

Antifouling in de jachtbouw

Workshop NHL kenniscentrum
Jachtbouw & Lichtgewicht Constructies

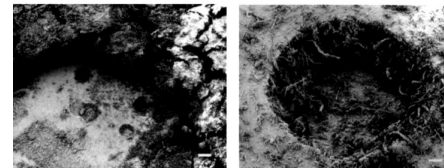
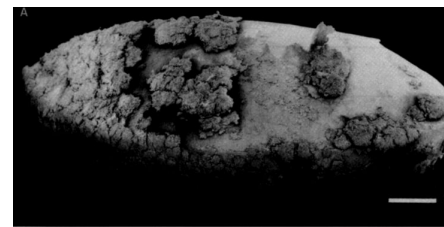
TNO | Knowledge for business



Job.Klijnstra@tno.nl

Aangroei (fouling) is een biologisch fenomeen

- Kolonisatie van een ondergedompeld oppervlak
 - Zoet water
 - Zout water
 - Menselijk lichaam

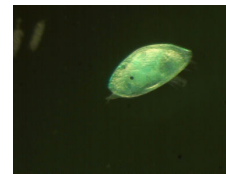


Afdeling Biomedische
Technologie, RU Groningen

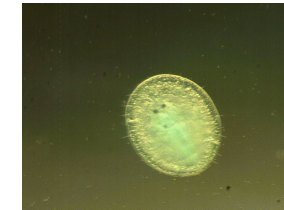
Aangroei

Kolonisatie van een ondergedompeld oppervlak

- aankomst
- vestiging
- hechting
- Groei en ontwikkeling

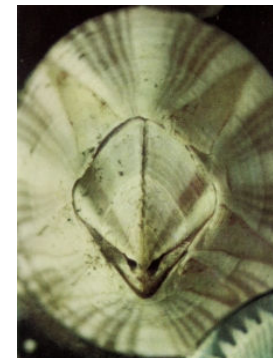


**Cypride
larva**

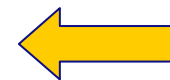


Zeer jonge zeepok

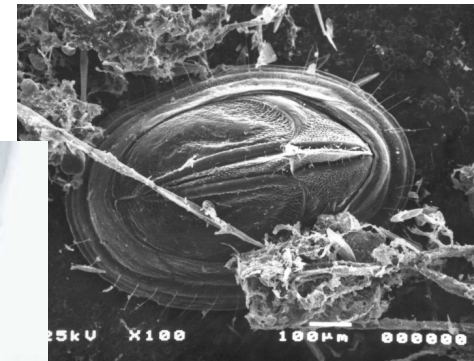
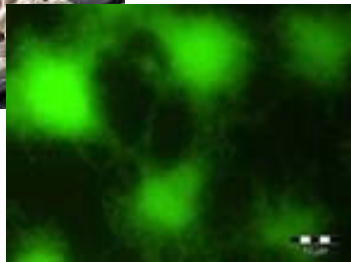
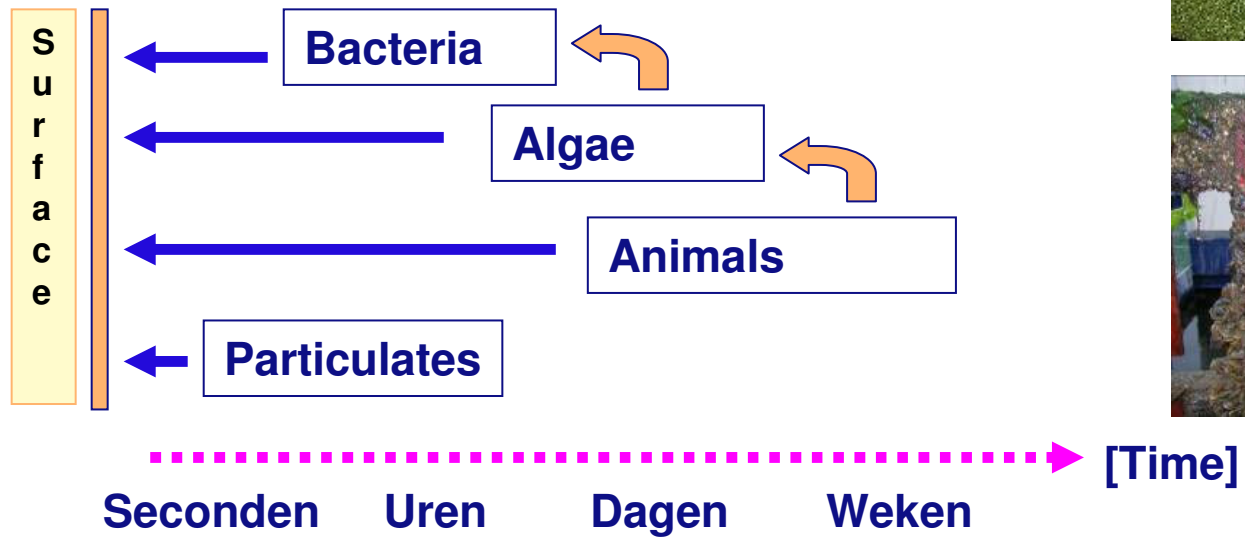
(2 dagen oud)



Volwassen zeepok



Het aangroeiproces



Aangroei is zeer divers in soorten



Biofilms



...en hangt ook af van:

- geografische locatie
- duur
- seizoen
- eigenschappen van het oppervlak
- biologische interacties
- variaties tussen jaren



Harde aangroei



Macro-algen



Gemengde biofouling kolonies



Het proces gaat snel in de zomer

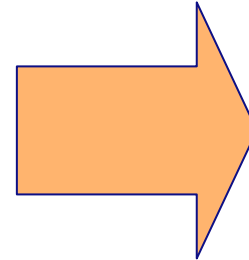


Maar waarom zouden we er ons iets van aantrekken?



Gevolgen voor scheepvaart

- Toename van de vaarweerstand
- Meer brandstofverbruik
- Langere vaartijd
- Toename corrosie risico
- Meer onderhoud
- Slechter manoeuvreerbaar



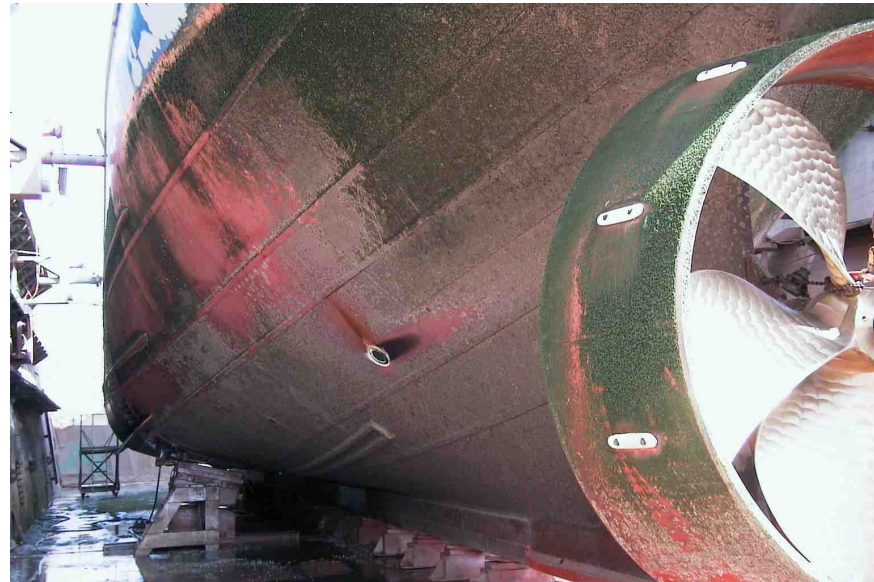
Toename van
kosten

Toename brandstof verbruik:

Biofilms: 8 - 12 %

Harde aangroei: 24 %

Propeller: 6 – 14 %



Marine schip



4 maanden in haven

Romp met biofilm en slijm
Toename brandstof consumptie:
➤ 8 – 12% voor biofilms!



