



**Università degli Studi di Genova**  
**Scuola Politecnica**

**FACOLTÁ DI INGEGNERIA**  
**Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica**

**DICCA**

Dipartimento di ingegneria chimica, civile e ambientale

*Tesi di Laurea*

**Studi su rivestimenti anti fouling e anti attrito per applicazioni navali**

**Studies on anti fouling and anti friction coatings for naval application**

**Relatore:** Prof. Alessandro Bottaro

**Candidato:** Francesco Marciano

**Correlatori:** Prof. Enrico Rizzuto  
Prof. Marina Delucchi

**Anno accademico 2014/2015**

“Laurearsi è solo un concetto.  
Nella vita reale di tutti i giorni ti laurei.  
La laurea è un processo che continua  
fino all'ultimo giorno della tua vita.  
Se riesci ad afferrarlo, farai la  
differenza.”

ARIE PENCOVICI

# RINGRAZIAMENTI

I primi tre anni universitari non sono stati per niente facili e pieni di difficoltà ma quando si hanno delle persone speciali vicino tutto sembra più semplice e i problemi vengono superati e si riesce a ripartire con più forza ed entusiasmo che prima.

Queste persone senza dubbio meritano un ringraziamento in questo documento che attesta la fine di un percorso veramente importante della mia vita.

In primis vorrei ringraziare i miei genitori che lavorano 14 ore al giorno e mi hanno dato la possibilità di studiare e raggiungere questo obiettivo, entrambi non hanno studiato ma a loro modo hanno fatto di tutto per sostenermi nella mia scelta giorno dopo giorno anche nei periodi più delicati e brutti della mia vita.

Poi ma non in ordine di importanza vorrei salutare e abbracciare forte mia nonna che per problemi di salute non ha potuto esserci ma che avrebbe voluto partecipare a questo evento a tutti i costi, non ti preoccupare “vecchietta” so che col cuore e la testa sarai con me, e poi al mio amato nonno con il quale sono cresciuto e che ormai non posso abbracciare più da 4 anni, che l'avrebbe mai detto che quel “Cirin”, soprannome con cui era solito chiamarmi quando ero bambino, si sarebbe un giorno laureato!

Dopo vorrei ringraziare tutti i miei amici e i compagni di squadra di pallanuoto del Nervi e dell'Andrea Doria, sarebbero molti i nomi da fare e i momenti da raccontare e probabilmente se gli elencassi tutti farei i ringraziamenti più lunghi della tesi, quindi evito.

Vorrei ringraziare il mio relatore il Prof. Alessandro Bottaro che mi ha supportato con entusiasmo e pazienza e nonostante gli impegni lavorativi che lo hanno tenuto impegnato fuori da Genova fino al giorno prima della discussione, è riuscito ad aiutarmi molto e siamo riusciti insieme a portare a termine la tesi con successo e soddisfazione.

Infine un saluto e un grazie anche ai laureandi e i ricercatori del DICCA che mi hanno dato una grande mano, in maniera particolare Giulio Dellepiane e l'ing. Alberto Lagazzo che sono stati fondamentali durante i giorni di prove.

# SOMMARIO

La seguente tesi è stata redatta in collaborazione con CETENA e Fincantieri con l'aiuto delle strumentazioni e alcuni ricercatori del DICCA.

Dopo una breve introduzione sull'influenza delle navi nel mondo contemporaneo soffermandosi soprattutto sugli aspetti economico e ambientale, è trattato e descritto il fenomeno del fouling e di come questo influenzi l'industria navale nel suo complessivo e specialmente dal punto di vista fluidodinamico come può influire sulla resistenza al moto totale di una nave.

Successivamente vengono brevemente elencate le diverse componenti della resistenza totale soffermandosi particolarmente sulla resistenza d'attrito che è direttamente collegata col fenomeno del fouling.

Terminata questa parte abbastanza generica ci addentriamo nella parte sperimentale svolta nei laboratori del DICCA. Qui oltre a stilare in collaborazione con la Prof. Delucchi una tabella contenente gran parte delle vernici messe in commercio attualmente da aziende del settore di fama mondiale (Hempel, Nippon Paint, Chugoku, International Paint) sono state fatte prove sperimentali al reometro, precisamente un Anton Paar MCR 301 equipaggiato con piatti paralleli su tre vernici commerciali.

