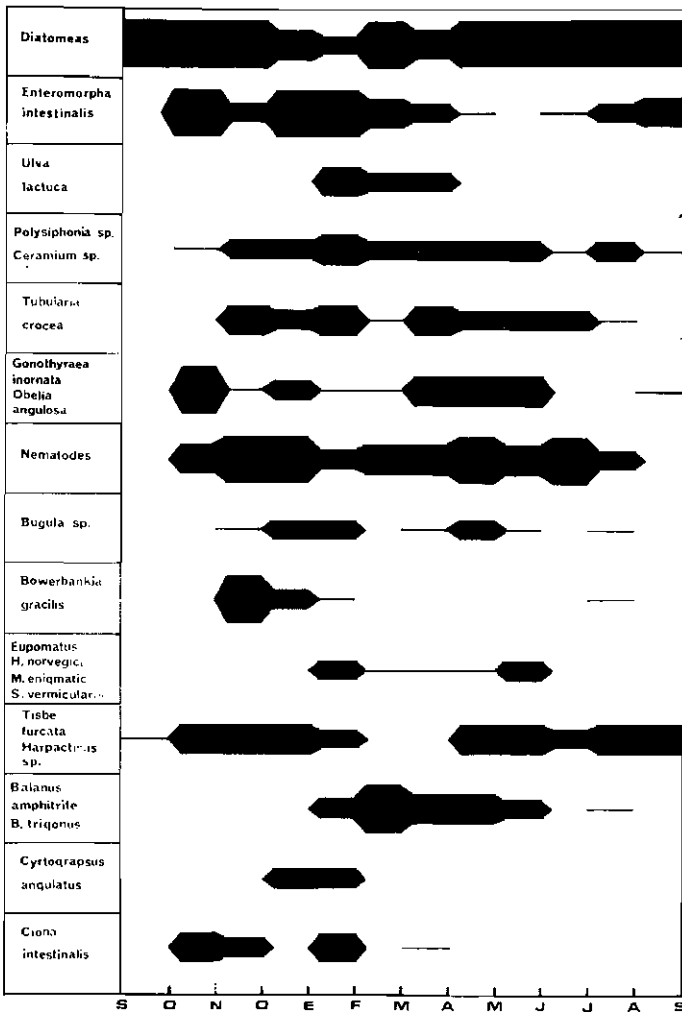


FIG. 1.

Fixation de salissures jusqu'à 0,30 m de profondeur.

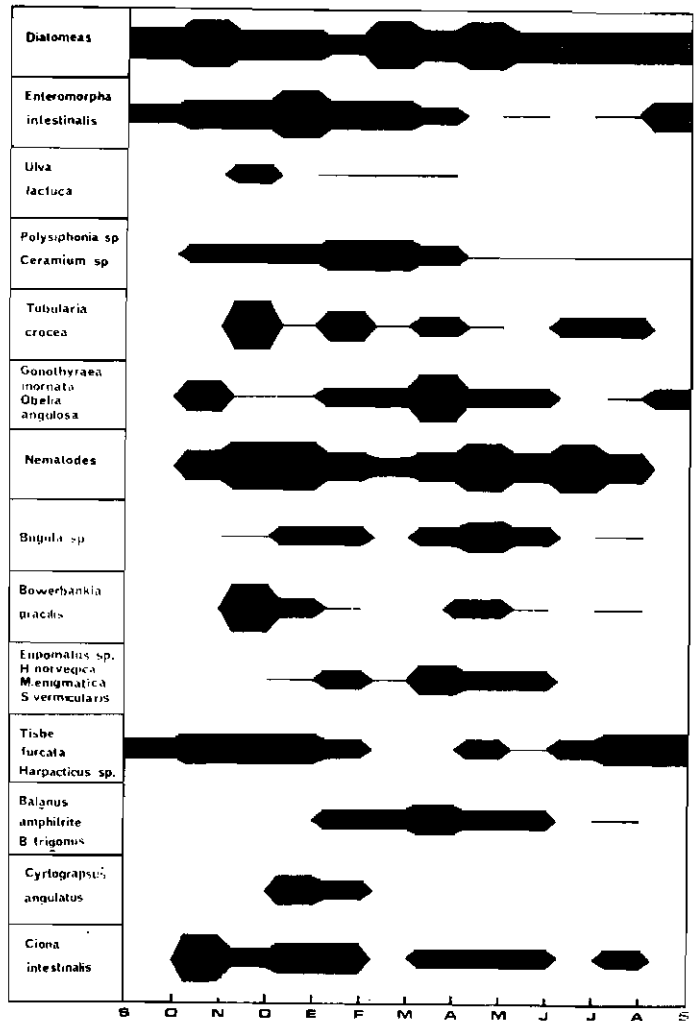


FIG. 2.

Fixation de salissures entre 0,50 et 0,90 m de profondeur.