Aangroei: niet alleen een probleem voor schepen



Yachts



**Offshore
infrastructuur**



**Ocean going
vessels**



Membranes



**Heat
exchangers**

Water inlets



Aquaculture



**Oceanographic
instrumentation**

TNO Antifouling
onderzoek

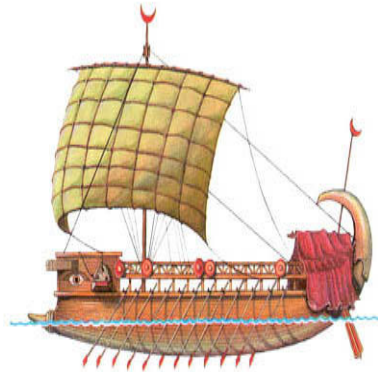
Niet alleen schepen: ook toepassing op sensoren



- Onderwater camera's
- Sensoren voor beveiliging van havens
- Sensoren voor klimaatonderzoek

Historische ontwikkeling aangroeiwering

- ≥ 700 B.C. Feniciërs & Carthagers: pek /teer, koper of loden bekleidir



- 500 B.C. Olie met arsenic en zwavel
- 300 B.C. Grieken: teer, was, lood bekleding met koperen nagels
- 10-100 A.D. Schoonkrabben, Vikingen gebruikten teer
- 1200-1500 Pek
- < 1700 Lood bekleding gebruikelijk (mager effect, goed tegen paalworm, corrosie van ijzer)

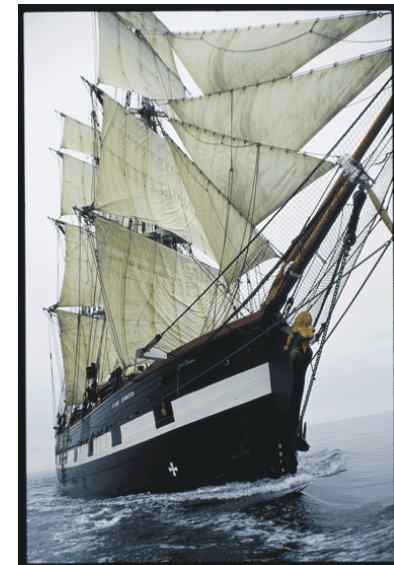
Historische ontwikkeling van aangroeiwering (AF): koper bekleding

- 1625 Eerste beschrijving koper als AF: patent Beale
- 1758 Eerste beschrijving van gebruik koper bekleding op schip (HMS Alarm)
- 1780 Intensief gebruik door de Britse marine
- ~ 1800 Sir Humphry Davy: oplossen van koper gaat aangroei tegen



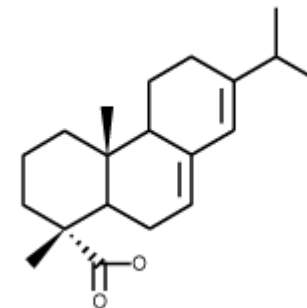
Historische ontwikkeling van aangroeiwering: schepen van ijzer

- ~ 1800 IJzeren schepen: geen koper vanwege corrosie problemen
Andere bekleding: zink, lood, nikkel, arseen
Isoleren van ijzer en koper: hout, vilt + teer, kurk, rubber, ...
- Mid 1800s verfachtig mengsel met giftige stof (bv. koper oxide, arseen, kwik oxide)
- 1847 William John Hay: ijzeren romp, isolerende verflaag, koperhoudende toplaag



Historische ontwikkeling aangroeiwering: verfsystemen op basis van rosin

- 1860 McInness: koper sulfaat in warme “kunststof” verf
“Italiaanse Moravische” verf: rosin (hars) +
koperverbinding
- 1906-1928 Schellak-achtige verven met kwik-oxide
(werkingsduur ca. 9 maanden)
- ~1925 Uitgebreide toepassing van rosin in plaats van
schellak



Gangbare aanpak voor aangroeiwering

- Antifoulingcoatings met giftige stoffen (biociden)
- Domineren de markt voor AF-producten
- Vanaf jaren 70 vaak gebaseerd op tributyltin (TBT) verbindingen
- Vanaf 2003 echter TBT-vrij
- Nu zijn de meeste producten gebaseerd op koperoxide
- Daarnaast worden andere biocides (b.v. Irgarol, Diuron, Seanine) gebruikt



Antifouling coatings op
TNO proefvlot in haven
van Den Helder

Effectieve Anti-fouling:

Doel

- In het ideale geval
 - Realistisch gesproken
- Voorkomen van aangroei
 - **Beheersen van aangroei**

TBT-houdende coatings:

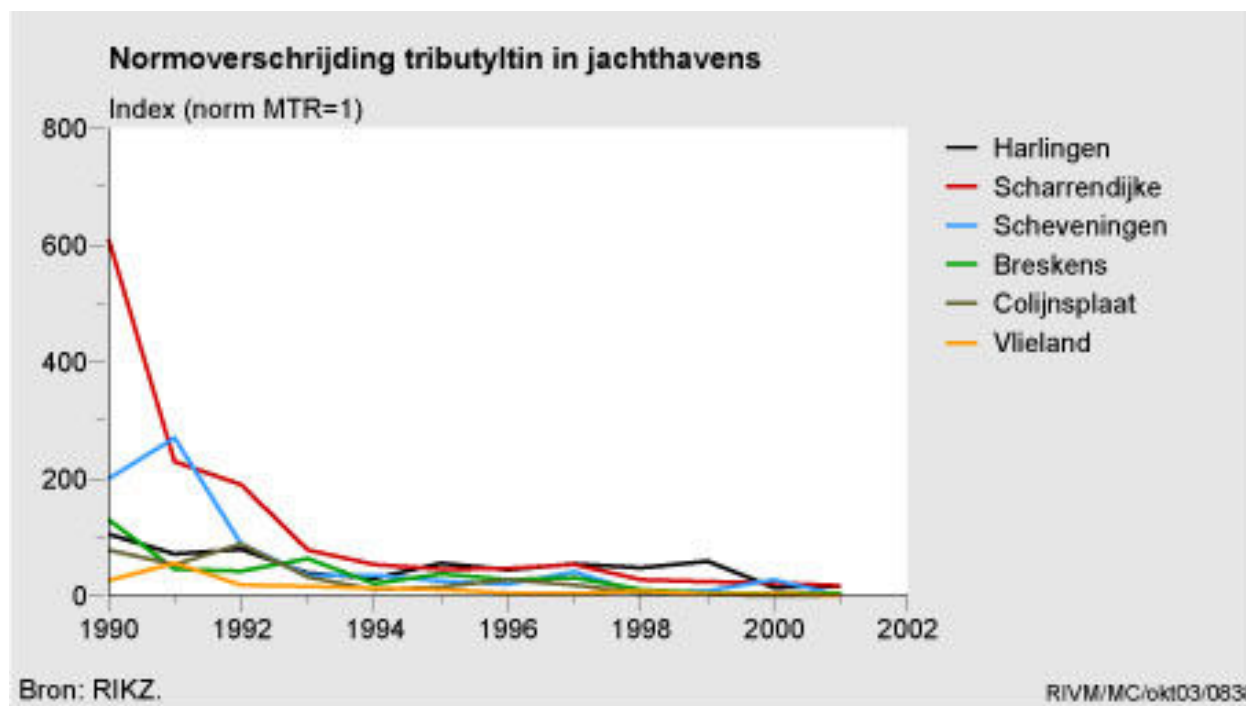
- Waren zeer effectief gedurende lange tijd (> 5 - 8 jaar)
- Lage onderhoudskosten
- Applicatie in droogdok

Internationale Maritieme Organisatie:

- Vanaf 2003 wereldwijd verbod op applicatie van TBT op schip
- Vanaf 2008 geen werkzame TBT antifouling meer aanwezig op schip

In jaren negentig had TBT ca. 70 % marktaandeel

Afname van TBT concentraties in Nederlandse jachthavens*



* Gegevens van RIVM (2003)

- TBT verbindingen zeer persistent in milieu
- Effecten op voortplanting en hormoonhuishouding

Restricties op giftige antifouling-stoffen is een drijfveer voor innovaties

- Europese regelgeving (BPD) vereist toelating
 - Kosten voor nieuwe actieve stof geschat op 3 - 5 MEuro; sterke rem op ontwikkeling van nieuwe biociden
- Europese normen op gebied van waterkwaliteit, maritieme veiligheid, Noordzee beleid etc.
 - OSPAR; IMO; EU Water Kwaliteistrichtlijn

Verplichten landen tot

- Het stimuleren van schone technologie (indien beschikbaar)
- Invoering van “Principe vervuiler betaalt”

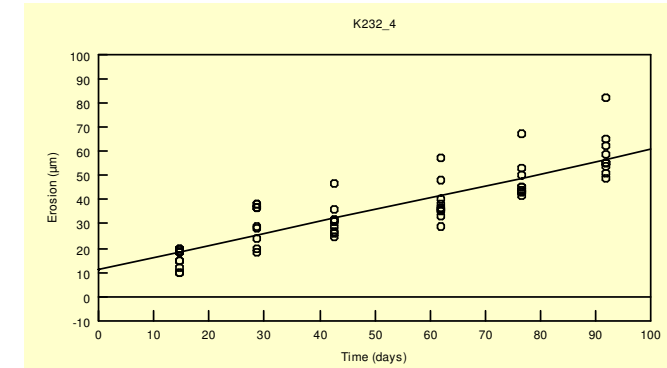
Wat betekent dit?

- Continue behoefte aan innovatie
- Ontwikkeling van nieuwe biociden is bijna onmogelijk vanuit kosten oogpunt.