Le vernici nello specifico erano:

1. HEMPAGUARD X7 (HEMPEL);
2. ECOLOSILK (NIPPON PAINT);
3. ECOLOFLEX SPC 200 (NIPPON PAINT);

Dopo averle introdotte e descritte sono state effettuate le prove e riportati i risultati su grafici con tanto di commenti annessi ( $C_f$ , velocità di rotazione del rotore giri/min) e confrontate tra di loro usando inoltre come riferimento prove con statore e rotore non verniciati in modo da avere un termine di paragone.

La tesi termina con dei commenti conclusivi derivanti dalle prove effettuate e quindi dai comportamenti nel reometro di ciascuna vernice.

# INDICE

## **INTRODUZIONE: NAVI E AMBIENTE**

### **CAP. I: CHE COSA E' IL FOULING?**

### **CAP. II: INFLUENZA DEL FOULING SULLA RESISTENZA AL MOTO DELLA NAVE**

- 2.1 Resistenza d'attrito;
- 2.2 Tipologie di resistenza;

### **CAP. III: TECNOLOGIE ANTIFOULING**

- 3.1 Tecnologie antecedenti alla metà del XIX secolo;
- 3.2 Tecnologie seguenti alla metà del XIX secolo fino a oggi;
- 3.3 Rivestimenti antifouling commerciali;
  - 3.3.1 Biocide based coatings;
  - 3.3.2 Non-biocidal coatings;
  - 3.3.3 Classificazione dei trattamenti esistenti;

### **CAP. IV: REOLOGIA E STRUMENTAZIONE**

- 4.1 Strumenti di misura;
- 4.2 viscosimetri rotazionali;
- 4.3 Svolgimento prove;

### **CAP. V: RISULTATI PROVE E CONCLUSIONI**

- 5.1 Risultati prove e conclusioni;
  - 5.1.1 Prove con rotori verniciati;
  - 5.1.2 Prove con statori verniciati;

### **CAP.VI: CONCLUSIONI**

## ***INTRODUZIONE: NAVI E AMBIENTE***

La navigazione esercita un impatto ambientale per nulla trascurabile. Prendendo spunto dal sito ufficiale dell'International Maritime Organization ([www.imo.org](http://www.imo.org)), più precisamente nella sezione *Marine Environment* (Marine Environment 2015 IMO), possiamo definire le principali cause d'inquinamento in ambito navale e le soluzioni apportate dall'IMO stessa per contrastarle:

- ❖ **Acque di zavorra:** Le acque di zavorra sono acque collocate in sentina (parte inferiore della stiva) il cui scopo è quello di abbassare il centro di massa e stabilizzare lo scafo. Gli scarichi delle acque di zavorra delle navi possono avere un impatto negativo sull'ambiente marino. Le navi da crociera, le grandi petroliere, e le navi cargo utilizzano una grande quantità di acqua di zavorra, che spesso è presa in una data regione costiera dove in precedenza hanno scaricato altre navi per poi essere scaricata in un altro porto, dove la stessa acqua scaricata sarà poi presa da un'altra nave, dando luogo ad un circolo vizioso. Gli scarichi di acqua di zavorra contengono in genere una grande varietà di materiali biologici, come le piante, gli animali, i virus e i batteri. Questi materiali trasportano anche specie non autoctone in luoghi dove altrimenti non si troverebbero, causando in tal modo un danno molto grave all'ecosistema acquatico. Per evitare il trasferimento delle specie invasive e coordinare una risposta repentina ed efficace a queste invasioni è necessaria la collaborazione dei diversi governi, settori economici, associazioni non governative e la creazione di trattati organizzativi internazionali. Infatti nel Novembre del 1997 la International Maritime Organization (IMO) stipulò in accordo con gli stati membri di quel periodo il famoso trattato : *Guidelines for the control and management of ships' ballast water to minimize the transfer of harmful aquatic organisms and pathogens*, in modo da dare una serie di linee guida sull'acqua delle zavorre. Successivamente nel 13 Febbraio del 2004 venne indetta tra gli stati aderenti all'IMO la *International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments (BWM Convention)*, la quale richiedeva alle navi in possesso di acque di zavorra un piano per la gestione delle acque di zavorra stesse con delle procedure standard obbligatorie. Linee guida che continuarono ad essere innovate e modificate negli anni seguenti fino all'ultima assemblea della Marine Environmental Protection Comitee

(MEPC) avvenuta nell' Ottobre del 2008 e che definì i 14 gruppi di linee guida in vigore ancora oggi.

