

UK Hulls protection against biofouling with the use of new raw materials and less biocides

IT La protezione degli scafi contro il biofouling con nuove materie prime e minor uso di biocidi



K. Roland M. Fiedel G. Michael

Katrin Roland, Michael Fiedel and Günther Michael - EVONIK

UK Maritime transport is the first preference for cargo; nearly 90 percent of all goods transported worldwide are carried by more than 50,000 ships plying the world's oceans. The commercial viability of the global merchant fleet depends heavily on the shell of the vessels. Biofouling, caused by plant and animal growth on the hull under the waterline is a particular concern. Proteins, carbohydrates, and other micronutrients from the ocean attach themselves to the hull only seconds after its first contact with sea water. As nutrients, they attract marine organisms that then settle on the shell. The biofilms thus formed are highly complex habitats in which several hundred species interact with one another positively or negatively, hindering the movement of ships on the world's oceans (Fig. 1).

The significant roughening of the hull's surface due to biofouling leads to a drastic increase in frictional resistance during movement. The

IT Il commercio mondiale preferisce il trasporto marittimo; quasi il 90 percento di tutte le merci circolanti in tutto il mondo sono trasportate da oltre 50.000 navi che solcano gli oceani del globo terrestre.

La redditività commerciale delle flotte mercantili è fortemente influenzata dallo stato di conservazione degli scafi e il biofouling, causato dalle incrostazioni sotto la linea di galleggiamento, è una delle importanti voci di inefficienza. La carena, dopo pochi istanti dal suo primo contatto con l'acqua di mare, viene rivestita da sostanze come protei-

ne, carboidrati ed altri micronutrienti, fonti di grande attrazione per altri organismi marini. I biofilm così formati sono habitat altamente complessi in cui diverse centinaia di specie interagiscono tra loro positivamente o negativamente, rallentando la navigazione delle imbarcazioni (Fig. 1).

Il significativo corrugamento della super-

Fig. 1 How biofilms form - Just seconds after contact with water, microorganisms settle on the ship's hull. These serve as nourishment for other organisms, and a biofilm is formed

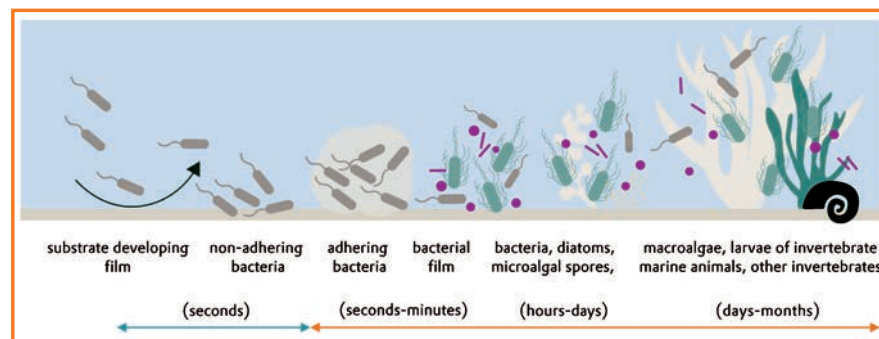


Fig. 1 Come si formano i film organici - pochi secondi dopo il contatto con l'acqua, i microrganismi si depositano sulla carena della nave, diventando in seguito nutrimento per altri organismi, così facendo si forma un film organico



result is a vicious circle in which, to maintain the same speed of travel, the ship needs more energy and fuel, with an associated rise in CO₂ emission. Current studies indicate that even slight encrustation raises fuel consumption by up to 30 percent.