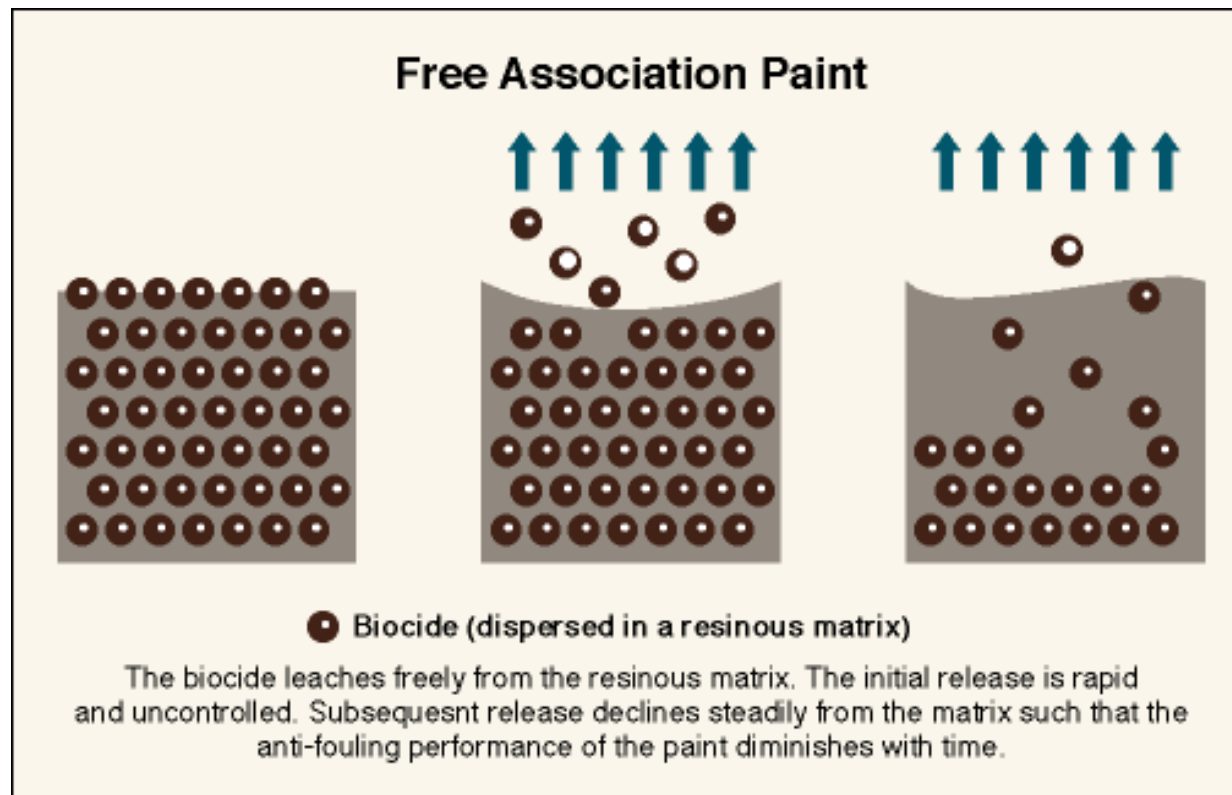
Biocide-houdende coatings

- Domineren de antifouling sector
 - **Tinvrij sinds 2003**
- Meeste gebaseerd op koper
- Booster biocides (m.n. tegen algen)
 - **Irgarol**
 - **Diuron**
 - **Seanine**
- Conventionele coatings: 12 - 18 months
- Zelf-slijpende coatings: 3 - 5 years
 - **constante afgifte van toxische stof**
 - **Afstoten van toplaag**
 - **Glad worden van toplaag**



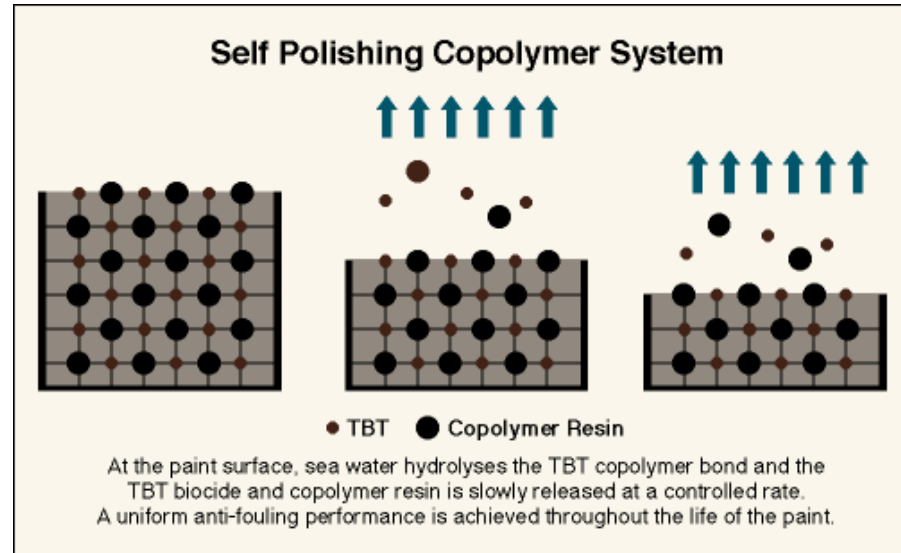
Harde uitlogende verven

- Vaak gebaseerd op vinyl/epoxy/acryl/chloor-rubber bindmiddelen
- Effectieve werkingsduur: 12-18 months

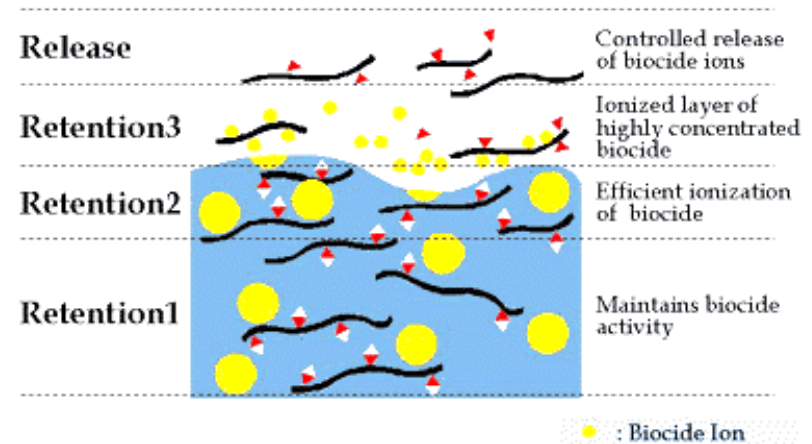
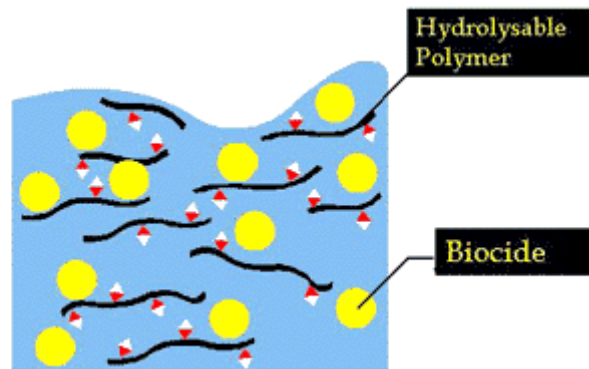


Gecontroleerde afgifte verven: bijv. SPC

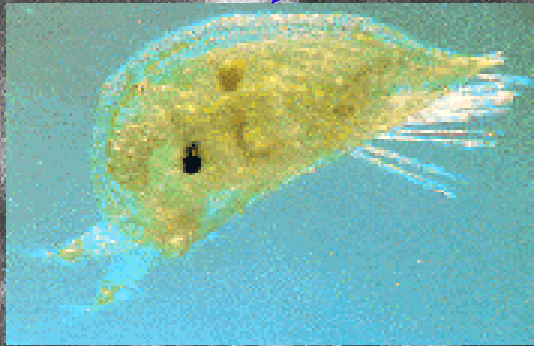
- TBT gebaseerd



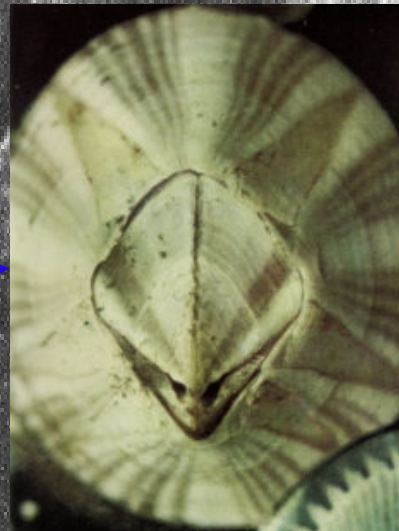
- Silyl-acrylaten



Antifouling: de basisprincipes



Voorkomen van vestiging
(afstoten, doden)



Voorkomen van groei en ontwikkeling
(doden, groeiremming; hechting verminderen)



Verwijderen van aangroei
(reinen; verminder hechtingskracht, timing is zeer belangrijk)

Alternatieve technieken voor aangroeiwering: enkele voorbeelden

1. *Fouling-release coatings*, vaak in combinatie met reiniging
2. Coatings met *milieuvriendelijke actieve ingrediënten* (bijv. natuurlijke stoffen en enzymen)
3. Andere niet-giftige coatings: *stekeltjes coatings* of *gifvrije zelfslipende coatings*
4. *Biologische bestrijding* met *natuurlijke vijanden*
5. Nieuwe ontwerpen en materialen (kooien, netten) die aangroei tegengaan voor gebruik in de aquacultuur
6. *Electrische antifouling*