- ❖ Inquinamento acustico: il rumore prodotto da alcune imbarcazioni può percorrere lunghe distanze e le specie marine che fanno affidamento sui suoni per orientarsi (la cosiddetta ecolocalizzazione) ma anche per comunicare e per cibarsi possono essere danneggiate da questi suoni.
- ❖ Impatto delle navi sulla vita animale: i mammiferi marini, come le balene e i lamantini, rischiano di essere colpiti dalle navi, subendo gravi infortuni che in alcuni casi possono provocare la morte. Infatti, secondo uno studio del 2007, anche se una nave viaggia ad una velocità di soli 15 nodi, c'è il 79% di probabilità di una collisione con una balena, per cui lo scontro potrebbe essere letale. Un esempio notevole dell'impatto che possono avere le collisioni tra navi ed animali marini è fornito dalla balena franca nordatlantica, animale a rischio estinzione di cui restano solo tra i 300 e i 400 esemplari. La situazione è grave a tal punto che le morti per collisione sono considerate una seria minaccia per l'estinzione della specie.
- ❖ Rifiuti liquidi( acque reflue) e spazzatura: le navi da crociera scaricano 255.000 galloni USA (965m<sup>3</sup>) di acque di scarico ed altri 30.000 galloni USA (114m<sup>3</sup>) di acque contenenti feci a mare ogni giorno, per un totale di 285.000 galloni USA (1079 m<sup>3</sup>) di acque reflue. Queste possono contenere batteri nocivi, agenti patogeni, virus, parassiti intestinali e nutrienti dannosi. Gli scarichi di liquami non trattati o trattati in modo inadeguato possono causare contaminazioni batteriche e virali di pesci e crostacei, la qual cosa risulta rischiosa per la salute pubblica. La presenza di sostanze come azoto e fosforo favorisce un'eccessiva fioritura delle alghe, che consuma l'ossigeno in acqua e può portare alla morte dei pesci. Una grande nave da crociera (come per esempio una con 3000 passeggeri a bordo) può produrre dai 55.000 ai 110.000 litri al giorno di acque reflue. Queste costituiscono la più grande fonte di inquinamento prodotta dalle navi da crociera (tra il 90 e il 95% del totale).

La spazzatura è spesso mortale e altamente dannosa per l'ecosistema marino. Gli elementi più dannosi sono gli olii trattati precedentemente e la plastica poiché entrambi sono difficilmente biodegradabili e causano danni irreversibili agli animali e all'ambiente marino con conseguenze spesso terribili. Per tenere sotto controllo lo scarico di rifiuti venne indetto dalla MARPOL Allegato V (Annex V) con regole e

normative molto rigide vista la gravità del problema. Esso è valido per ogni tipo di nave e obbliga a scaricare in acqua solo certi tipi di rifiuti ( non dannosi per l'ambiente ovviamente) e ne vieta addirittura il rilascio in alcune zone denominate Zone Speciali tra le quali possiamo annoverare: il Mar Mediterraneo, Baltico, Rosso, Nero, i Caraibi e le aree antartiche.

- ❖ **Acqua delle sentine:** su una nave spesso capita che l'olio fuoriesca dai motori e dalle macchine oppure dalle sentine, la parte posta più in basso dello scafo, dove si raccolgono i vari scoli. L'olio, la benzina e i sottoprodotti della decomposizione biologica del petrolio sono nocivi per i pesci e per la fauna in generale, ma anche per l'essere umano se ingeriti. Gli effetti possono anche non essere mortali, ma gli organismi risultano comunque danneggiati da queste sostanze. In genere, una nave da crociera di grandi dimensioni produce 8 ton di acque di sentina oleose per 24 ore di attività.

L' argomento di questa tesi ovvero le vernici antifouling influiscono notevolmente per quanto riguarda i gas di scarico e rilascio di inquinanti provenienti dalla composizione di vernici:

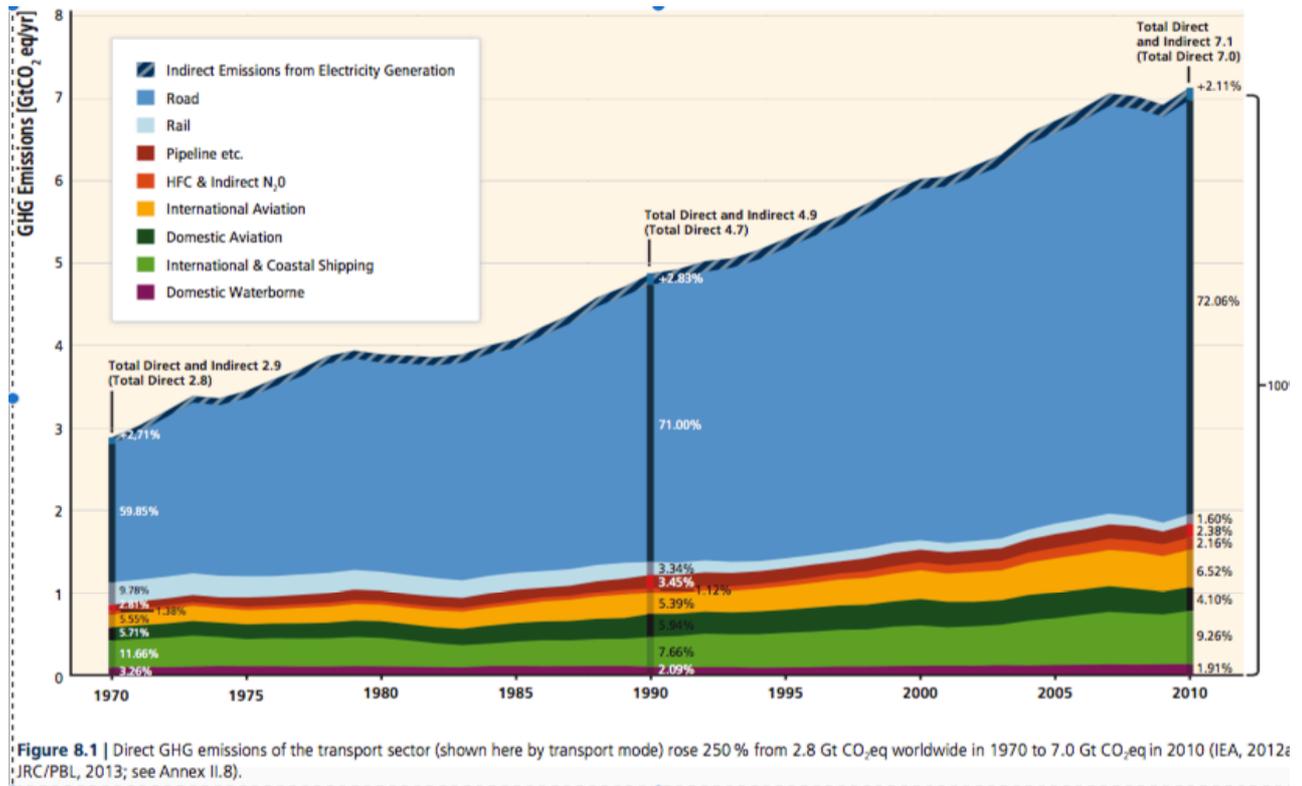
- ❖ **Gas di scarico:** I gas di scarico delle navi sono ritenuti un'importante fonte di inquinamento atmosferico, con una contaminazione percentuale che va dal 18% al 30% per quanto riguarda l'ossido di azoto e del 9% per l'ossido di zolfo. Dal 2010, più del 40% dell'inquinamento atmosferico sulla terra ferma proviene dalle navi. Lo zolfo nell'aria dà luogo alle piogge acide, le quali danneggiano raccolti e costruzioni. Se inalato, esso può causare problemi all'apparato respiratorio ed aumentare il rischio di attacchi di cuore. Secondo Irene Bloombing, una portavoce della coalizione ambientale europea "*Mari a Rischio*", il carburante utilizzato nelle petroliere e nelle navi portacontainer contiene molto zolfo, ma è più economico rispetto a quello usato sul territorio nazionale. Una nave, secondo quanto afferma la donna, emette circa 50 volte più zolfo di un camion per tonnellata di carico trasportato. Città statunitensi come Long Beach, Los Angeles, Houston, Galveston e Pittsburgh vedono i traffici marittimi più intensi del loro paese e vani sono stati finora i tentativi delle amministrazioni locali di ripulire l'aria. I crescenti scambi commerciali tra Stati Uniti d'America e Cina stanno inoltre aumentando il numero di navi nell' Oceano Pacifico e perciò esasperando i problemi ambientali già presenti. Quasi il 4% del fenomeno

