

# Aerogel-indkapsling reducerer biocidforbruget i bundmaling

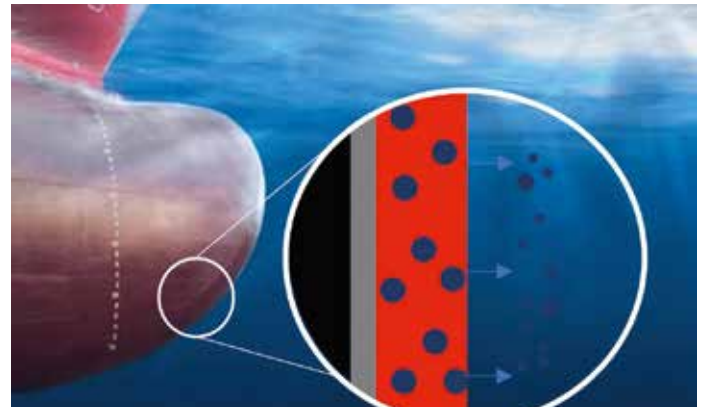
I skibsindustrien bruges store mængder biocidholdig bundmaling til at beskytte skrog og skruer, hvilket har negative konsekvenser for både havmiljøet og driftsøkonomien. Hvordan reduceres brugen af stofferne, samtidig med at der opnås en effektiv beskyttelse af skibets bund?

Af Tenna Frydenberg<sup>1</sup>, Eva Wallström<sup>1</sup>, Claus Erik Weinell<sup>2</sup> og Søren Kiil<sup>2</sup>

<sup>1</sup> EnCoat ApS

<sup>2</sup> CoaST, Institut for Kemiteknik, DTU

Marin begroning, også kendt under betegnelsen biofouling, er akkumulering og aflejring af marine organismer på overflader, der befinder sig under vandoverfladen. Mange har observeret alger eller muslinger, som gror på bølgebrydere af sten ved stranden, men faktisk er mere end 4.000 marine arter kendt for at kolonisere offshore-platforme, skibsskrog og andre ”kunstige” overflader. For skibe er begroning forbundet med negative miljømæssige, økonomiske og sikkerhedsrelaterede konsekvenser. Organismerne skaber en overfladeruhed på skibets skrog, som reducerer sejlhastigheden på grund af den forhøjede vandmodstand. For at kompensere øges brændstofforbruget med helt op til 85 procent, hvilket er dyrt og bidrager til øget luftforurening. Derudover mindsker marin begroning skibets manøvreedygtighed, korrosionshastigheden af skroget påvirkes negativt og risikoen for spredning af invasive arter går i vejret. Sidstnævnte fænomen mindsker marin biodiversitet. Bundmaling begrænser begroningen (se figur 1) og giver hvert år skibsindustrien minimum 60 milliarder dollars i besparelser.



Figur 1. Antifouling-coatings beskytter skibsbunden ved at frigive begroningshæmmende aktivstoffer (biocider).

Desuden reducerer malingerne den årlige globale udledning af CO<sub>2</sub> til atmosfæren med 384 millioner tons [1].

## Hvad er antifouling-coatings?

En bundmaling består noget forsimplet af bindemidler, som holder sammen på malingen, pigmenter, der giver farve og

**Vention** LAB  
Din indeklima partner

## STIKSKABSSERVICE & SPORGASMÅLING

### OG MEGET MERE...

- MERE END 25 ÅRS ERFARING INDENFOR LABORATORIEVENTILATION
- SERVICE AF PROCESUDSUGNING OG KOMFORT VENTILATIONSANLÆG
- FEJLFINDING OG FEJLRETNING
- ENERGIOPTIMERING

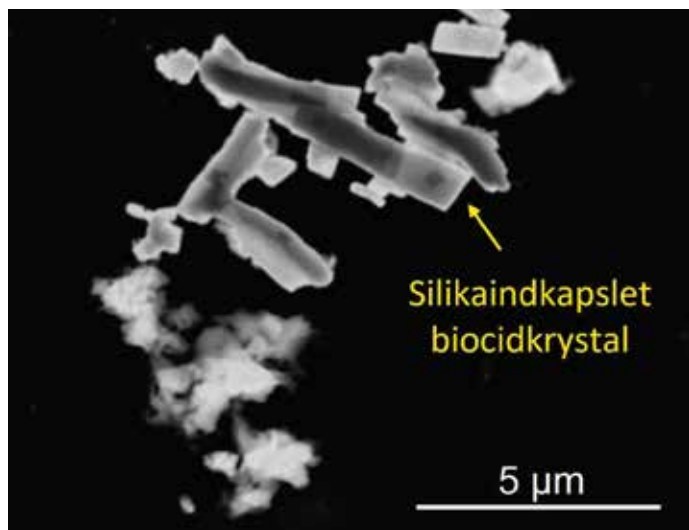
KONTAKT OS PÅ 7196 9317 ELLER INFO@VENTION.DK