Water droplet on
Lotus coating

Natuurlijke Antifouling stoffen – TNO-onderzoek in de jaren 90; Camellia project



CAMELLIA

Brite Euram project

1996-2001

BR-PR-CT-96-0159

elf atotech
ATO



SIGMA
COATINGS



Bayer



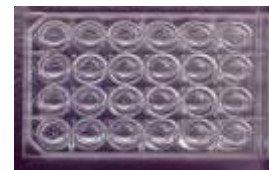
ULB



Collection, extraction



Testing efficacy

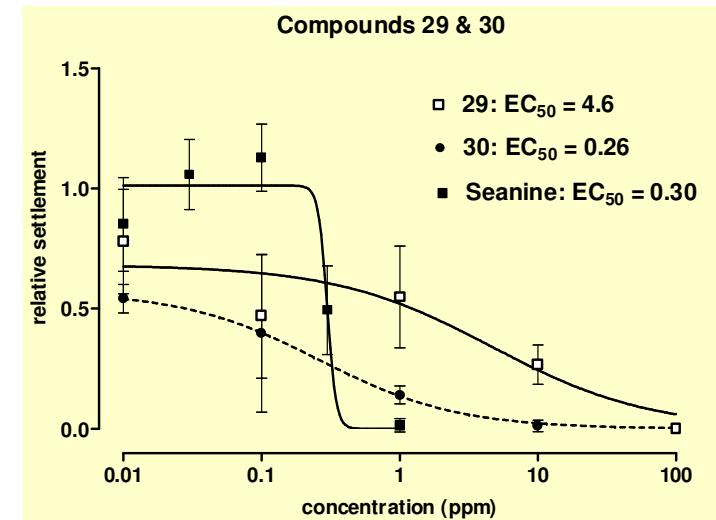


Lead structures
Synthesis

Ship trials

Camellia project

- Screenen van stoffen
- Milieu-effecten
- Coating ontwikkeling
- Expositie studies op vlot en schip

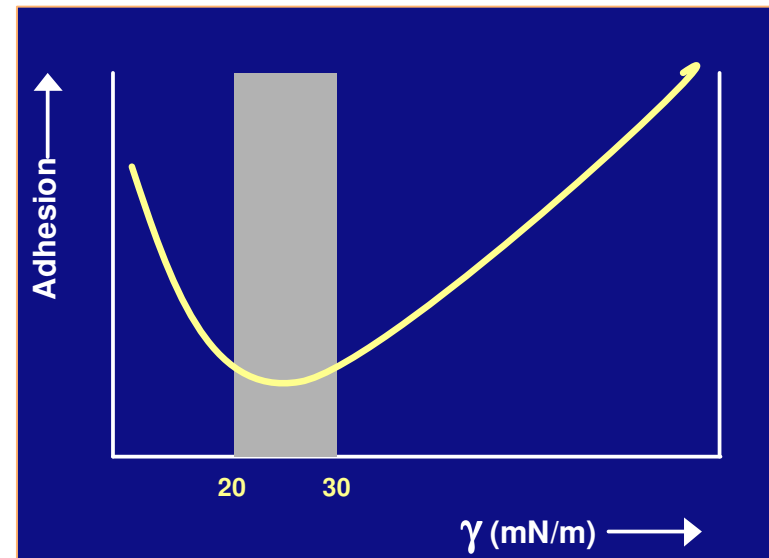


Fouling-release coatings: naast koper momenteel het enige commerciële alternatief voor schepen

- Biocide vrije coatings, gebaseerd op siliconen polymeren
- Hechting van aangroei-organismen wordt beïnvloedt door oppervlakte-eigenschappen van coating
Oppervlakte-energie, elasticiteit, morfologie



Lage oppervlakte energie
(hydrofoob)



- Commerciële producten beschikbaar bij vrijwel alle grote AF producenten.
- Ca.15 % van de markt nu (koste ca. 20 jaar).



Proef met Fouling Release Coating



Na 4 maanden in de haven:
Bodem: hydroiden, zakpijpen en soms zeepokken

Proef met Fouling Release Coating

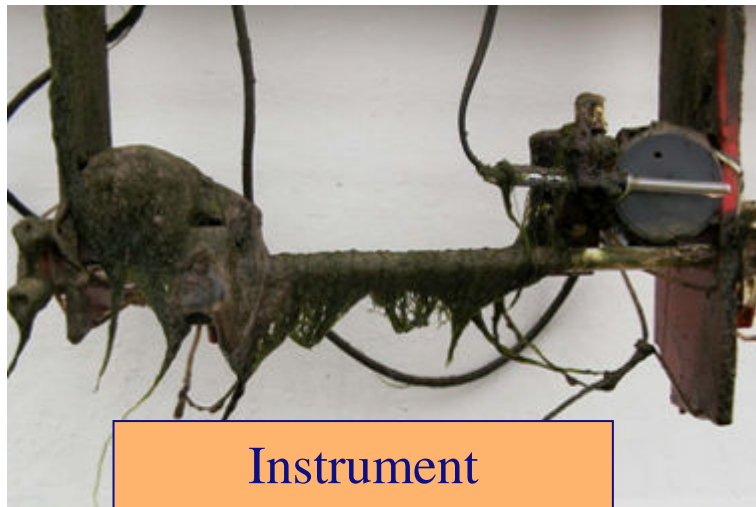
- **Coating is (veel) duurder dan conventionele antifouling coating**
- **Applicatie en reparatie vereisen speciale aandacht**
- **Mechanische eigenschappen kunnen verbeterd**
- **Aangroei zet zich vast als schip niet vaart**