études effectuées dans les ports de l'Europe et des États-Unis. De plus, des photos prises en couleurs et en noir et blanc complètent nos observations.

La colonisation du substrat est assez uniforme pour les différentes espèces. Les Bactéries se fixent les premières, et arrivent à de très grandes concentrations (10^7 individus/cm²). Après 48 heures on trouve des Diatomées, qui montent à une concentration de 10^4 individus/cm² après les premiers dix jours d'immersion de la plaque. Cette donnée correspond aux niveaux supérieurs, ayant un haut degré d'éclairage.

Les Protozoaires commencent à se fixer après les premiers 20 jours, et on a enregistré une densité de 10^3 individus/cm². A cette époque commence la fixation des algues supérieures.

Toutes les espèces nommées constituent le *Voile bactérien* ou « slime film », pellicule initiale présentant un aspect gélatineux et une épaisseur variable.

Ce film initial joue un rôle très important dans la fixation d'autres espèces. Il modifie sensiblement les caractéristiques de la surface initiale et donne les conditions nécessaires pour obtenir une bonne adhérence. Il a une importance très grande du point de vue alimentaire pour certaines espèces, étant donné qu'il constitue une couche ou substrat trophique.

D'autres salissures ont besoin, pour se fixer, de la présence d'organismes d'une taille plus grande, avec lesquels ils constituent des associations avec un certain degré de développement. C'est le cas de *Sphaeroma* sp., *Idotea baltica*, *Pilumnoides hassleri*, *Pachycheles haigae*, *Mytilus platensis*, *Brachydontes*



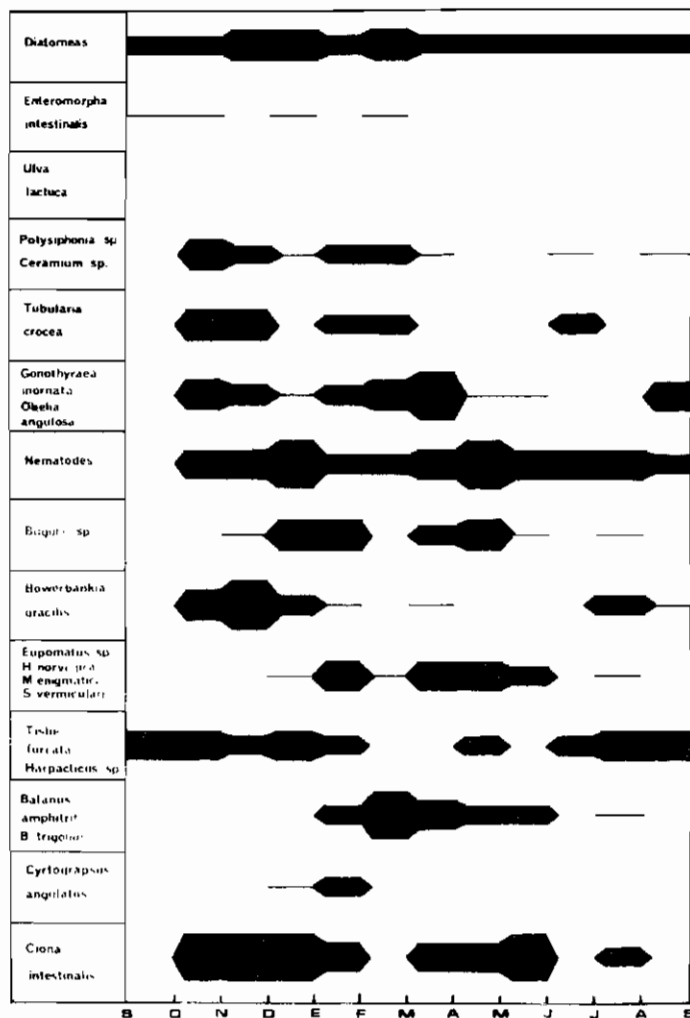


FIG. 3.

Fixation de salissures entre 1,10 et 1,50 m de profondeur.