In addition, the maneuverability of the ships is reduced and the risk of corrosion increases. Hence, ships need more frequent stays in the dry dock for cleaning and repairs. Short maintenance cycles and increased fuel consumption result in high costs for shipping companies. And the climate is also affected: Even a thin biofilm gives rise to CO₂ emissions of more than 270 million metric tons every year. Demand is therefore high for coatings that protect ships' hulls from biofouling. These antifouling coatings prevent the settling of marine organisms and counteract the negative effects of biofouling. But the search for the right coating is a challenge. The most effective method known so far for protecting the hull is a biocide-containing coating. Its functioning is based on a leaching process in which active toxic substances are dissolved out of the coating matrix and arrive at the surface of the ship's hull. Here they form a kind of biocide cloud around the ship and damage microorganisms before these can settle on the hull. Among the best known of the biocides is tributyltin hydride (TBT), an organometallic complex of tin. But there's a problem here: Investigations have revealed that the toxicity of the biocides is not confined to organisms at the hull's surface but extends also to other species in the sea. Even a low TBT concentration, for example, interferes with shell growth in Pacific rock oysters. In snails and other species TBT induces Imposex, a condition in which female animals develop

Evonik's researchers are now working on new raw materials for coatings for effective protection of ship hulls against biofouling that use fewer biocides, or even dispense with these altogether



I ricercatori del gruppo stanno ora sviluppando nuove materie prime per una protezione efficace degli scafi delle navi contro alghe ed incrostazioni con minor utilizzo di biocidi o, addirittura esenti



fie dello scafo dovuto ai microorganismi porta ad un drastico aumento dell'attrito e della resistenza durante il movimento. Il risultato è un circolo vizioso in cui, per mantenere la stessa velocità di crociera, la nave necessita di maggior energia e carburante, con un conseguente aumento delle emissioni di CO₂. Gli studi attuali indicano che anche una leggera incrostazione aumenta il consumo di carburante fino al 30%, inoltre, la manovrabilità delle navi viene ridotta e aumenta il rischio di corrosione, per cui le navi hanno bisogno di soste più frequenti nei bacini di carenaggio per pulizia e manutenzione.

Brevi intervalli fra i vari cicli di manutenzione e l'aumento del consumo di carburante causano costi elevati per le compagnie di navigazione ma non solo, anche l'ambiente ne risente: il sottile film organico genera globalmente emissioni aggiuntive di CO₂ di oltre 270 milioni di tonnellate all'anno. Da queste premesse si evince che la richiesta di vernici antivegetative e rivestimenti protettivi contro il biofouling è quindi molto alta. Le vernici antivegetative prevengono l'insediamento degli organismi marini sulle carene e contrastano gli effetti negativi del biofouling, tuttavia la ricerca per il rivestimento ideale è una sfida sempre aperta.

Il metodo più efficace finora conosciuto per proteggere lo scafo è un rivestimento contenente biocidi e il suo funzionamento si basa su un processo auto-levigante in cui sostanze tossiche attive vengono dissolte dalla matrice di rivestimento e arrivano sulla superficie dello scafo della nave. Qui formano una barriera protettiva di biocidi attorno alla carena, danneggiando i microrganismi prima che questi possano depositarsi sullo scafo.

Tra i più noti dei biocidi vi è il tributyl-stagno (TBT), un complesso organometallico stannico. Ma qui sorge un grande problema: le ricerche hanno rivelato che la tossicità dei biocidi non è limitata agli organismi sulla superficie della carena, ma si estende anche alle altre specie marine. Ad esempio anche una bassa concentrazione di TBT interferisce con la crescita della conchiglia nelle ostriche di roccia del Pacifico. Nelle lumache marine ed in altre specie marine il TBT induce l'Imposex, una condizione in cui gli animali di sesso femminile sviluppano organi sessuali maschili e viceversa, in modo che la riproduzione non sia più possibile e la specie sia in pericolo di estinzione.

Per proteggere gli organismi marini, l'uso di vernici per applicazioni subacquee basate su TBT è vietato in tutto il mondo e nessun biocida basato su composti tossici di stagno, arsenico o mercurio può essere usato. Ciò ha stimolato la ricerca di alternative ugualmente efficaci ma anche eco-compatibili e nonostante i notevoli sforzi non è stata ancora trovata una soluzione al problema del tutto



male sex organs and vice versa, so that reproduction isn't longer possible and the species is in danger of extinction. To protect marine organisms, therefore, the use of TBT-based underwater paints is banned worldwide, and no biocides based on toxic tin, arsenic, or mercury compounds may be used any longer. This has spurred the search for alternatives that are equally effective but also eco-friendly. But despite considerable efforts an entirely satisfactory solution to the problem has not yet been found. In the absence of suitable alternatives, biocides are still used in antifouling coatings. The active agent of choice today is copper oxide, which is regarded as more eco-friendly than TBT and acts on the same leaching principle. But it too is a heavy metal oxide and the copper ions dissolving out from the coating can be toxic in high concentrations. And so the search continues for a new and better antifouling solution.