mekanisk styrke, samt diverse fyldstoffer og additiver. Størstedelen af kommercielle bundmalinger, de såkaldte antifouling-malinger, er baseret på aktivstoffer (biocider), der på vægtbasis udgør op til 50 procent af malingen. Malingerne virker ved at frigive biocider fra overfladen, hvorved begroning forhindres. Historisk set har flere forskellige biocider været brugt til formålet. I dag benyttes kobberoxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) som det primære biocid og normalt i kombination med mindre mængder organiske co-biocider for at få en bredspektret effekt mod den marine begroning [1,2].

## Miljølovgivning og besparelser skaber fremdrift

For 20 år siden blev en antifouling-maling anset som værende god, så længe den holdt skibsbunden ren. I dag ser vi også på det miljømæssige aftryk, som bundmalingerne efterlader. Inden for EU er antifoulingmalinger reguleret gennem The Biocidal Product Regulation (BPR), som kræver, at alle antifoulingmalinger skal opnå godkendelse, før de frigives til det europæiske marked. Godkendelsesprocessen involverer en miljørisikovurdering, der blandt andet omfatter, at fabrikanter indsender frigivelseshastigheder for biocider i malingen [3]. Det har skabt øget



Figur 2. Elektronmikroskopi-billede (STEM) af silika-aerogel-indkapslet biocidkrystaller (kobber pyrithion). Gentryk fra [4] med tilladelse.

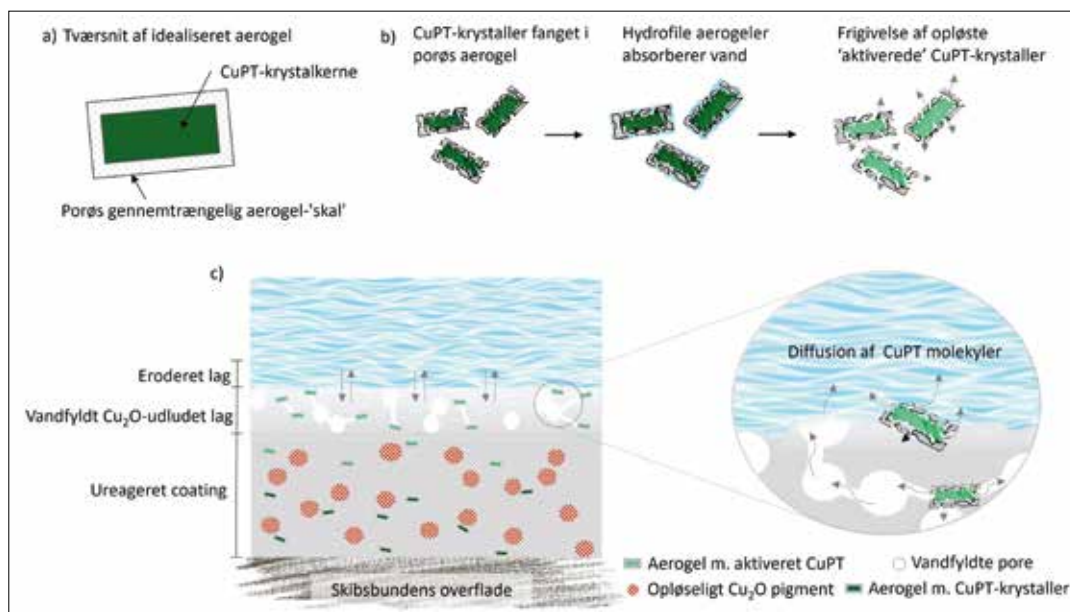
fokus på at opnå en effektiv biociddosering gennem kontrollede frigivelsessystemer. Ved en optimal udnyttelse af biocidet opnås desuden en besparelse, da biocider er dyre ingredienser.

## Biocidindkapsling - en mere miljøvenlig løsning

Den danske virksomhed EnCoat ApS har udviklet en indkapslingsteknologi baseret på silika-aerogeler, der kan reducere det samlede biocidbehov i traditionelle antifoulingmalinger. En aerogel er et meget let materiale, som primært består af luft (heraf navnet), og en meget høj porøsitet gør, at materialet egner sig godt til såkaldte "controlled release"-systemer. For at opnå en bedre forståelse af de bagvedliggende mekanismer, og derved bidrage til udviklingen af et optimeret malingsystem med langvarig beskyttelse, er aerogelerne blevet grundigt karakteriseret. Det er gjort gennem et forskningsprojekt i samarbejde mellem EnCoat ApS og DTU CoaST (The Hempel Foundation Coatings Science and Technology Centre). På figur 2 ses et elektronmikroskopi-billede af et silika aerogel-indkapslet co-biocid, kobber pyrithion (CuPT). Silika-aerogelerne danner et nanometer-tyndt og porøst lag omkring de enkelte rektangulære CuPT biocidkrystaller [4].

