

ETUDE D'UN SURFACTANT PERFLUORE NON-TOXIQUE ACTIF EN ANTIFOULING PAR LE MICROSCOPE OPTIQUE POLARISANT (MOP) ET PAR IMAGEJ

STUDY OF A NON-TOXIC PERFLUORINATED SURFACTANT ACTIVE IN ANTIFOULING BY THE OPTICAL POLARIZING MICROSCOPE (OPM) AND BY IMAGEJ

A. BACHA⁽¹⁾, R. MEGHABAR⁽²⁾

⁽¹⁾Laboratoire Dimmer, Faculté Sciences et Technologie, Université de Djelfa (Algérie)

⁽²⁾Laboratoire de chimie des polymères, Université d'Oran 1, Ahmed Ben Balla (Algérie)
r.bika@yahoo.fr

RESUME

L'incorporation des atomes de fluores dans une chaîne carbonée est un procédé simple dans les polymères pour améliorer la capacité de protection des revêtements contre la corrosion atmosphérique, et ceci grâce à leur faible tension de surface, non mouillabilité par l'eau et l'huile et leur propriétés antisalissure. À cet effet, nous avons synthétisé un télomère perfluoré (tensioactif) à base d'acide acrylique (monomère).

La composition du télomère (tensioactif) employé est déterminée par résonance magnétique nucléaire (¹H RMN) et Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES). Les caractéristiques d'agrégation de ce télomère ont été examinées par le Microscope Optique Polarissant (MOP), et par le traitement du signal du logiciel imageJ.

MOTS CLES: Télomère ; tensioactif, antifouling (antisalissure), acide acrylique, microscope optique polarisant; ImageJ.

ABSTRACT

The incorporation of fluorinated carbon atoms in a chain is a simple process in polymers to improve the ability to protect against atmospheric corrosion coatings, and thanks to their low surface tension, no water wettability and oil and antifouling properties. To this end, we synthesized a surfactant perfluorinated based on acrylic acid (monomer).

The composition of the surfactant used is determined by nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and Steric Exclusion Chromatography (SEC). The aggregation of this telomere characteristics were examined by the Optical Microscope Polarizer (MOP), and the signal processing software imageJ.

1 INTRODUCTION

La salissure marine, habituellement nommée biofouling ou fouling marin, peut être définie comme l'accumulation indésirable de micro-organismes, végétaux et animaux sur les surfaces artificielles immergées dans l'eau de mer [1-5]. Les salissures marines sont un phénomène naturel aux conséquences économiques si importantes qu'elles deviennent intolérables, surtout en Méditerranée où ces effets prennent une acuité particulière en raison de la présence d'un grand nombre de navires (marchands et de guerre) [6] et de l'explosion de la navigation de plaisance

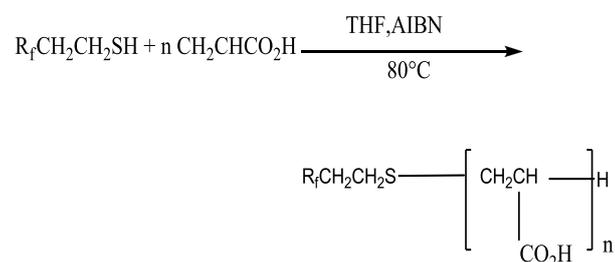
[7].

Ces préoccupations environnementales conduisent à développer de nouvelles peintures antifouling, respectueuses de l'environnement et efficaces sur une période de long terme.

Dans ce travail, on a préparé un télomère perfluoré acrylique [8-10] qui ne présente pas de risque environnemental (figure.1) [11-16].

Notre approche consiste à effectuer ce type de revêtement par une manière économique [17,18]. Le suivi de la peinture est représenté par une image numérique composée

de pixels. Une des premières opérations classiques est donc de convertir la taille des pixels en longueur physique.