COATINGS WITHOUT BIOCIDES

This is where Evonik comes into the picture. The Coating Additives Business Line is in the process of establishing a "Smart Surface Solutions Competence Center" to resolve open questions in coating technology. The team also plans to develop an eco-friendly alternative to the current antifouling solutions, entirely without biocides. The researchers are putting their existing expertise in the area of silicones to good use. Evonik has a silicone-epoxy hybrid resin system, called Silikopon® EF in its portfolio, whose anti-adhesive action makes it difficult right from the start for organisms to settle. This is due to the very low surface tension and extremely smooth surface of the hybrid. Organisms like algae, bivalves, and barnacles have difficulty adhering to this surface. Even if they do initially succeed, the smooth surface is easily cleared because the organisms become detached by the water stream once the ship starts to move, even at slow speeds. As an added plus, Silikopon® EF has high mechanical and chemical resistance, which prevents long-term corrosion damage.

The researchers want to exploit these advantages and add another property: The new coating binder should prevent organisms from adhering to the hull because they cannot recognize the surface as such. For this purpose the scientists



soddisfacente. In assenza di alternative adeguate i biocidi sono ancora utilizzati nelle vernici antivegetative e il principio attivo attualmente in uso è l'ossido di rame, considerato più ecocompatibile del TBT e che agisce secondo lo stesso principio di auto-levigazione. Tuttavia anche questo è un ossido di un metallo pesante e ad alte concentrazioni gli ioni di rame che si dissolvono dal

rivestimento possono essere tossici. E così gli studi continuano alla ricerca di una nuova e migliore soluzione per le vernici antivegetative.

RIVESTIMENTI ESENTI DA BIOCIDI

È a questo punto che Evonik entra in scena. La Business Line Coating Additives con il nuovo dipartimento "Smart Surface Solutions Competence Center" si dedica alle questioni aperte in materia di tecnologia dei rivestimenti e il team ha pianificato anche lo sviluppo di un'alternativa eco-

compatibile, interamente priva di biocidi alle attuali vernici antivegetative. I ricercatori, sfruttando la loro esperienza nella chimica dei siliconi, hanno sviluppato prodotti idonei allo scopo. Evonik ora offre una resina ibrida siliconica-epossidica, Silikopon® EF, le cui proprietà antiadesive rendono difficile fin dall'inizio l'insediamento degli organismi.

Ciò è dovuto alla bassa tensione superficiale e alla superficie estremamente liscia del film. Organismi come alghe, molluschi e balani hanno quindi difficoltà ad aderire su questa superficie e se anche inizialmente vi riescono, la superficie liscia viene facilmente ripulita dagli organismi quando la nave inizia a muoversi, anche a bassa velocità. Come ulteriore vantaggio, Silikopon® EF conferisce un'elevata resistenza meccanica e chimica, che previene danni da corrosione a lungo termine.

I ricercatori hanno sfruttato questi vantaggi e aggiunto un'ulteriore proprietà: il nuovo legante dovrebbe impedire l'adesione dei microorganismi alla carena in quanto non è riconosciuta come superficie ospitale; questo è stato ottenuto combinando il silicone idrofobo con un polimero idrofilo (Fig. 2) per produrre quelli che sono noti come polimeri anfifilici, in cui si alternano aree idrofile a quelle idrofobe.

Le parti idrofile formano un film d'acqua attorno al polimero che maschera la superficie agli organismi marini, che non

Fig. 2 Synergy of benefits using a catalyst during the polymerization phase, researchers combine the hydrophilic polymer with the silicone hydrophobicity