Figur 3a viser en skematisk illustration af det indkapslede co-biocid (kobber pyrithion), der tilføjes som et additiv til bundmalingen. Biocidkrystallerne er effektivt fanget inde i strukturen af silika-aerogelen (figur 3b). Gelens hydrofile egenskaber tiltrækker havvand, som fylder porenerværket, hvilket over tid skaber et lokalt vandmiljø omkring biocidkrystallen. Med en hastighed, der afhænger af opløselighed, hydrofobicitet, diffusivitet og nedbrydning af aerogel-strukturen, vil det opløste biocid blive frigivet. Aerogelens hydrofile egenskaber øger "opholdstiden" for opløsning af de svært havvandsopløselige CuPT-krystaller, hvilket tillader den maksimalt mulige biocidkoncentration på malingsoverfladen.

Derudover sikrer aerogel-skallen omkring de faste CuPT-krystaller, at kun opløste CuPT-molekyler diffunderer ud gennem aerogelens porer. Figur 3c viser frigivelsesmekanismerne bag den aerogel-baserede antifouling-coating. De indkapslede CuPT-krystaller og de opløselige pigmenter (for eksempel  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) er fordelt i hele bindemiddelsmatricen. Når malingsfilmen udsættes for havvand, begynder bindemiddelsmatricen og de opløselige pigmenter at reagere med ioner fra havvandet, hvorved der skabes et porøst pigmentudludt lag yderst i malingsfilmen. Kun aktiveret CuPT diffunderer ud gennem det



Figur 3. (a) Skematisk illustration af CuPT krystaller indkapslet i silika-aerogelmatrix. (b) Mekanismen bag aerogeler og frigivelsen af aktivstoffer, som kobber pyrithion (CuPT). (c) Tværsnit af havvandseksponeret maling baseret på aerogel-indkapslet CuPT. Gentryk fra [4] med tilladelse.



Figur 4. Paneler med aerogel antifouling-coatings, monteret i stålrammer og klar til at blive nedsænket i havvand.

udludede lag og giver biocidbeskyttelse på malingens overflade. Desuden eroderer malingen i overfladen (dvs. lagtykkelsen på malingen reduceres), når bindemiddelsmatricen er blevet tilstrækkelig vandopløselig og frigives til havvandet. På den måde assisteres frigivelsen af biocider fra malingen.

### Test af beskyttelsen i et naturligt havmiljø

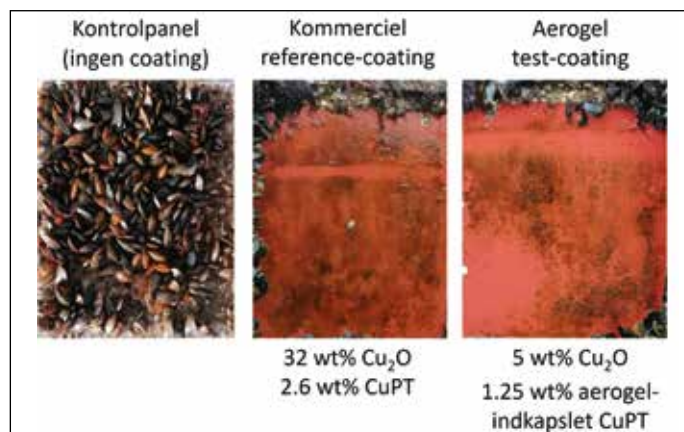
Hvor godt aerogelmalingerne beskytter mod marin begroning sammenlignet med antifouling-coatings, der har et højt biocidforbrug, er blevet testet statisk under maritime havforhold. Malingerne påførtes testpaneler for efterfølgende at blive nedsænket i havvand ved CoaST Maritime Test Center (CMTC) i Hundested Havn, Danmark. En uddybende beskrivelse af CMTC kan læses i [5]. Se eksempel på de coatede paneler i figur 4.

Den såkaldte antifouling-performance (dvs. evnen til at beskytte mod marin begroning) bedømmes ved at vurdere typen og graden af begroning på de eksponerede antifoulingmalinger hen over en sejlsæson. Afgivelsen af aktivstoffer, og dermed den generelle antifouling-performance af malingerne, er stærkt afhængig af havvandets temperatur og saltindhold. I eksponeringsperioden fra april til november 2021 varierede parametrene i intervallerne 8-25°C og 15-21‰.