Schip gedeeltelijk gereinigd

Voorbeelden van andere mogelijke oplossingen



Automatische boot
wassystemen



Instrument
beschermd met UV

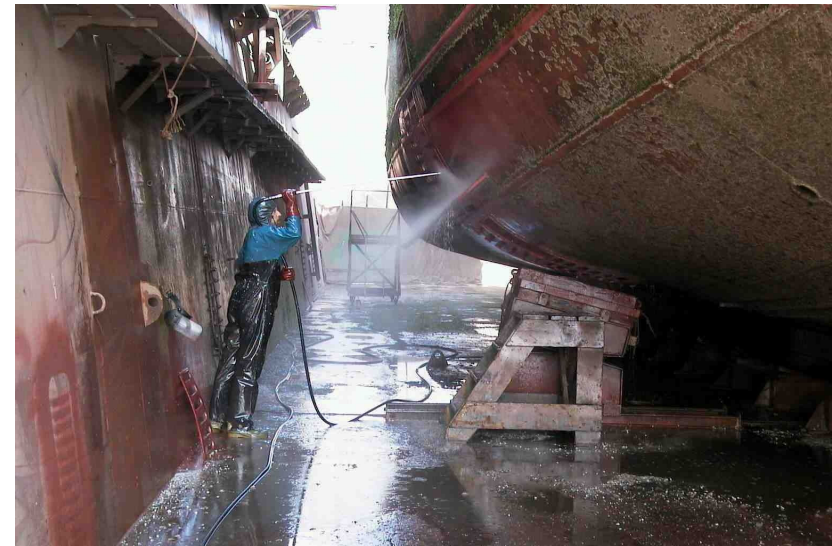


Natuurlijke
vijanden

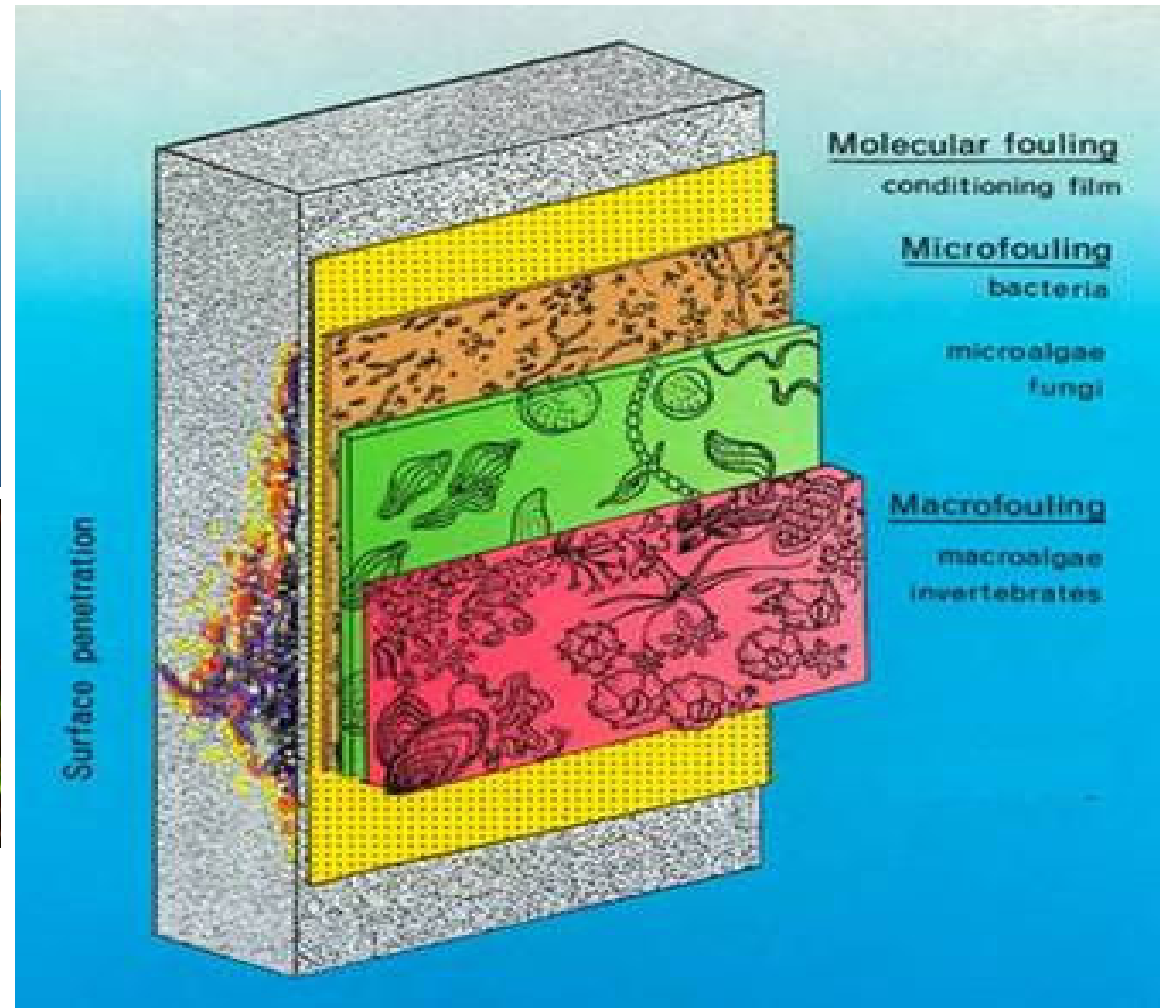
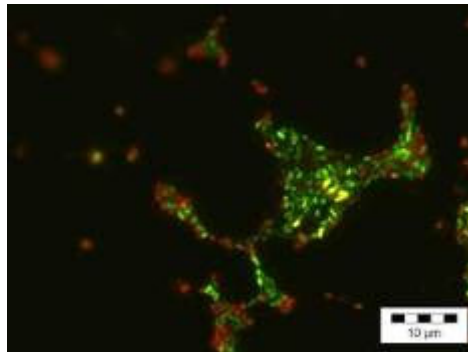
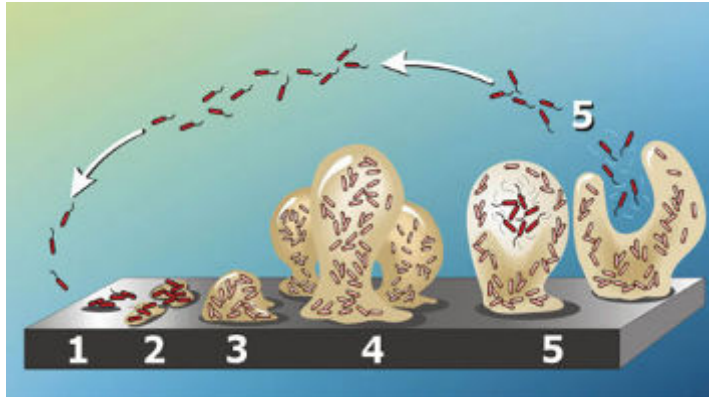
Mechanisch Reinigen

- Lange historie
- Effectief
- Mogelijk op land en in het water
- Kost (veel) tijd
- Coating moet bestand zijn
- Locale verontreiniging door aangroei
- Verspreiding ongewenste soorten

- Verbeteringen nodig op gebied van
 - **robotisering**
 - **Borstelmachines**
 - **Herkenning van scheepsvorm en aangroeipatroon**



Antifouling: beheersen van biointeracties



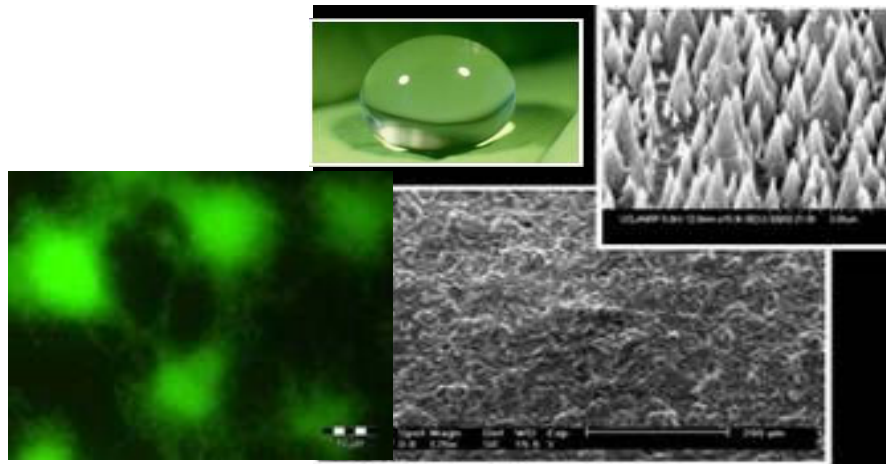
The different stages from molecular fouling to macrofouling

Nieuwe antifouling materialen: zullen uit de hoek van de nanotechnologie komen

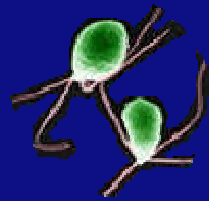


Advanced Nanostructured Surfaces for the Control of Biofouling

- EC funded project, 31 partners
- Nanostructured surfaces of different designs resist adsorption of proteins, cells, organisms
- European Flagship for New Antifoulings

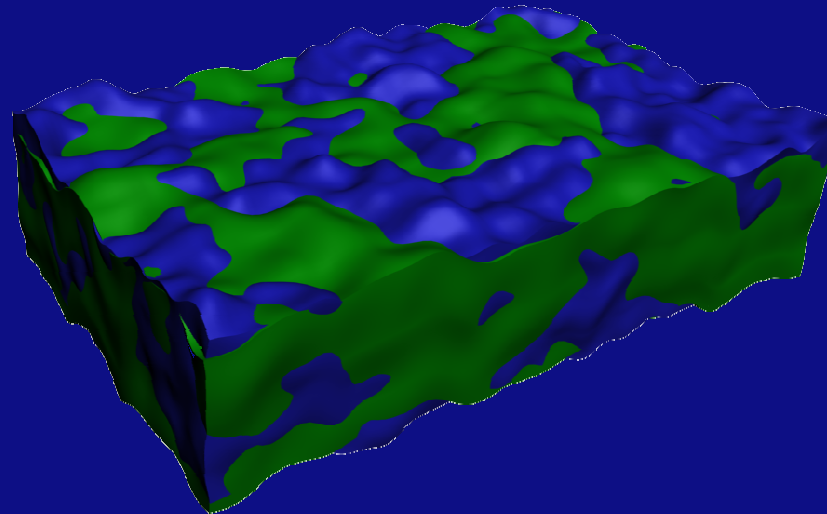


Biofouling is a nano-process



5 μm

Secreted protein “glue” must adhere to the surface for the organism to thrive



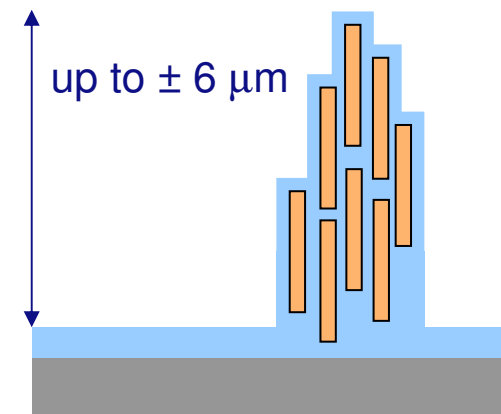
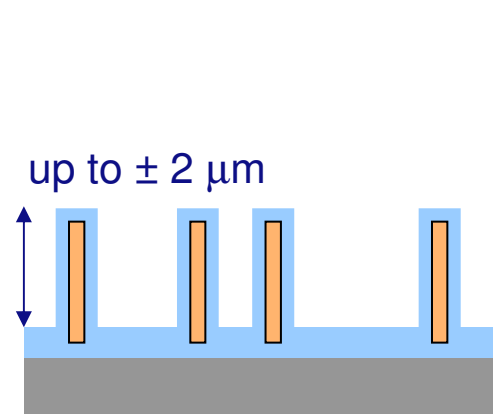
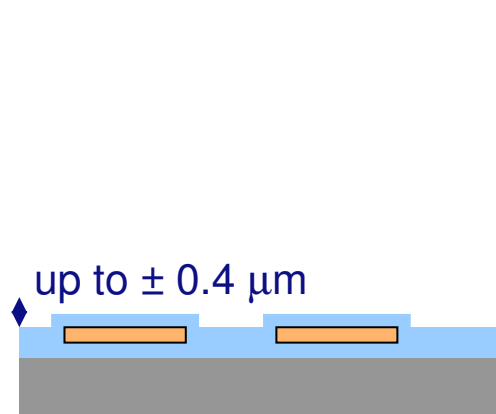
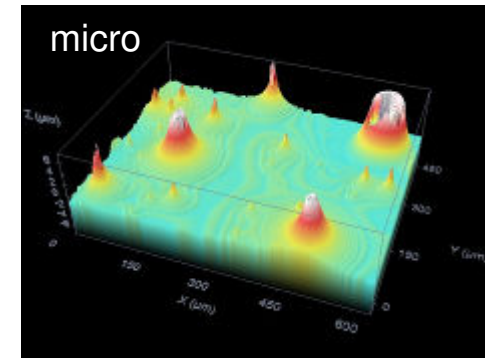
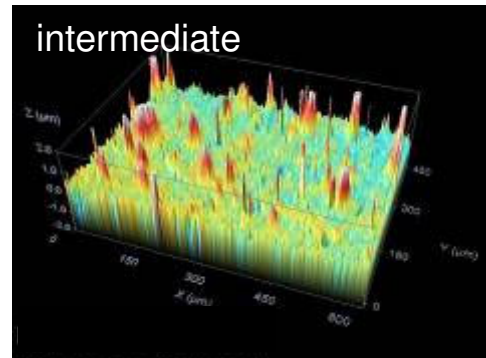
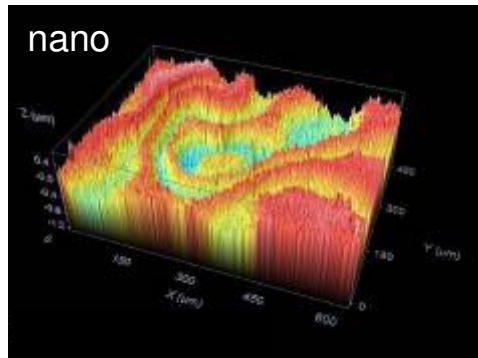
The proteins are nanoscale, therefore the coating surface features should also be nanoscale in dimension to intercept/inhibit adhesion