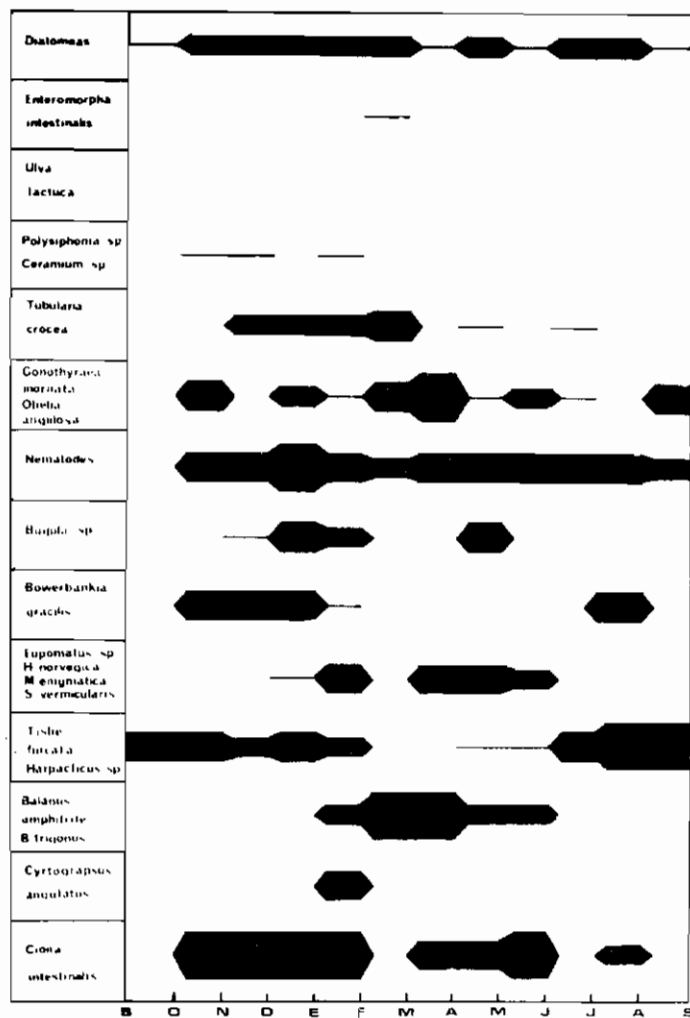


FIG. 4.

Fixation de salissures entre 1,70 et 2,10 m de profondeur.

rodriguezii, et de quelques espèces de mollusques qui se trouvent seulement sur les plaques accumulatives, et non sur les plaques mensuelles.

Le procédé de fixation des salissures doit être considéré, évidemment, comme *une vraie succession écologique*, avec des caractéristiques très spéciales,

parce que les *périodes saisonnières*, la *rapidité de colonisation des substrats* et de *développement* ne permettent pas la détermination exacte de toutes les étapes de la succession. Il faudra entreprendre des études plus complètes, par des observations faites sur de plus courtes périodes.

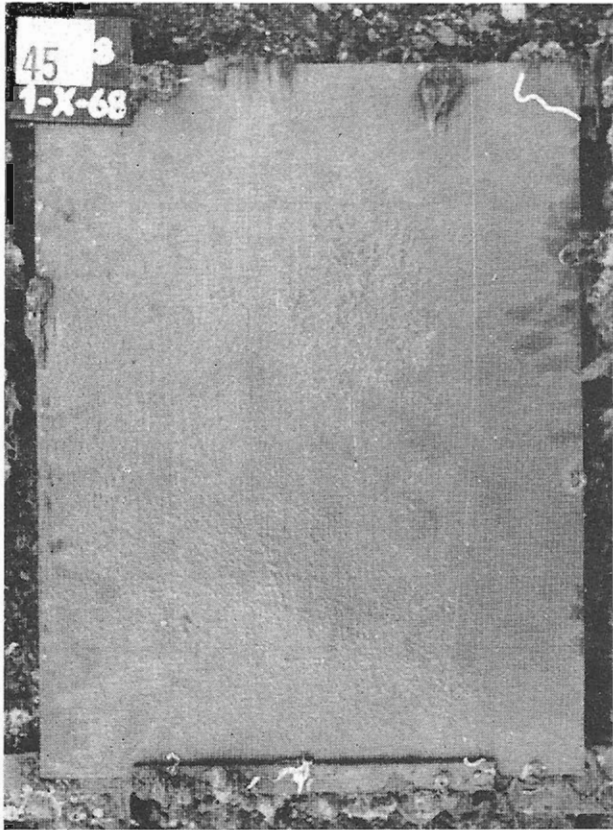
PEINTURES ANTISALISSURES. FORMULES ÉTUDIÉES

Dans nos premières expériences sur ce type de peintures [8], nous avons établi l'influence du type de toxique et de la solubilité du liant sur le comportement de la peinture.

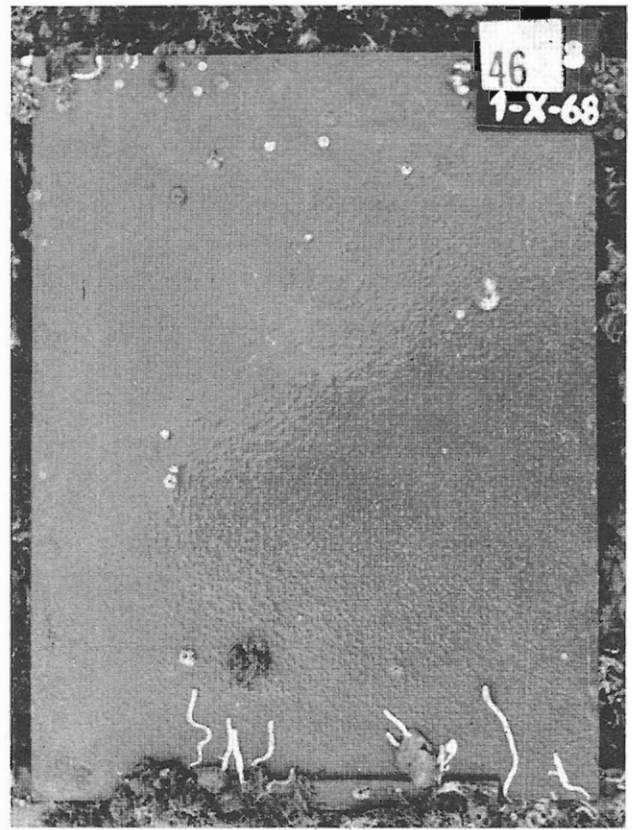
Dans les *peintures à la colophane* on avait obtenu