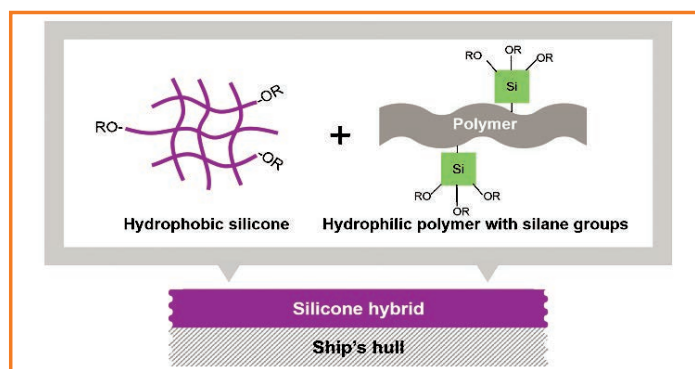


Fig. 2 Sinergia di benefici - Utilizzando un catalizzatore in fase di polimerizzazione, i ricercatori combinano ad un polimero idrofilo l'idrofobicità del silicone



are combining the hydrophobic silicone with a hydrophilic polymer (Fig. 2) to produce what is known as amphiphilic polymers, in which hydrophilic and hydrophobic areas alternate. The hydrophilic areas form a film of water around the polymer that masks the surface to the organisms. These can no longer identify the surface, unambiguously, and prefer not to settle on it (Fig. 3). The researchers are exploiting a natural principle here: Living beings always seek out the most favorable habitat for reproduction.

DECREASING COSTS

The researchers are well on the way to finding a solution. They have been able to show in tests that the novel coatings



sono più in grado di riconoscere in modo univoco la superficie su cui insediarsi (Fig. 3).

I tecnici ricercatori hanno qui sfruttato una legge naturale: gli organismi viventi cercano sempre l'habitat più favorevole per la loro riproduzione.

Fig. 3 Protection against biofouling - In the new system, hydrophobic and hydrophilic domains alternate. Organisms can no longer unambiguously identify the surface

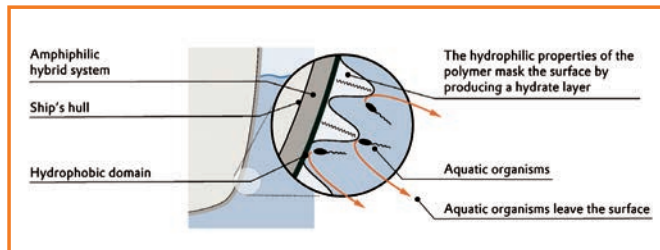


Fig. 3 La protezione contro il biofouling – Nel nuovo sistema, i gruppi idrofili ed idrofobi si alternano. Gli organismi non riescono più a individuare una superficie idonea su cui insediarsi

COSTI RIDOTTI

I ricercatori sono sulla giusta strada nello sviluppo della soluzione ideale, riuscendo inoltre a dimostrare mediante prove che le nuove materie prime sono atossiche e che presentano un'efficacia comparabile a quella dei sistemi già in uso presenti sul mercato. In stretto rapporto di collaborazione con i tecnici formulatori sono in fase di sviluppo rivestimenti



raw materials are non-toxic, and have an efficacy comparable to that of binder systems already used on the market. In close cooperation with customers, the aim is to develop durable and protective coatings based on these polymers. The researchers are optimistic that they will soon be able to increase the intervals between re-coating the ships. In this way, shipping companies would be able to reduce maintenance costs for ships as well as overcoming the other disadvantages of fouling. To achieve this, the researchers are using various test methods to further optimize the binder systems. In collaboration with the University of Münster, new screening tests have been developed that allow prediction of the antifouling performance of the coatings after only six weeks. If a tested substance already shows undesirable toxic properties in the initial laboratory test, it is rejected or the formulation is revised. If, on the other hand, it is promising, it is tested in the sea. Every year between March and October the experts suspend variously coated test panels to the sea. In this period with high "growth pressure", the tendency for biofouling is at its peak and the rate at which growth will develop under real conditions becomes clear. Only then is it possible for the researchers to reliably assess the efficacy of new formulations. This is why Evonik is not only developing a completely new solution but is concurrently working on improving existing antifouling coatings. Researchers of the Coating Additives Business Line have developed a hydrophilic structurally modified Aerosil® that significantly improves the efficacy and service life of antifouling coatings. Coatings manufacturers can formulate the product, marketed as VP 4200, in combination with copper oxide to enhance the action of the latter. VP 4200 interacts with the copper oxide, fixing it in the film, which becomes tougher and more resistant. Thus, the copper oxide is available over a longer period of time. If the liquid coating contains ten percent VP 4200, effective protection against biofouling can be achieved with a significantly lower copper oxide content of about six percent. This is 80 % less than in conventional formulations, which normally contain 30 percent or more copper oxide.