R_f : Chaîne Perfluoré (C_8F_{17})

Figure 01: Réaction de télomérisation de l'acide acrylique (TAA)

2 PROCEDURES EXPERIMENTALES

2.1 Matériaux

Thiolperfluoré et l'acide acrylique (Fluka) étaient distillés sous vide avant emploi et stockés à 0°C pour éviter la polymérisation thermique. Tétrahydrofurane (THF), l'acétonitrile, l'éther et diméthylsulfoxyde (DMSO) (Merck) étaient les produits analytiques et utilisés directement sans davantage de purification. L'eau a été désionisée.

2.2 Mesures

Toutes les mesures RMN du proton ont été effectuées sur un spectromètre 360 WB Brücker (réf. Interne CDCl_3). Les déplacements chimiques sont exprimés en 10^{-6} .

Le Microscope Optique Polarisant ((MOP), Leica Leidz DMRXPI) utilise la lumière blanche, équipé par une caméra d'acquisition 3-LCD KY-F55B JVC; et est piloté par un logiciel adapté. Le chauffage et le refroidissement par l'azote liquide est assuré par un système LINKA associé au microscope MOP.

2.3 Télomérisation de l'acide acrylique

Un mélange de 7.2 g (0,1 mol) d'acide acrylique, 36 g (0.075 mol) du thiolperfluoré est ajouté goutte à goutte à 0.164 g (10^{-3} mol) d'AIBN dans 100 ml du THF. Le mélange est laissé sous agitation et sous barbotage d'azote à reflux du THF pendant quatre heures à température de 80°C . Après concentration, le mélange réactionnel est précipité dans l'acétonitrile afin d'éliminer le thiol et le monomère restant. Le produit obtenu est séché sous vide. RMN ^1H (D_2O): δ (ppm): 2.6, 2.75 (m, 4H, CH_2SCH_2), 2.8, 2.9 (t, 2H, CH_2COO), 3.3, 3.4 (s, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2$). On ne trouve pas le signal du proton de la fonction acide, à cause de l'échange rapide de ce dernier avec le D_2O .

2.4 Images d'MOP

Pour préparer la solution on introduit le télomère dans le tétrahydrofurane (THF), La solution est agitée pendant quelques heures. Après solubilisation, l'échantillon doit être déposé entre deux lames de verre thermiquement conductrice et optiquement transparente dans le visible. Le produit est chauffé régulièrement jusqu'à 80°C . Finalement le produit est refroidi et laissé au repos 5 mn à température ambiante. L'échantillon est alors prêt pour l'analyse microscopique. Dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats, on a fait l'expérience plusieurs fois.

2.5 ImageJ

ImageJ est un fascinant logiciel de traitement d'images et d'analyse d'image scientifique [19], autant par ses fonctions intrinsèques que par le riche ensemble de fonctions délivrées sous forme de plugins. Derrière une interface quelque peu désuète, ImageJ cache des fonctions simples d'accès, directes et puissantes pour l'analyse d'image. Ce logiciel est utilisé dans tous les domaines scientifiques, bien qu'un accent particulier soit mis sur l'imagerie biomédicale.

ImageJ possède un mécanisme simple, certains traiteurs d'images, de programmeurs, de chercheurs et d'utilisateurs ont travaillé dans leur domaine en développant ce logiciel [19].

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Synthèse du télomère d'acide acrylique (TAA)

La préparation des polymères d'acide acrylique, de faibles masses molaires [20], est d'une importance majeure. Le produit obtenu est hydrosoluble, trouve divers applications. Le produit préparé ici devrait être utilisé comme peinture antisalissure.

La présence du groupement fluoré en extrémité de chaîne permet la détermination des degrés de polymérisation des télomères.

La courbe de la figure. 2 illustre l'évolution de l'intensité du signal en fonction du volume d'élution du télomère d'acide acrylique TAA.

On observe que l'intensité maximale du pic du chromatogramme apparaît à 36,06 ml, le pic est étroit et symétrique typique d'un produit bien défini et isomoléculaire. La polydispersité M_w/M_n est de 1.24, ce chromatogramme confirme l'homogénéité du produit (figure.2).