des plaques sans fixation en utilisant le mélange $\text{Cu}_2\text{O} - \text{AsO}_4\text{Hg}_3$, et une faible fixation avec l'oxyde cuivreux employé seul. Dans les *produits vinyliques*, le meilleur comportement avait été établi pour le TBTO (tributyl-tin-oxyde) (fixation 0) ; avec

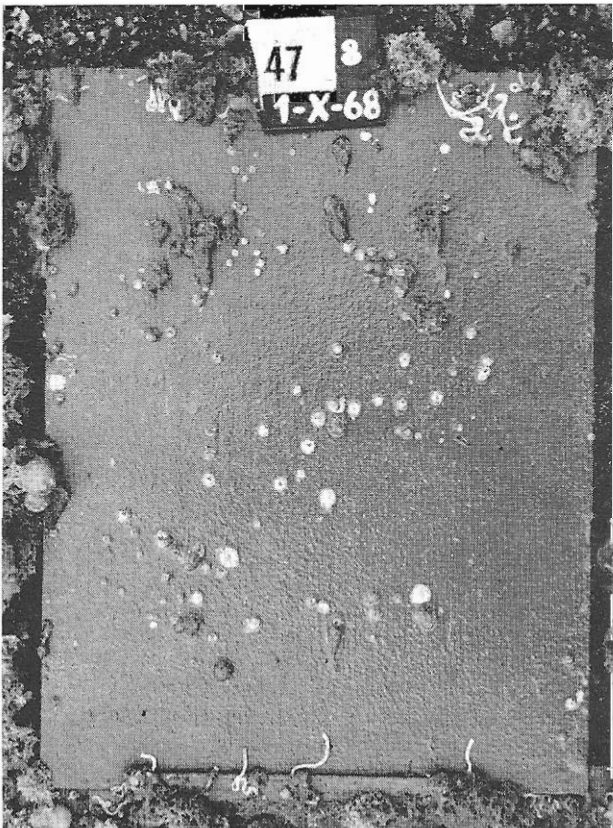




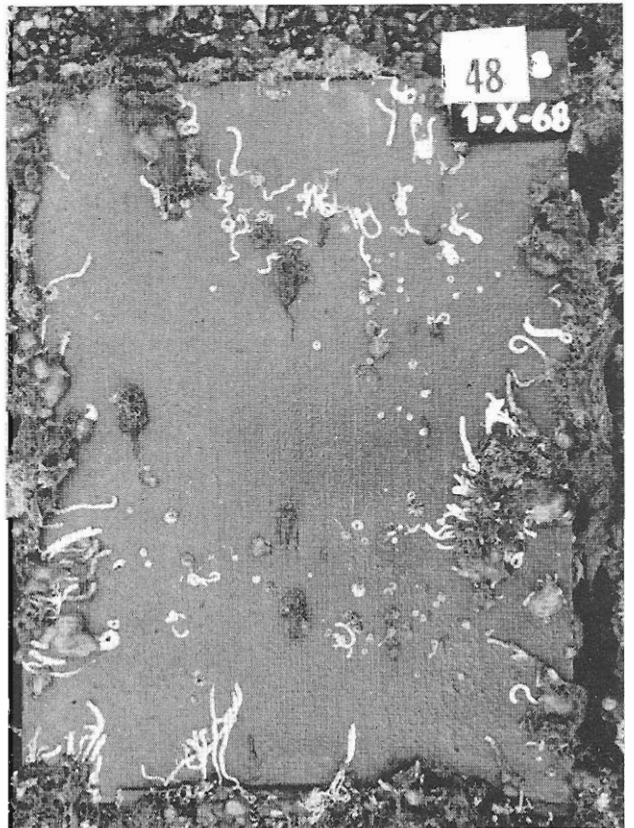
A : Toxiques seulement : fixation 0



B : Toxiques/charges 4/1 : fixation 1-2



C : Toxiques/charges 2/1 : fixation 2-3



D : Toxiques/charges 1/1 : fixation 3-4

FIG. 5. Influence de l'utilisation de matières de charge dans des peintures à base de colophane (toxiques : Cu_2O — HgO — ZnO)