noto come riscaldamento globale è causato dalle navi. L'inquinamento atmosferico è infatti alimentato anche dai motori Diesel di molte navi, in cui viene bruciato olio combustibile con alti contenuti di zolfo: ciò sprigiona quantità di diossido di zolfo, ossidi di azoto e polveri sottili, che vanno ad aggiungersi al monossido di carbonio, anidride carbonica e idrocarburi. Tali emissioni sono state dichiarate dall' EPA (Environmental Protection Agency) come cancerogene. L'EPA riconosce che le emissioni dei motori Diesel marini contribuiscono non solo a mantenere bassa la qualità dell'aria, ma anche a portare altri effetti negativi quali la caligine, le piogge acide, l'eutrofizzazione e la nitratazione. La stessa EPA stima che i grandi motori Diesel delle navi rappresentavano circa l'1,6% delle emissioni di ossido di azoto di origine mobile e il 2,8% delle emissioni di polveri sottili di origine mobile negli Stati Uniti d'America nel 2000.

Questi rivestimenti impediscono e riducono l'attaccamento dei "foulers" alla nave riducendone così la resistenza al moto e garantendo risparmi di carburante con conseguente abbassamento delle emissioni di GHG e quindi di CO<sub>2</sub>. Quindi queste vernici non solo garantiscono un enorme vantaggio economico e prestazionale come vedremo ma alcune sono anche ecofriendly, contribuendo a migliorare la situazione ambientale del nostro pianeta che, senza l'impegno di provvedimenti e decisioni concrete, tenderà ad aggravarsi sempre di più. Attualmente la situazione non è per nulla confortante infatti come riportato nel capitolo "Trasporti" (Sims et al., 2014) del report *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change* emesso dall'Intergovernment Panel on Climate Change (IPCC) il settore dei trasporti produce 7 GtCO<sub>2</sub>eq/year (ovvero 7 miliardi di tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalente all'anno) ed è responsabile del 23% (quasi un quarto) delle emissioni totali di CO<sub>2</sub>. Senza un'aggressiva e sostenuta politica di riduzione le emissioni legate ai trasporti sono destinate ad aumentare irreversibilmente fino a raggiungere le 12 GtCO<sub>2</sub>eq/year nel 2050. Questo perché i trasporti sono un elemento chiave per le attività economiche e la connessione della nostra società, soprattutto quelli marittimi con i quali si trasportano l'80 % delle merci trafficate nel mondo (da petroliere a portacontainer).

Il commercio e l'industria globale ruotano intorno all'efficienza dei trasporti, e la loro domanda per il trasporto di persone e di merce è in continuo aumento con conseguente aumento delle emissioni di GHG (Green House Gas: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFC, PFC, SF<sub>6</sub>) e aggravamento dei problemi ambientali che ne derivano.