Figur 5 viser, at en aerogel-indeholdende antifouling-coating med en lav biocidkoncentration udviser lige så høj beskyttelse mod marin begroning som den kommercielle antifouling-coating med mere end fire gange så meget biocid. På begge de coatede paneler (kommerciel og test) blev der kun observeret et tyndt lag slim, men der var hverken makroalger, rurer eller muslinger som på kontrolpanelet efter syv måneders eksponering. Hård fouling, såsom rurer og muslinger, betragtes generelt som værende mere problematisk for skibsindustrien i forhold til slim og alger, der til en vis grad vaskes af, når skibet sejler. Den store reduktion i biocidindholdet opnås for aerogel-coatingen grundet mere effektiv dosering og levering af co-biocidet CuPT. En øget udnyttelse af CuPT skaber kombinationseffekter med  $\text{Cu}_2\text{O}$  biocidet, der samlet set er større end virkningerne af de enkelte biocider [6]. Derfor kan forbruget af  $\text{Cu}_2\text{O}$  også reduceres i en aerogel-maling uden at miste den høje beskyttelseseffekt mod den marine begroning.

### Fremtiden for antifouling-coatings

Indkapslingsteknologien gør det muligt at reducere det totale biocidforbrug i nutidens traditionelle antifouling-coatings betragteligt gennem kontrolleret og effektiv biociddosering. Og det uden at gå på kompromis med det primære formål af antifou-



Figur 5. Billeder af paneler efter syv måneders statisk eksponering i havvand ved CoaST Maritime Test Center i Hundested Havn. Kontrolpanel (venstre), kommerciel reference-coating (midten) og test-coating med aerogel-indkapslet CuPT. Mængden af biocid-komponenter er indikeret under hvert panel. Begroningens vedhæftningsevne er blevet testet ved forsigtigt at bevæge en finger tværs over panelernes overflade (ses som lyse striber på billederne).

ling-coatings, som er at beskytte skibet mod begroning. Ud over at et minimeret biocidforbrug beskytter verdenshavene, hvilket er i overensstemmelse med en af de globale bæredygtigheds mål (SDG 14), så er der også en økonomisk gevinst. Den nye forståelse af frigivelsesmekanismerne i en antifouling-coating med indkapslet CuPT er værdifuld i forhold til arbejdet med udvikling af nye og effektive malingsformuleringer. Interaktionen mellem et kontrolleret indkapslingssystem, mekanismerne i antifouling-coatings samt indflydelsen fra havvandtemperatur, pH, saltindhold og sejlhastighed gør dog fortsat den overordnede forståelse af selve malingen kompleks. Derfor arbejdes der stadig på at afklare, hvordan de forskellige ingredienser og deres parametre påvirker hinanden. Derudover udvikles indkapslingsteknologien også til andre co-biocider, som har anderledes fysiske og kemiske egenskaber end kobber pyrithion.

Tak til Innovationsfond Danmark for økonomisk støtte til erhvervsforskerprojektet, som har været et samarbejde mellem CoaST (The Hempel Foundation Coatings Science and Technology Centre) ved DTU Kemiteknik og EnCoat ApS.

E-mail:

Tenna Frydenberg: tlf@encoat.dk

#### Referencer

1. Maureen E. Callow and James A. Callow, Marine biofouling: a sticky problem, *Biologist*, 49.1 (2002), 1-5.
2. Diego M. Yebra, Søren Kiil and Kim Dam-Johansen, Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings, *Progress in organic coatings* 50.2 (2004), 75-104.
3. E.J.O.J.E.U.L. Union, Regulation (EU) No 528/2012 of the European Parliament and of the Council of 22 May 2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products, *Official Journal of the European Union L*, 167 (2012), 1-116.
4. Tenna Frydenberg, Claus E. Weinell, Kim Dam-Johansen, Eva Wallström and Søren Kiil, Characterization and Release Mechanisms of Aerogel-Encapsulated Biocide Crystals for Low-Loading and High-Utilization Antifouling Coatings. *ACS Omega (paid open access)* 7.39 (2022), 34824-34838.
5. Weinell et al. "Forskning i bæredygtige begroningshindrende bundmalinger", *Dansk Kemi*, nummer 1, februar 2022.
6. Tenna Frydenberg, Claus E. Weinell, Kim Dam-Johansen, Eva Wallström, and Søren Kiil. Silica aerogel-encapsulated biocide crystals for low-loading antifouling coatings: rheology, water absorption, hardness, and biofouling protection. *J Coat Technol Res* (2022), <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00713-y>.