TABLEAU II

Formules à base d'oxyde cuivreux (% en poids)

	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu ₂ O.....	47,8	38,3	31,9	23,9	43,4	34,5	28,6	21,5
ZnO.....	—	—	—	—	4,4	3,8	3,2	2,4
Fe ₂ O ₃	—	9,6	16,0	23,9	—	9,6	16,0	23,9
Stéarate d'aluminium.....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Colophane (rosin WW).....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Vernis formophénolique.....	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Solvants et diluants.....	26,3	26,2	26,2	26,3	26,3	26,3	26,2	26,3
Rapport toxiques/charge.....	—	4/1	2/1	1/1	—	4/1	2/1	1/1

TABLEAU III

Formules à base d'oxyde cuivreux et d'autres toxiques (% en poids)

	9	10	11	12	13	14	15	16
Cu ₂ O.....	36,7	29,4	24,6	18,4	33,4	29,4	24,6	18,4
HgO (*).....	11,1	8,9	7,3	5,5	10,0	9,0	7,3	5,5
ZnO.....	—	—	—	—	4,4	3,7	3,2	2,4
Fe ₂ O ₃	—	9,6	16,0	23,9	—	5,7	12,8	21,5
Stéarate d'aluminium.....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	25,5	2,5
Colophane (rosin WW).....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Vernis formophénolique.....	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Solvants et diluants.....	26,3	26,2	26,2	26,3	26,3	26,2	26,3	26,3
Rapport toxiques/charge.....	—	4/1	2/1	1/1	—	4/1	2/1	1/1

(*) Dans d'autres formules le AsO₄Hg₃ ou le As₂O₃ remplacent le HgO. (Peintures 17/24 et 25/32, respectivement.)

les toxiques Cu₂O, Cu₂O — As₂O₃ et Cu₂O — HgO on avait un degré de fixation I.

Ces résultats ont été utilisés comme base pour les changements à faire dans les formules, spécialement du point de vue de l'amélioration de ses caractéristiques de solubilité.

De plus, dans cette deuxième partie du travail, nous avons pour but d'établir aussi l'influence de la concentration de toxiques dans le film sec, et du rapport

toxiques/matières de charge. Une troisième variable était celle de confirmer l'influence du temps de broyage de l'oxyde cuivreux, dans le cas des peintures à la colophane.

On a préparé les échantillons suivants :

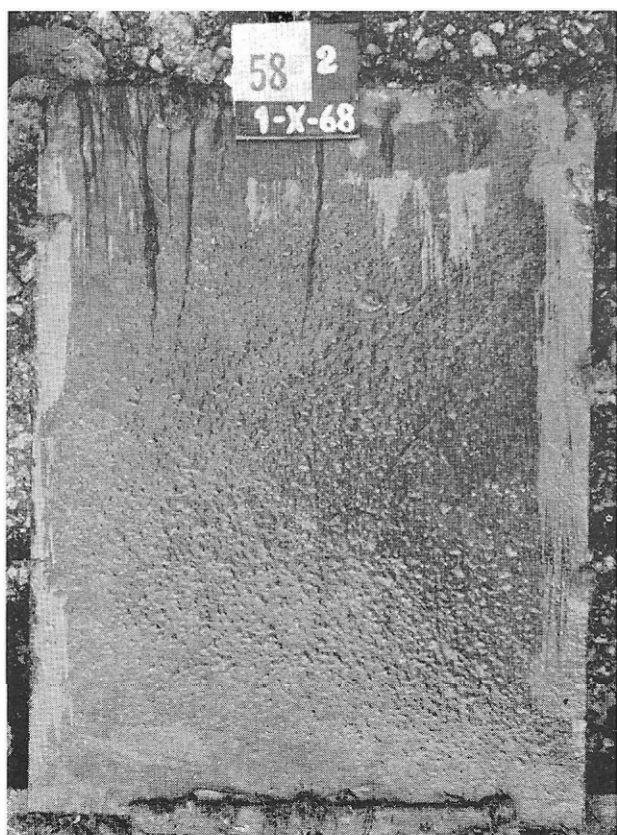
a) PEINTURES A LA COLOPHANE (oléorésineuses, liant soluble). Le plastifiant est un vernis de résine formophénolique, modifiée avec un standolie d'huile de lin-bois de Chine (rapport colophane/liant, 4,5/1).



TABLEAU IV

Formules de peintures vinyliques (% en poids)

	A	B	C	D	E	F
Cu ₂ O.....	60,0	30,0	50,0	50,0	50,0	50,0
HgO.....	—	10,0	10,0	—	—	—
AsO ₄ Hg ₃	—	—	—	10,0	—	—
As ₂ O ₃	—	—	—	—	10,0	—
Fe ₂ O ₃	—	20,0	—	—	—	10,0
Colophane (rosin WW).....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Résine VYHH.....	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Phosphate de tricrésyl.....	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MIBK.....	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Toluène.....	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0



A : Toxique seulement : fixation 0



B : Toxique/charges 5/l : fixation 2.