(Image courtesy of
AMBIO consortium)

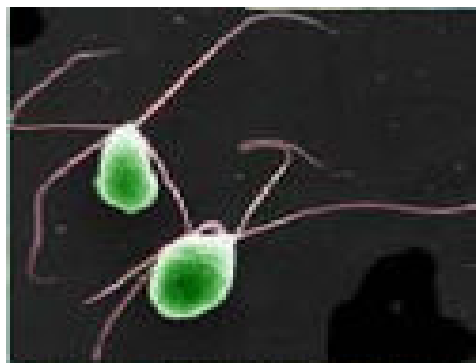
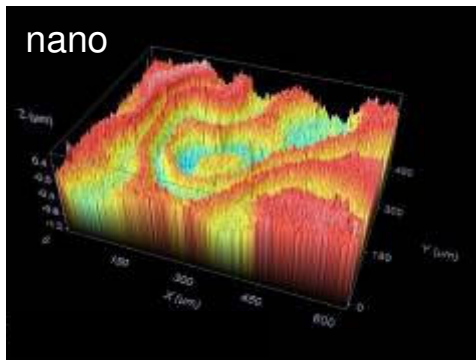
TNO Technology developed in AMBIO



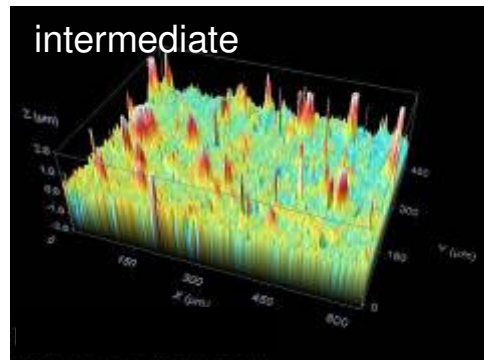
Controlled surface structuring possible by nanoparticle introduction



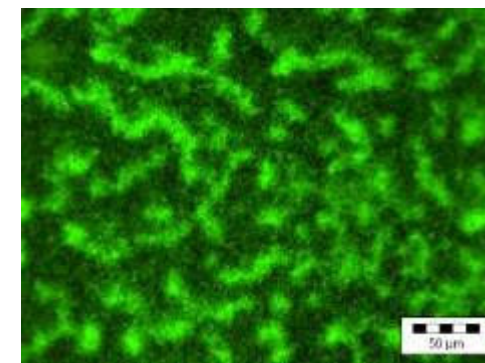
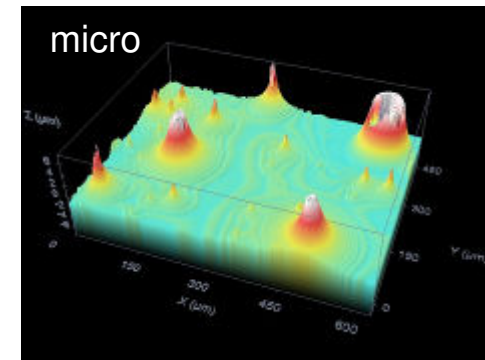
Performance is afhankelijk van de oppervlaktestructuur



Nano-structured surfaces:
easy removal of algae




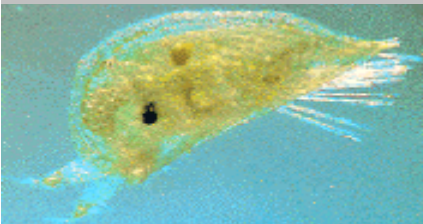
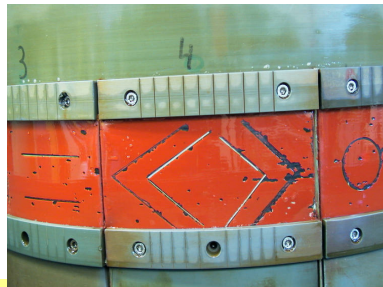




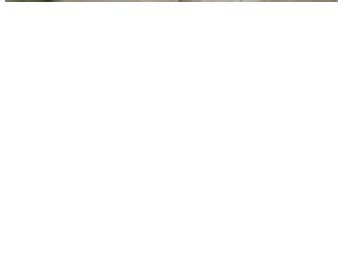




Intermediate-structured surfaces:
less settlement of barnacles



Micro-structured surfaces:
less settlement and easy removal of bacteria

TNO: gereedschappen voor antifouling onderzoek

Bioassays	Lab-testen	Semi-velde	Vlot	Scheepstest
<p>Barnacles (<i>B. amph.</i>)</p> <p>Algae (<i>Ulva</i>)</p> <p>Diatoms (<i>Amphora</i>, <i>Navicula</i>)</p> <p>Bacteria (3 marine species)</p>	<p>Erosion rate</p> <p>Coating properties, applicability</p> <p>Leaching rate</p> <p>Drag properties</p> <p>Surface characterization</p>	<p>Flow-through seawater systems with natural fouling</p>	<p>March-Nov</p> <p>Mainly: barnacles, hydroids, mussels</p>	<p>Test patch testing</p> <p>Full scale (shipping, non-shipping)</p>
<p>Settlement, growth, adhesion/release</p> <p>Toxicity</p> <p>Mechanism of action</p> <p><i>Single species vs mixed</i></p> <p><i>Static vs dynamic</i></p>				<p>Efficacy</p> <p>Coating properties</p> <p>Applicability</p>
				
				

Werkzaamheid antifoulingssystemen

- Aangroeiwerende werking – “Biofouling Resistance”
- Daarnaast andere aspecten waarop antifoulingssystemen beoordeeld worden
 - Hechting, duurzaamheid, hydrodynamische eigenschappen, herstelbaarheid, verwijderbaarheid, kosten, etc.
- Biocide-houdende systemen
- Biocide-vrije systemen



Werkingsprincipes

- Biocide-houdende systemen
 - Werking gebaseerd op uitloging van actieve stof
 - Werkzaamheid wordt afgemeten aan de vraag: “Hoe lang blijft een coating aangroeivrij?”
 - Producent
 - Eindgebruiker
 - Overheid
- Biocide-vrije systemen
 - Werking gebaseerd op verschillende principes
 - Voor sommige technieken (Elektrochemisch, stekeltjescoating of biocidenvrije SPC): “Hoe lang blijft systeem aangroeivrij?”
 - Voor andere principes (Fouling release of harde gladde coating): “Hoe goed of gemakkelijk kan aangroei weer verwijderd worden?”
 - Producent, Eindgebruiker

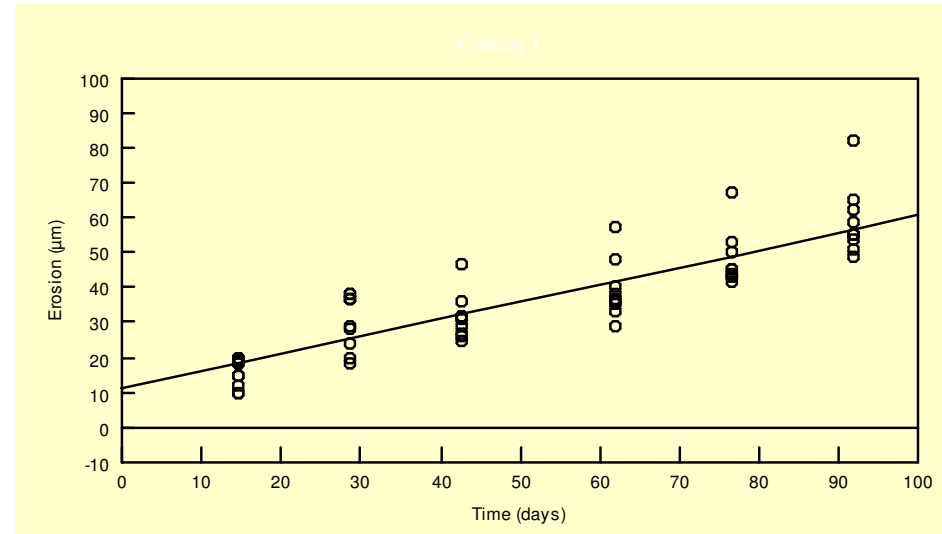
Werkzaamheid biocide-houdende systemen

- Werkzaamheid biocide-houdende systemen af te meten aan:
 - Uitloogsnelheid van de actieve stof
 - ASTM D6990 / ISO 15181
 - Erosiegedrag van zelfslijpende coatings
 - ASTM D4938
 - TNO rotortest
 - Erosiegedrag van snel en minder snel eroderende verven te onderscheiden
 - 90 dagen gangbare testperiode
 - nieuwe typen bindmiddelen sinds verbod op organotin