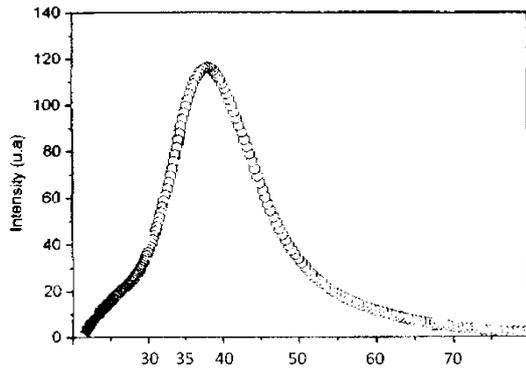


Figure 02: Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) du Télomère Acrylique

3.2 Etude de la Morphologie de la solution

La microscopie optique polarisée est un outil idéal pour déterminer les transitions de phases, la morphologie des solutions ainsi que les composites, la limite d'observation des objets est de l'ordre du micromètre [21-23].

Les observations par microscope optique à la lumière polarisée ont été effectuées en faisant varier la température couvrant la gamme de 20°C à 80°C.

La figure. 3a présente un exemple de petites gouttelettes dispersées dans la solution. Avec l'augmentation de la température (35°C, figure. 3b), on voit un phénomène de séparation de phase, en effet, le produit présente deux phases caractéristiques (on voit clairement le changement), ce phénomène se traduit par la diminution du nombre de gouttelettes de la solution et l'apparition des agrégats comme des îles et des vallées.

Dans la figure. 3c, l'image prise par MOP à 60°C, présente l'évolution de la morphologie du télomère. Sur cet image on constate que les agrégats qui ont été formés dans la figure. 3b, se rassemblent sous forme géométrique bien déterminées en créant quelque zone sombre (figure. 3c).

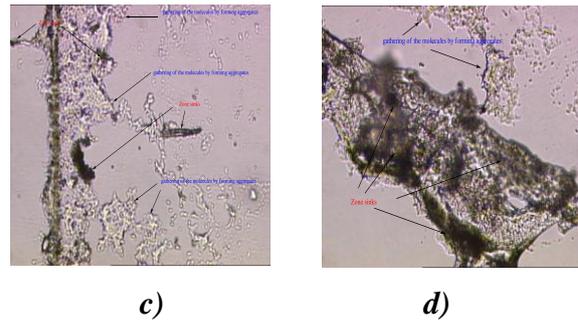
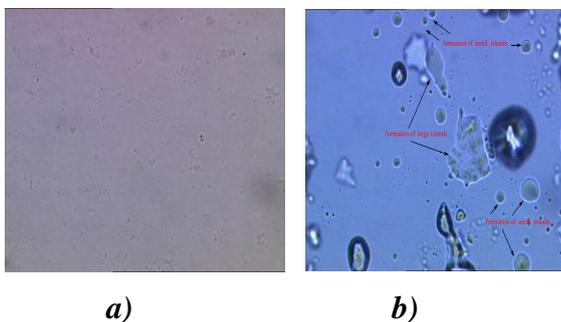


Figure 03: a) Schéma présente des petites gouttelettes dispersées dans le solvant à 20°C. b) Séparation de phases avec formation des agrégats à 35°C (Formation des îles). c) l'évolution de la morphologie à 60°C. d) Création d'un film en plastique à 80°C. c) et d) rassemblement des molécules en formant des agrégats et Zones noirs.

Si la température augmente un peu plus vers 80°C, le solvant commence à s'évaporer et on aura une seule couche de nature plastique avec beaucoup de zones sombres (figure. 3d).

Dans la rampe de refroidissement, le produit TAA ne revient pas à son état fondamentale, le chemin inverse n'est pas réversible (nous n'observons pas la même morphologie).

3.3 Etude par ImageJ

Le travail présenté dans cette partie n'est qu'une première ébauche destiné à cerner les points les plus importants du dépôt de la salissure.

A partir de prise de photos et en utilisant le logiciel ImageJ, on a donné une idée sur la forme et l'intensité de l'attaque des plaques par les microorganismes.