FIG. 6.

Influence de l'utilisation de matières de charge dans des peintures vinyliques à base d'oxyde cuivreux



Pour chaque série d'échantillons on a préparé une peinture avec seulement des toxiques, et trois avec les rapports toxiques/oxyde de fer rouge 4/1, 2/1 et 1/1 (en poids). L'oxyde de zinc est considéré parmi les toxiques [8].

Les mélanges essayés sont les suivants :

Cu₂O
Cu₂O — ZnO
Cu₂O — HgO
Cu₂O — HgO — ZnO
Cu₂O — AsO₄Hg₃
Cu₂O — AsO₄Hg₃ — ZnO
Cu₂O — As₂O₃
Cu₂O — As₂O₃ — ZnO

Cu₂O — Fe₂O₃
Cu₂O — ZnO — Fe₂O₃
Cu₂O — HgO — Fe₂O₃
Cu₂O — HgO — ZnO — Fe₂O₃

Cu₂O — AsO₄Hg₃ — Fe₂O₃
Cu₂O — AsO₄Hg₃ — ZnO — Fe₂O₃
Cu₂O — As₂O₃ — Fe₂O₃
Cu₂O — As₂O₃ — ZnO — Fe₂O₃

Dans tous les cas le rapport pigment/liant des peintures a été fixé 1/0,45 (poids). Comme agent de matité on a utilisé le stéarate d'aluminium. Les formules de ces peintures sont portées sur les *tableaux II* et *III*.

b) PEINTURES VINyliques (modifiées avec l'utilisation de colophane, c'est-à-dire à liant soluble). On emploie l'oxyde cuivreux seul et des mélanges de ce toxique avec HgO, AsO₄Hg₃ et As₂O₃ (*tableau IV*). Dans deux cas (Cu₂O et Cu₂O — HgO) on considère aussi l'influence de l'oxyde de fer rouge.

Le rapport résine vinylique VYHH (copolymère de chlorure-acétate de polyvinyle)/colophane (rosin WW) est fixé 1/1. Le phosphate de tricrésyl est utilisé comme plastifiant. Les rapports pigment/liant (1/0,225) et résine vinylique/plastifiant (4/1) sont aussi connus.

PROCÉDÉ EXPÉRIMENTAL

Les échantillons ont été préparés, comme dans toutes nos expériences, avec une broyeurse à boulets type laboratoire (volume de chaque peinture 0,225 l). Un temps de broyage de 3 h pour le Cu₂O et de 24 h pour le reste des constituants a été programmé ; dans une autre série on emploie un temps de broyage de 24 h pour tous les composants, l'oxyde cuivreux compris.

Les peintures ont été essayées sur des plaques d'acier, sablées et protégées avec du wash-primer vinylique et avec trois couches de peintures anticorrosion. Les plaques peintes ont été fixées sur les cadres du radeau et immergées dans l'eau de mer dans le port de Mar del Plata, 24 heures après l'application de la dernière couche. L'expérience a été

réalisée entre le 1^{er} octobre 1967 et le 1^{er} novembre 1968. D'autres renseignements plus complets sur l'aspect biologique du problème sont exposés par l'un des auteurs dans différents articles [1, 2, 3, 4].

On a poursuivi l'examen des plaques tous les deux mois ; les peintures ont été classées en accord avec l'échelle connue [8].

- 0 : Aucune fixation
- 1 : Fixation très faible ou traces
- 2 : Fixation faible
- 3 : Fixation modérée
- 4 : Fixation sévère
- 5 : Fixation très sévère

et on a utilisé aussi des références photographiques.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Le degré de fixation enregistré pendant 12 mois sur toutes les peintures est noté dans le *tableau V*.

Les résultats obtenus avec les peintures à base de colophane nous montrent que les propriétés antisalissures des peintures ont été réduites dans presque tous les cas par l'incorporation de matières de charge à la peinture. On observe cette tendance dans les mélanges Cu₂O — ZnO, Cu₂O — HgO, Cu₂O — HgO — ZnO,

Cu₂O — AsO₄Hg₃ et Cu₂O — AsO₄Hg₃ — ZnO. Dans les peintures à base de Cu₂O et de Cu₂O — Fe₂O₃, les quatre échantillons ont une fixation variable entre 0-1 et 2, mais le minimum de fixation correspond au rapport toxiques/oxyde de fer 4/1 ; la peinture avec l'oxyde cuivreux seul (fixation 2) présente des salissures sur les rebords de la plaque.