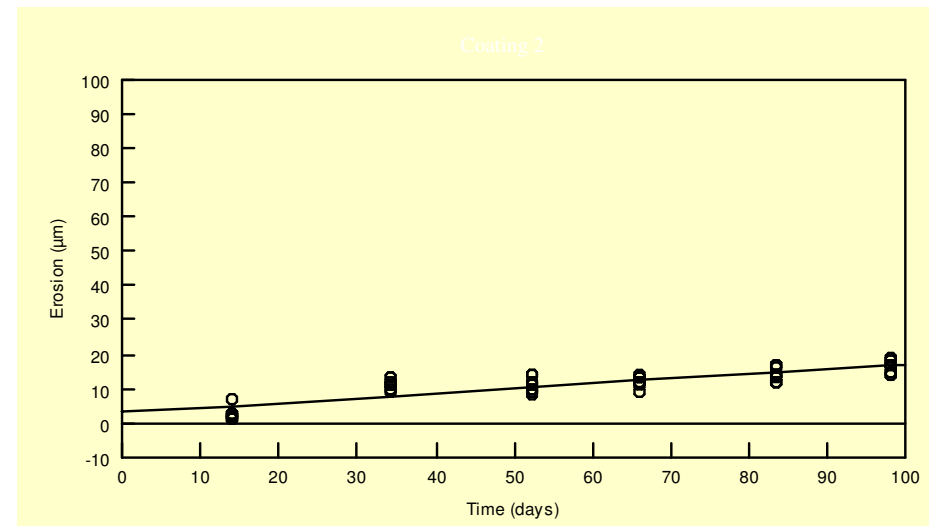


Eroderende / Zelfslijpende coatings

Snel eroderende verf



Langzaam eroderende verf



**Meten van erosiesnelheid is
bruikbaar voor zowel biocide-
houdende als biocide-vrije verven**

Werkzaamheid biocide-houdende systemen

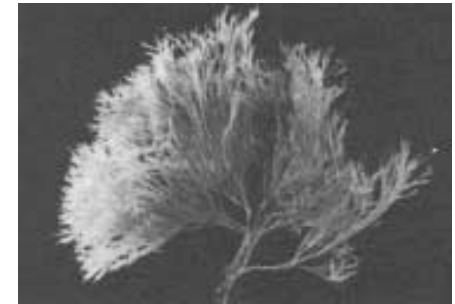
- Werkzaamheid biocide-houdende systemen af te meten aan:
 - Expositie op proefvlot (statische expositie)
 - Dat is een “Worst case” benadering, zeker voor zelfslipende verven
 - Vergelijken met referentieverf en een blanco paneel geeft relatieve performance
 - ASTM D3623 in combinatie met ASTM D6990
 - Volledige immersie, ondiepe expositie (shallow submergence)
 - ASTM D5479
 - partiële immersie, waterlijn expositie

Statische expositie



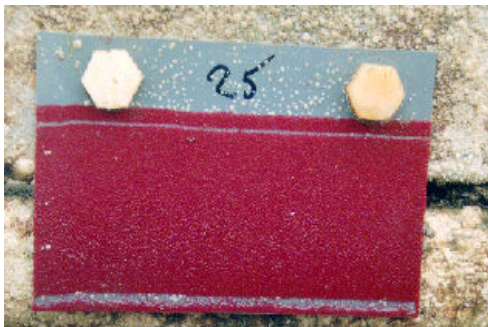
Statische expositie

- Vergelijkbare condities voor alle coatingsystemen in de test
- Beoordeling van performance
 - panelen scoren op soort en mate van aangroei
 - onderscheiden groepen:
 - zeepokken, kokerwormen, Hydroiden, algen (3 typen), Bryozoa,
 - porifera (sponzen), Tunicaten (zakpijpen), mosselen, oesters
 - Individuele aantallen geteld of percentage bedekking
 - Bedekking met slijm (diatomeeën, bacteriën)
 - Fouling Rate (FR) wordt bepaald
 - $FR = 100 - (1 - (n \text{ of } \% \text{ bedekt}))$
paneel met slijm, 10 pokken, 4 % hydroiden: $FR = 85$
paneel met slijm, 15 % pokken en 25 % Tunicaten: $FR = 59$
 - Foto's van panelen
- Meest gangbare methode voor werkzaamheid-dossiers



Criteria voor werkzaamheid

- Werking biocide-vrije systemen
 - Uiteenlopende principes waarop werking is gebaseerd
 - Elektrochemisch, stekeltjescoating of biocidenvrije SPC:
“Hoe lang blijft systeem aangroeivrij?”
 - Fouling release coating of harde gladde coating:
“Hoe goed of gemakkelijk kan aangroei weer verwijderd worden?”



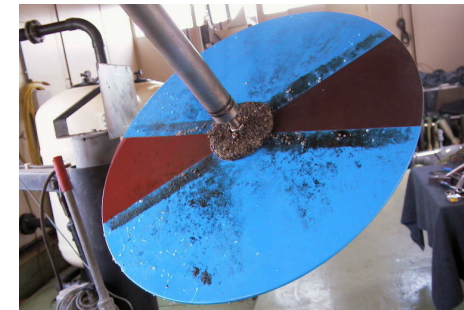
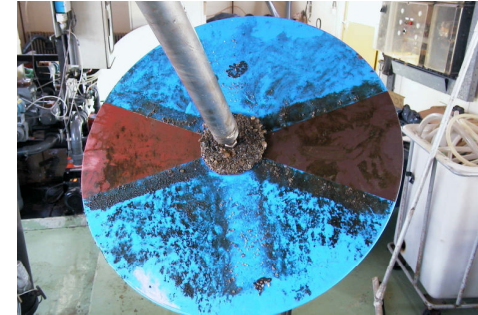
Hechting van aangroei

- **Direct meten van hechtingskracht**
 - ASTM D5618: Shear detachment stress for barnacles



Roterende schijf voor fouling release coating

- Schijf diameter 80 cm
- Fouling release coating
- Vlot expositie 8 weken
- Roteren in natuurlijk zeewater
- Verwijdering aangroei bij verschillende snelheden na verschillende tijd
- **Vrij van zeepokken:**
 - Na 1 hr: > 17 - 18 kn
 - Na 3 hrs: > 12 - 13 kn
 - Na 8 hrs: > 10 kn
- **Algen aangroei en slijm verminderen maar niet volledig verwijderd**

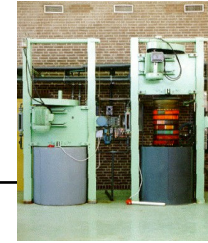


T= 8 hrs

Criterion:

Gebied of snelheidszone
schoon van aangroei na
vastgetselde tijd

Fouling release metingen op de rotor



Knots/min

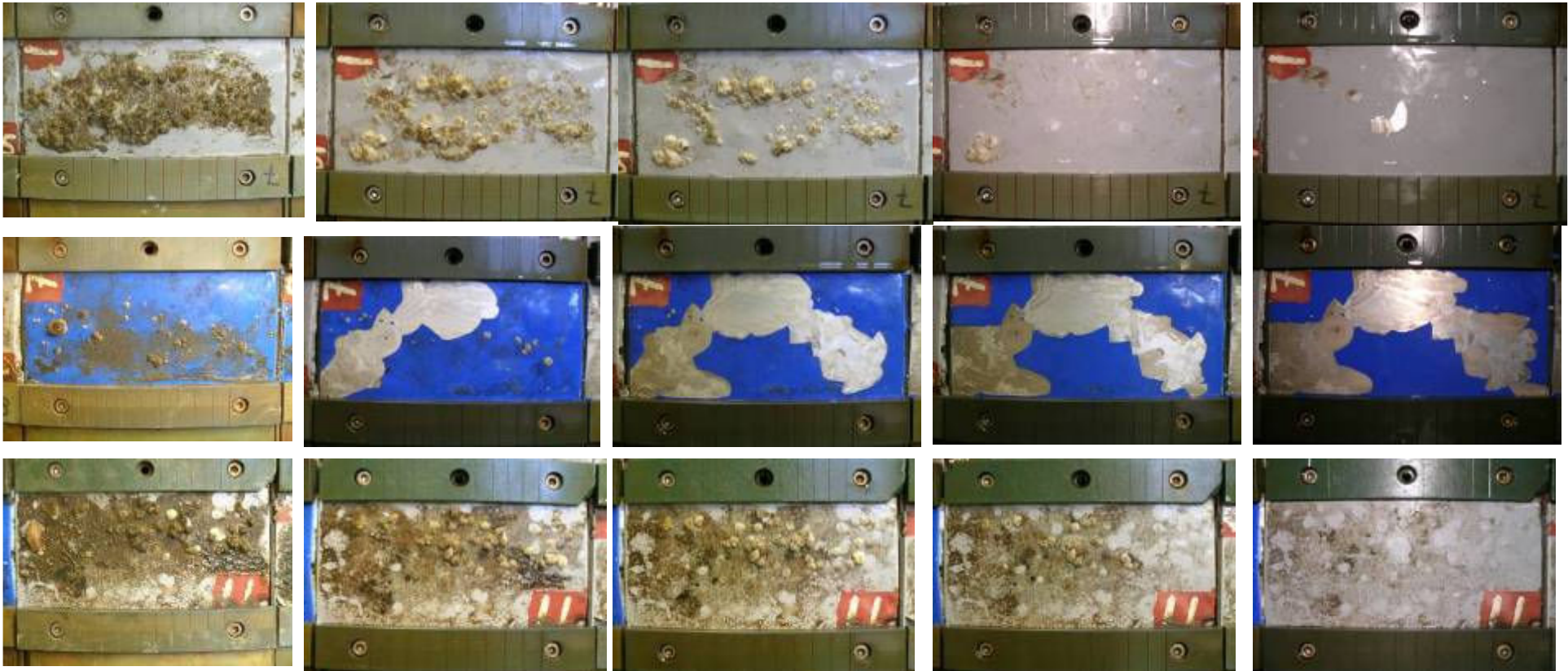
0/0

18/30

18/240

25/30

30/30

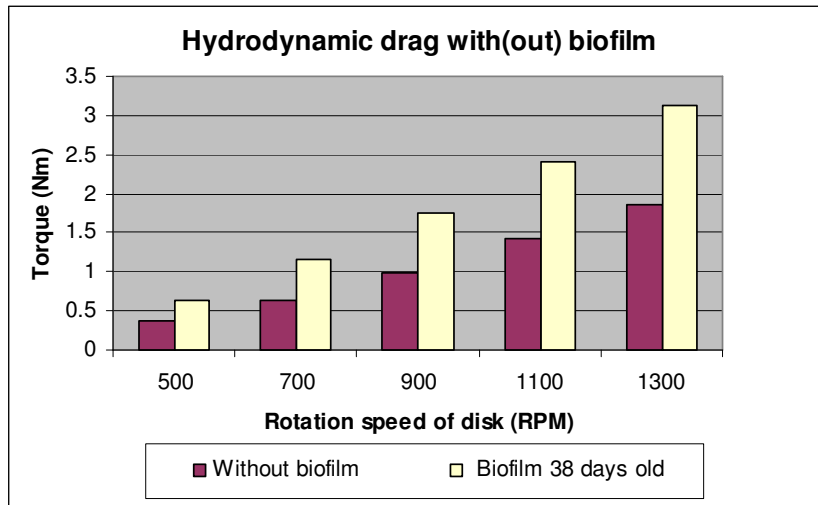


Instrument voor bepalen hydrodynamische weerstand van coatings

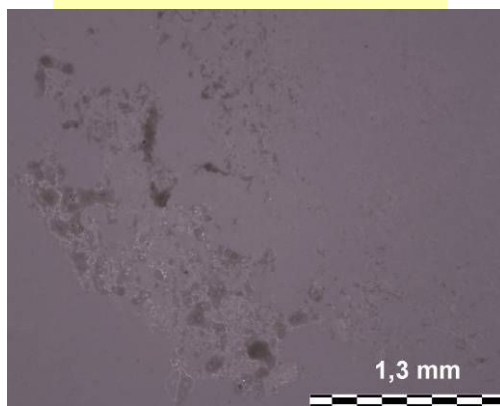
- Verschillende typen coatings
- Met en zonder aangroei
- Voor en na verouderen



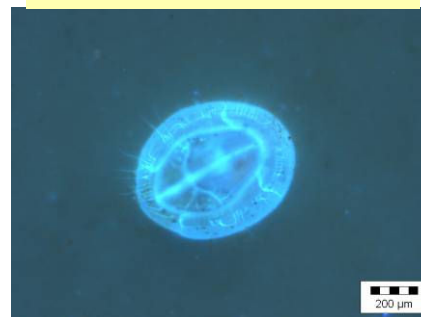
Slijm-aangroei op schijf



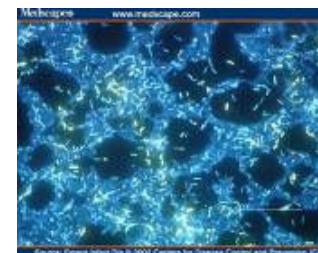
Diatom slime



Young barnacle



Algal sporelings



Marine bacterial biofilm

Inventarisatie AF-producten jachtensector

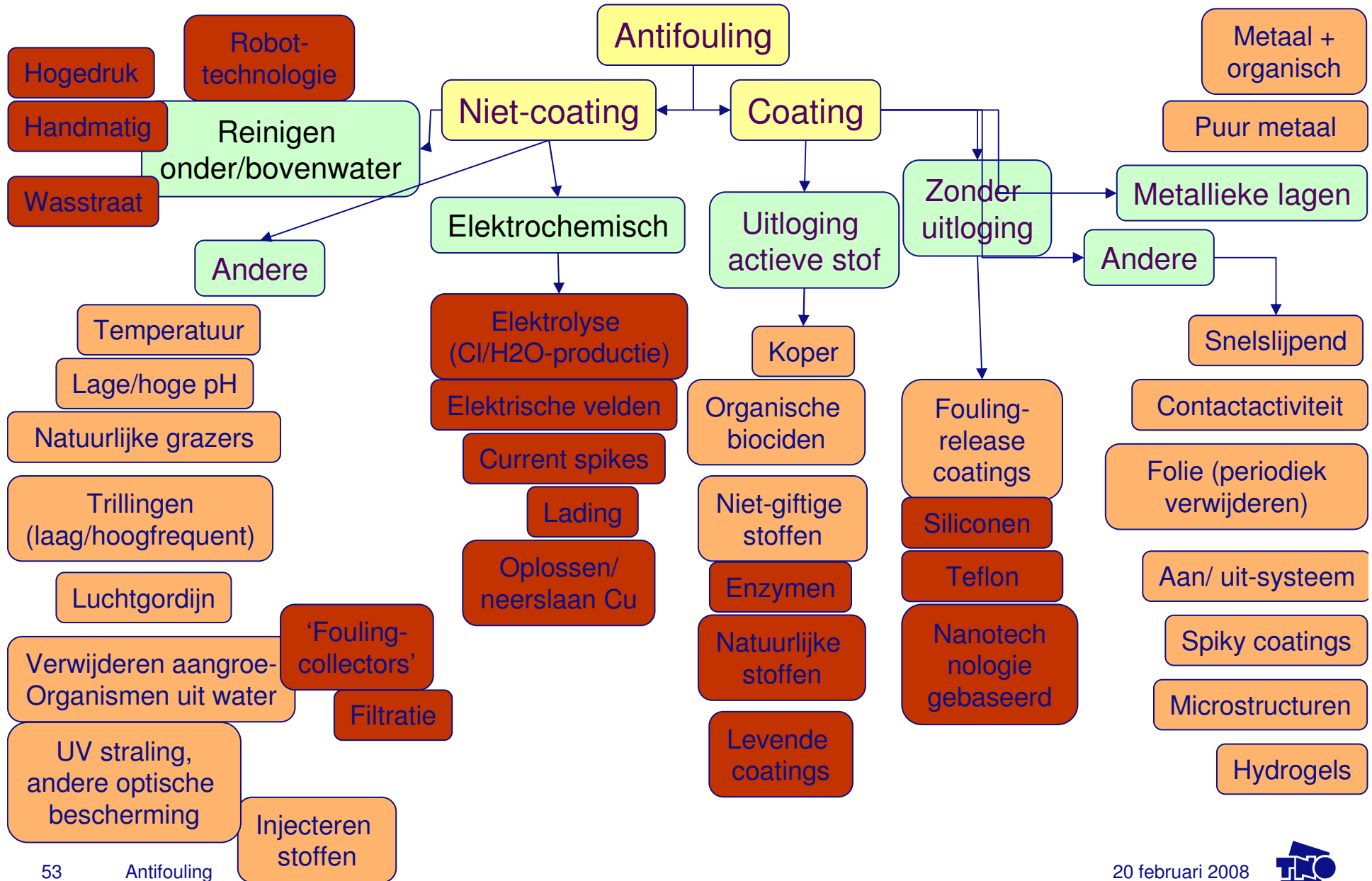
Overzicht beschikbare en in ontwikkeling zijnde technieken

Overzicht van bestaande en binnenkort beschikbare producten

Opzet voor een beslisboom voor gebruikers



Vele mogelijkheden om aangroei te bestrijden



Belangrijkste categorieën AF-producten voor de jachtensector

1. Coatings met uitlogende giftige stoffen (op basis van koper of organische biociden)
2. Fouling release coatings op basis van siliconen, fluor of nanotechnologie
3. Biocide-vrije zelfslijpende coatings
4. Reinigen in combinatie met daarvoor geschikte coatings



Beslisboom voor gebruikers