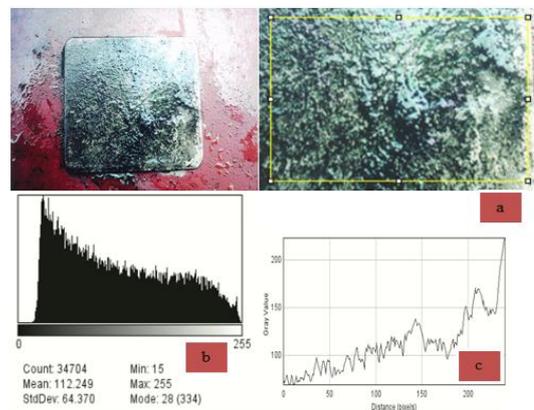


Figure 04 : Plaque témoin après 12 mois
Histogramme de répartition des surfaces de colonies (unité = mm²) après douze mois d'immersion

La forme de la figure 4 b, est variable car comme le montre la distribution de la circularité de celle-ci, cette forme varie à partir de 15. Le nuage noir correspond à une surface pleine de taches (voir la figure 4 a). Ceci est interprété par le nombre de microorganismes qui ont attaqués cette zone de la plaque.

Cette zone est large d'une intensité représentative par rapport aux figures précédentes.

Le pic du pixel mort n'existe pas car il n'y a pas de surface vide (figure 4 c), et la zone d'interception de la lumière par des microorganismes est entre 0 et 300 pixels (tout le périmètre).

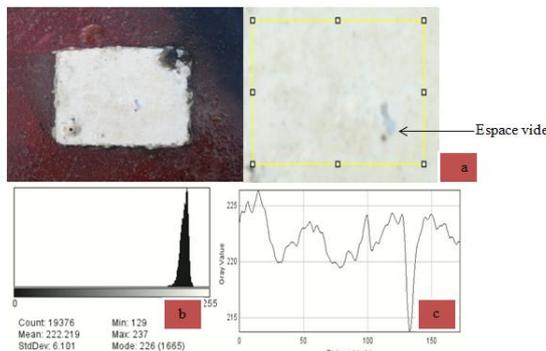


Figure 05 : Plaque du télomère acide acrylique. Histogramme de répartition des surfaces de colonies (unité = mm²) après douze mois d'immersion

La figure 5a, du télomère d'acide acrylique a une surface uniforme, la forme est plus harmonieuse et non intense (figure 5b).

La forme varie à partir de 129. Le pic noir est étroit correspond à une surface où il n'y a presque pas de taches (voir la figure 5b). Ceci est interprété par le nombre faible de microorganismes qui ont attaqués cette zone de la plaque (figure 5a).

Le pic du pixel mort apparaît à 140 (la figure 5c), ceci veut dire qu'il n'y a pas d'obstacles ou c'est à cause de cet espace vide, qui ne fait pas écran contre la lumière (l'espace non attaqué).

L'interception de la lumière par des microorganismes est entre 0 et 110 pixels, Cette zone est protégée.

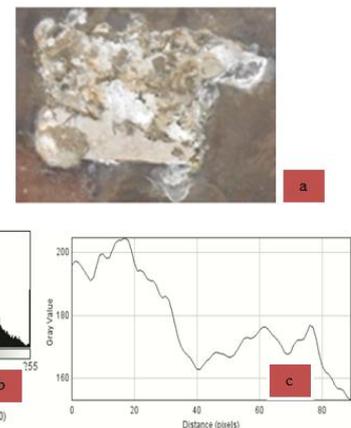


Figure 06: Plaque témoin (vingt-quatre mois). Histogramme de répartition des surfaces de colonies (unité = mm²) après vingt mois d'immersion

La plaque témoin a une surface gonflée avec une forme asymétrique intense (figure 6a). La couleur s'est transformée en couleur marron clair avec des creux sur toute la surface, ce système est un ensemble de microorganismes.

L'histogramme varie de 80 vers 255. Le pic noir est large au milieu avec une colline (figure.6b). Ceci dit que le nombre de microorganismes qui ont attaqués cette zone de la plaque se multiplie au fur et à mesure.