Toutes les peintures à base de Cu₂O — As₂O₃



TABLEAU V

Observation bimensuelle du fouling (Mar del Plata, octobre 1967/68)

TOXIQUES	RAPPORT TOXIQUES/ CHARGES	MOIS D'IMMERSION					
		2	4	6	8	10	12
PEINTURES A LA COLOPHANE							
Cu ₂ O	—	0	0-1	1	1	1-2	2
	4/1	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
	2/1	0	0-1	0-1	1	1	1
	1/1	0	1-2	1-2	2	2	2
Cu ₂ O — ZnO.....	—	0	1	1	1	1-2	1-2
	4/1	0	1	1-2	2	2	2
	2/1	1	2	2	—	—	— (*)
	1/1	3	3	4-5	5	5	5
Cu ₂ O — HgO	—	0	1	1	1	1-2	1-2
	4/1	0	1	1-2	2	2	2
	2/1	1	2	2	—	—	— (*)
	1/1	3	3	4-5	5	5	5
Cu ₂ O — HgO — ZnO. ...	—	0	0	0	0	0	0
	4/1	0	0	0-1	1	1	1-2
	2/1	0	0	0-1	1-2	2	2-3
	1/1	0	0	2	2-3	3	3-4
Cu ₂ O — AsO ₄ Hg ₃	—	0	0	0	0	0	0
	4/1	0	0	0	0	0	0
	2/1	0	0	0	0	0	0
	1/1	0	0	0-1	0-1	1-2	2
Cu ₂ O — AsO ₄ Hg ₃ — ZnO	—	0	0	0	0	0	0
	4/1	0	0	0	0	0-1	0-1
	2/1	0	0	0	0-1	0-1	1
	1/1	0	0	1	2	2	2
Cu ₂ O — As ₂ O ₃	—	0	0	2	2-3	2-3	2-3
	4/1	0	0-1	3-4	5	5	5
	2/1	0	2	3-4	5	5	5
	1/1	0	2	5	5	5	5
Cu ₂ O — As ₂ O ₃ — ZnO...	—	0	1-2	2-3	2-3	3-4	5
	4/1	0	1-2	3-4	4-5	5	5
	2/1	0	2	5	5	5	5
	1/1	0	1-2	4	4-5	5	5
PEINTURES VINyliQUES							
Cu ₂ O	—	0	0	0	0	0	0
Cu ₂ O — HgO	—	0	0	0	0	0	0
Cu ₂ O — AsO ₄ Hg ₃	—	0	0	0	0	0	0
Cu ₂ O — As ₂ O ₃	—	0	0	0	0	0	0
Cu ₂ O — Fe ₂ O ₃	5/1	0	0-1	1-2	2	2	2
Cu ₂ O — HgO — Fe ₂ O ₃ ..	2/1	0	0	0	0	0	0

(*) Plaques perdues pendant l'expérience.



et $\text{Cu}_2\text{O} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ présentent une fixation très sévère. De ces échantillons on ne peut tirer aucune conclusion.

L'importance du temps de broyage peut être examinée si l'on considère les données expérimentales ; tous les échantillons ayant subi 24 h de broyage présentent plus de fixation que ceux dans lesquels l'oxyde cuivreux a été broyé pendant 3 h.

Les plaques complètement exemptes de fixation, peintures à liant soluble, sont celles des peintures préparées avec $\text{Cu}_2\text{O} - \text{AsO}_4\text{Hg}_3$ et $\text{Cu}_2\text{O} - \text{AsO}_4\text{Hg}_3 - \text{ZnO}$. Seulement l'une des peintures avec Cu_2O et une autre avec $\text{Cu}_2\text{O} - \text{HgO}$ donnent une protection comparable.

Toutes les peintures vinyliques ne contenant que des toxiques sont exemptes de fixation. Le liant utilisé (résine vinylique/colophane 1/1) semble avoir la solubilité convenable pour améliorer la performance des dites peintures, en rapport avec les formules essayées pendant la période 1966/67, même face à un milieu beaucoup plus agressif du point de vue biologique.

De nouvelles expériences sont maintenant en cours de réalisation, afin d'établir combien de mois ces peintures peuvent assurer une complète protection des carènes de navires.

L'utilisation de l'oxyde de fer rouge comme matière de charge dans les peintures vinyliques donne des résultats contradictoires. La formule avec $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (5/1) a une fixation 2 ; la peinture avec $\text{Cu}_2\text{O} - \text{HgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (rapport toxique/inerte 2/1) ne présente pas de fixation ; c'est dire que les matières de charge peuvent être utilisées dans les peintures vinyliques [7,11] dans quelques cas sans réduire leur pouvoir antisalissure. Il semble que l'effet de contact continu des particules de toxique n'est

pas très important, si l'on solubilise le liant à l'aide de l'utilisation de la colophane.

Du point de vue de l'efficacité antisalissure, si l'on analyse le comportement de toutes les formules étudiées, on trouve un premier groupe de 14 peintures conformes à la Norme IRAM 1185 (maximum de fixation, 1).