protettivi e durevoli a base di questi polimeri, confidando che potranno aumentare gli intervalli di tempo fra manutenzione e riverniciatura delle navi. Le compagnie di navigazione saranno così in grado di ridurre i costi di manutenzione e minimizzare gli altri svantaggi creati dalle incrostazioni da microorganismi. Varie metodologie di analisi sono utilizzate per ottimizzare i nuovi leganti e in collaborazione con l'Università di Münster sono stati sviluppati nuovi test di screening che consentono di prevedere le prestazioni antivegetative dei rivestimenti dopo solo sei settimane. Se un rivestimento mostra già proprietà tossiche indesiderate nel test di laboratorio iniziale, viene subito scartato o in base ai risultati la formulazione rivista e quando idonea, provato direttamente in mare. Ogni anno tra marzo e ottobre gli esperti immergono in mare i pannelli verniciati per verificarne le caratteristiche. In questo "periodo di crescita" per i microorganismi, la tendenza alla riproduzione è al suo apice e si osserva la velocità con cui si svilupperanno le crescite in condizioni reali. Solo così è possibile per i ricercatori valutare in modo affidabile l'efficacia di nuove formulazioni. Questo è il motivo per cui Evonik non sta solo sviluppando una soluzione completamente nuova, ma sta lavorando contemporaneamente al miglioramento dei rivestimenti antivegetativi esistenti. I ricercatori della BL Coating Additives hanno inoltre sviluppato una silice Aerosil® con modifica idrofila che migliora significativamente l'efficacia e la durata di vita dei rivestimenti antivegetativi. I tecnici dei colorifici possono aggiungere il prodotto, commercializzato con la sigla VP 4200, in combinazione con l'ossido di rame per ottimizzare l'azione di quest'ultimo. VP 4200 promuove il fissaggio dell'ossido di rame al substrato e rafforza il film, indurendolo e rendendo così disponibile l'ossido di rame per un periodo più prolungato. Con una vernice contenente il 10% di VP 4200 è possibile ottenere una protezione efficace contro il biofouling con un basso contenuto finale di ossido di rame pari a circa il 6%, 80% in meno rispetto alle formulazioni convenzionali, che normalmente contengono il 30% o più di ossido di rame.



Fig. 4 Dispersion without VP 4200

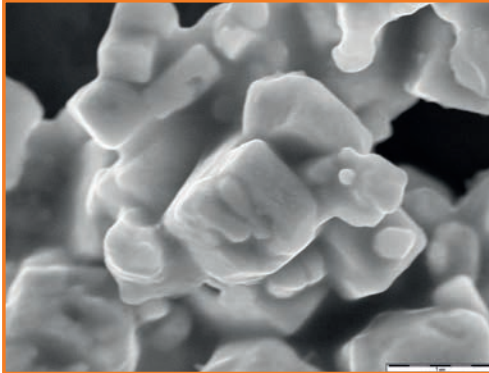


Fig. 4 Dispersione senza VP 4200

Fig. 5 Dispersion with ten percent VP 4200

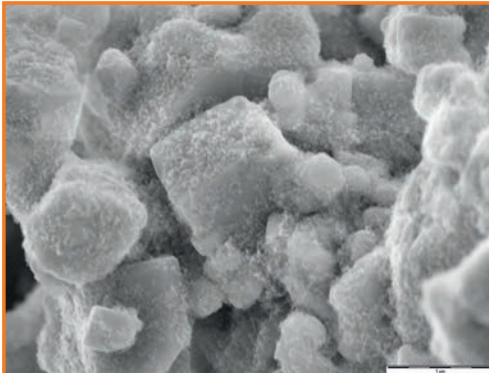


Fig. 5 Dispersione contenente 10% di VP 4200

Fig. 4 Dispersion without VP 4200

Fig. 5 Dispersion with ten percent VP 4200

Fig. 5 Dispersione contenente 10% di VP 4200