Le pic du pixel mort est largement faible, apparaît à 90 (figure 6c), pleines d'obstacles, l'interception de la lumière par des microorganismes est entre 0 et 90 pixels.

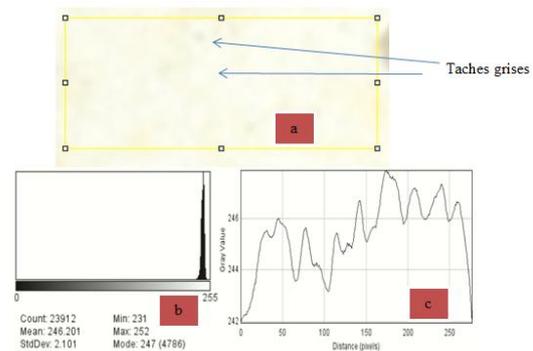


Figure 07 : Télomère d'acide acrylique, (vingt-quatre mois). Histogramme de répartition des surfaces de colonies (unité = mm²)

La figure 7a représenté par le télomère TAA a une surface lisse de forme homogène avec quelques zones sombre.

Son histogramme varie de 231 vers 252, avec un pic noir symétrique, très fin (figure.7b).

Dans cette zone, on ne trouve pas le pic du pixel mort car en ordonné en commence à 242 valeur gris (gray value, figure.7c), et l'interception de la lumière par les

microorganismes est très faible. Le produit TAA présente une bonne protection contre le développement de la salissure même après 28 mois.

4 CONCLUSION

La nécessité de déposer d'agents biocides aux performances toujours plus grandes, dans le domaine des revêtements peinture, a ouvert la voie ces dernières années, à une recherche fructueuse tant sur le plan fondamental qu'appliqué. Les propriétés recherchées sont principalement l'amélioration de l'efficacité, et la durée d'action, ainsi qu'une diminution de la toxicité et du coût d'utilisation. La solution retenue consiste à fixer temporairement un agent biocide, choisi pour étendre son spectre d'activité en fonction de la protection à assurer.

Nos efforts de recherche ont porté d'abord sur la préparation de revêtement antisalissure (télomère TAA).

Les résultats obtenus sont :

1. A partir de l'étude par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES), on peut dire que le chromatogramme conduit à des résultats apparents qui sont qualitativement cohérents. En plus, pour ce télomère, le rapport de masses a donné 1,24. En outre, les résultats obtenus, nous permettent de constater que le télomère TAA présente dans les milieux dilués, un degré d'association non négligeable ($M_n = 3800$).
2. Les propriétés optiques (MOP) de ce télomère sont influencées par la température. A partir de 60°C le télomère change de comportement et le chemin inverse n'est plus réversible, si on augmente la température un peu plus vers 80°C, le solvant commence à s'évaporer et on aura une seule couche avec beaucoup de zones sombres.
3. Le lot de photos obtenues par l'appareil numérique, nous a aidés à faire une étude statistique des dépôts sur le matériel en utilisant le logiciel ImageJ, ceci avait pour but d'examiner, traiter et analyser les images pour obtenir des informations sur les processus biologiques découlant de l'attaque des microorganismes sur les plaques d'aluminium.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et à témoigner de ma profonde reconnaissance à Mr. le Professeur Hadj Sahraoui Abdelhafid, directeur de la Maison de la Recherche Environnement Industriel de Dunkerque et son équipe de thermo-physique de la matière condensée (Université de Lille III), pour m'avoir aidé et bénéficié de ses compétences en physique des polymères, et pour son hospitalité et ses discussions fructueuses.