Un deuxième groupe de 10 peintures présente une densité de fixation qui oscille entre 1-2 et 2, avec une distribution des salissures par zones, et qui semble être due à l'épuisement partiel du film. Il faut accepter alors que, après un temps d'immersion dans l'eau de mer, l'action de dissolution puisse s'effectuer à quelques places du film avec une intensité supérieure ; l'on obtient de cette façon des zones ayant un différent degré de solubilité, et cela pourrait être une raison pour expliquer la fixation des organismes sur des parties isolées ou les rebords des plaques, c'est-à-dire les zones où les toxiques s'épuisent probablement plus vite.

DE WOLF [5], dans un article très récent, indique comme cause probable de ce manque d'uniformité, du point de vue toxique, l'existence sur une même surface de zones de différentes épaisseurs. De cette façon l'épuisement sera plus rapide aux zones de moindre épaisseur, et par conséquent, sur une même plaque, on pourra trouver des différences de taux de lixiviation après quelques mois d'immersion.

Il faudra poursuivre l'étude et la mise au point de ces formules pour en tirer des conclusions définitives.

Un troisième groupe de peintures (12 échantillons) présente une fixation supérieure à 2. Presque toutes ces peintures montrent leur échec à partir du deuxième mois d'exposition. Il semble que les toxiques restent à l'intérieur du film, sans être solubilisés par l'action de l'eau de mer.

CONCLUSIONS

1° Les expériences présentées nous renseignent sur la possibilité d'obtenir des peintures antisalissures capables d'éviter la fixation des organismes marins pendant une année, dans les conditions ambiantes de notre zone d'études. Cette exigence est établie dans la spécification argentine IRAM 1185 et par les armateurs de notre pays.

2° Des peintures antifouling efficaces peuvent être formulées avec un liant oléorésineux (colophane plastifié avec un vernis formophénolique) ou avec des résines vinyliques.

3° Dans les formules à la colophane, les peintures à base de $\text{Cu}_2\text{O} - \text{AsO}_4\text{Hg}_3$, avec ou sans oxyde de zinc, se révèlent de nouveau comme les plus

efficaces. Deux peintures, l'une avec Cu_2O et l'autre avec $\text{Cu}_2\text{O} - \text{HgO}$ ont les mêmes caractéristiques du point de vue de leur toxicité.

4° Si l'on augmente la quantité des matières de charge dans le pigment des peintures à la colophane, on diminue leur pouvoir antisalissure.

5° Pour les mêmes peintures, les échantillons ayant subi un temps de broyage de 3 h pour l'oxyde cuivreux ont une toxicité supérieure à celle des peintures broyées pendant 24 h.

6° Dans les formules vinyliques, tous les toxiques minéraux essayés évitent la fixation des salissures pendant 12 mois au minimum. En utilisant des matières de charge, les résultats ont été contradictoires.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] BASTIDA (R.). — Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata (Argentina). Compte rendu, 2nd. International Congress on Marine Fouling and Corrosion, Athens, 1968 (sous presse).

[2] BASTIDA (R. O.). — Les salissures biologiques dans le port de Mar del Plata, période 1966/67. I, Fixation sur des plaques mensuelles. LEMIT, série II, 1968 (en espagnol).

[3] BASTIDA (R. O.). — Les salissures biologiques dans le port de Mar del Plata, période 1966/67. II, Fixation accumulative. LEMIT, série II, 1969 (en espagnol).

[4] BASTIDA (R. O.). — Les salissures biologiques dans le port de Mar del Plata, période 1967/68 (en préparation).

[5] DE WOLF (P.). — The problem of quality in anti-fouling. *J. Oil. Col. Chem. Ass.*, 51, 944/60 (1968).

[6] IRAM 1185. — Méthode d'essai en radeau des peintures pour carène et ligne de flottaison. Buenos Aires, septembre 1967 (en espagnol).

[7] PARTINGTON (A.). — Antifouling compositions. *Paint Technology*, March 1964.

[8] RASCIO (V.) et CAPRARI (J.-J.). — Contribution à l'étude du comportement des peintures antisalissures. I. Influence du type de toxique et de la solubilité du liant. *Peintures, Pigments, Vernis*, 45, 102/113, février 1969.

[9] RASCIO (V.). — Peintures antifouling. *Navitecna*, XXII, n° 4, 120/24, 1968, et n° 5, 145/50, 1968 (en espagnol).

[10] RASCIO (V.). — Le problème de la corrosion sous-marine et des salissures biologiques sur les carènes des bateaux. *Navitecna*, XXI, n° 2, 281/88, 1967 (en espagnol).

[11] VAN LONDEN (A. M.). — The mode of action of antifouling paints. *Verf-instituut TNO*, Report 62 C, october 1964.

[12] WISELY (B.). — *Nature*, 193, 543, 1962 ; 203, 1132, 1964.

Note. — Des publications plus complètes sur les aspects biologiques, et avec les photos qui ont été prises à la fin des expériences, peuvent être demandées aux auteurs (LEMIT, 52 entre 121 y 122, La Plata, Argentina).