REFERENCES

- [1] D. M. Yebra., S. Kiil, K. Dam-Johansen. Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, (2004) 50; 75-104.
- [2] D. Feron, C. Compere, I. Dupont, M. Magot. Bio détérioration des matériaux métalliques ou biocorrosion, Hermes Sciences, Paris, Corrosion des métaux et alliages– Mécanismes et phénomènes, chapitre 15 : (2002).385-404.
- [3] C. Compere, L. Delauney. Systèmes antisalissures marines, (chapitre 18), Biodétérioration des matériaux. Action des microorganismes, de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique. Editeurs : F. Fritz-Feugeas, A. Cornet, B. Tribollet Edition : Ellipses Collection Techno sup, 10 p: (2008).229-238.
- [4] D. Bellan-Santini. Les salissures marines – un mode de dispersion des espèces. Les métiers de la mer et l'environnement 1 – Impact de peintures antisalissures, Colloque scientifique et technique, Meze 17-19 mai, (1995). 3 p.
- [5] P.G.Sauriau (2005). Les espèces marines introduites dans le Pertuis charentais : bilan de plus d'un siècle d'observations. Actes de coll du IIIe Congrès International des Sociétés Européennes de Malacologie, La Rochelle 24-27 juin 2003, 85.
- [6] V.Yannick, Thesis, Recherche de molécules non-toxiques actives en antifouling à partir d'organismes marins de Méditerranée, University Toulon-Var, 2010.
- [7] Guide de Bonnes Pratiques. Gérer les impacts du secteur des loisirs nautiques sur l'environnement. The Center for Environmental Leadership in Business. P 6 <http://www.icran.org>. 2003
- [8] S.L. Albert, M.V.B. Vamvakaki, P.A. Pople F J.A., A.P. Gast, *Macromolecules*35(8) (2002) 540.
- [9] D. Peng, XH. Zhang, XY. Huang. *Polymer* 47 (2006) 6072.
- [10] D. Peng, GL. Lu, S. Zhang, XH. Zhang, XY. Huang. *J Polym Sci Polym Chem* 44(2006) 6857.
- [11] O. Terreau, L. Luo, A.Eisenberg, *Langmuir* 19 (2003) 5601.
- [12] F.Millet, J.-J.Benattar, P.Perrin, *Macromolecules* 34 (2001) 7076.
- [13] J. Zhang, A.J. Busby, C.J. Roberts, X. Chen, M.C. Davies, S.J.B. Tandler, S.M.Howdle, *Macromolecules* 35 (2002) 8869.
- [14] H.B.M. Kopperud, F.K. Hansen, *Macromolecules* 34 (2001) 5635.
- [15] L. Ghimici I. Dranca, S. Dragan, T. Lupascu, A. Maftuleac, *Eur. Polym. J.* 37, (2001) 227.
- [16] L. Xiao, G.Y. Xu, A.M. Chen, S.L. Yuan, *Colloid Surf. A* 219 (2003) 233.
- [17] P. Dimitriou, J. Castritsi-Catharios, Miliou H. Acute toxicity effects of tributylchlorine on gilthead seabream, *Sparus aurata* L., embryos. *Ecotox. Environ. Safe.*, (2003), 54 : 30-35.

- [18] K. Fent (2003). Ecotoxicological problems associated with contaminated sites. *Toxicology letters*, Proceedings of EUROTOX 2002, The XL European Congress of Toxicology (11 april 2003). 140-141, 353-365.
- [19] M. D. Abramoff, *Image Processing with ImageJ*, Biophotonics International, 2004,11,36-42.
- [20] S. Krishnan S., Wang N., Ober C.K., Finlay J., Callow M.E., Callow J.A., Hexemer A., Sohn K.E., Kramer E.J., Fischer D.A. Comparison of the fouling release properties of hydrophobic fluorinated and hydrophilic PEGylated block copolymer surfaces: Attachment strength of the diatom *Navicula* and the green algae *Ulva*. *Biomacromolecules*, (2006). 7: 1449.
- [21] F. Benmouna, A Daoudi, F. Roussel, L. Leclercq, J.M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Macromolecules*, 33,960, (2000).
- [22] U. Maschke, F. Benmouna, F. Roussel, A. Daoudi, F. Gyselinck, J.M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, *Polymer Bulletin* 2000.44, 577-584,
- [23] A.Dessombz; «Elaboration et caractérisation de phases cristal liquides de suspensions de rutile (TiO₂). Propriétés physiques anisotropes », Thèse 2008 Université Paris XI.