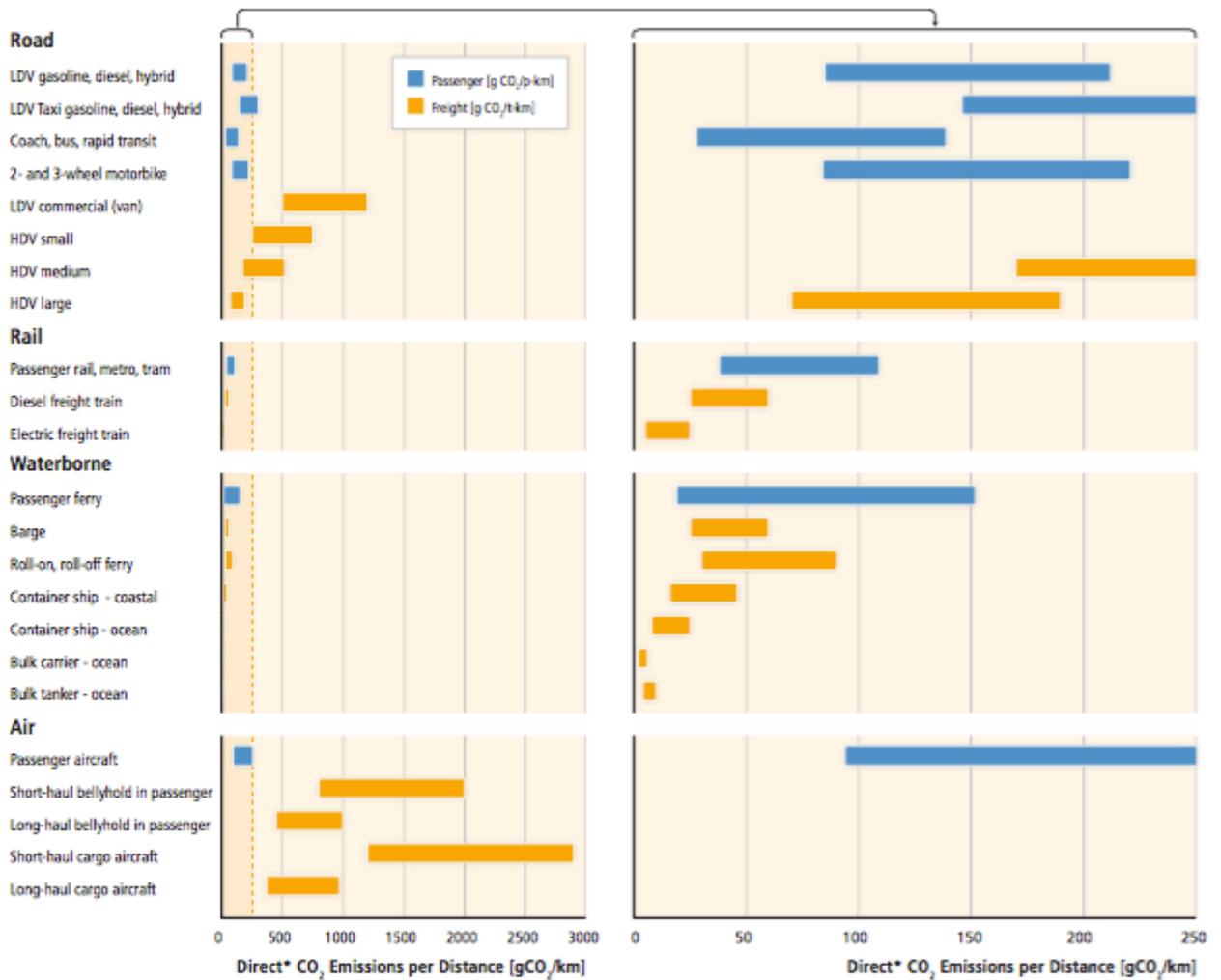
Fig.1



Quelli marittimi producono il 10 % dei consumi totali generati dal settore trasporti (che attualmente è 7 GtCO<sub>2</sub>eq/year), numero per niente trascurabile in quanto circa il 75% è dovuto ai trasporti su strada, ponendo il trasporto navale come seconda forza per influenza. Gli altri consumi sono relativi all'aviazione, ferrovie ed emissioni indirette da generatori elettrici; invece le emissioni indirette dalla produzione di carburante, costruzione dei veicoli e delle infrastrutture sono stati esclusi(Fig.1).

Per ridurre le emissioni nel settore navale, si sta promuovendo una "smart steaming" o propulsione intelligente, la quale prevede l'utilizzo di navi nuove che usufruiscono di carburante alternativi e innovativi come LNG (Gas Naturale Liquefatto) ,per le navi più grandi (petroliere e portarinfuse) , e anche di biocarburanti, gas naturali e idrogeno per le imbarcazioni più piccole (uso personale e piccoli commerci) in modo da ridurre i carburanti maggiormente dannosi per l'ambiente e che producono in maggioranza CO<sub>2</sub>.

Fig.2



\*The ranges only give an indication of direct vehicle fuel emissions. They exclude indirect emissions arising from vehicle manufacture, infrastructure, etc. included in life-cycle analyses except from electricity used for rail.

Figure 8.6 | Typical ranges of direct CO<sub>2</sub> emissions per passenger kilometre and per tonne-kilometre for freight, for the main transport modes when fuelled by fossil fuels including thermal electricity generation for rail. (ADEME, 2007; US DoT, 2010; Der Boer et al., 2011; NTM, 2012; WBCSD, 2012).

Ogni nave ha la propria quantità di CO<sub>2</sub> emessa in base alle proprie dimensioni, il carburante utilizzato, la propria velocità di lavoro, elementi che dipendono tutti dall'utilizzo che si va a fare dell'imbarcazione stessa, come vediamo i traghetti per passeggeri sono i più inquinanti e hanno la maggiore quantità di CO<sub>2</sub> prodotto per chilometro, mentre tra le navi da merci spiccano le "roll on/roll off ferry" ovvero navi traghetto specializzate nel trasporto merci.

Il concetto fondamentale rimane quello che diminuendo l'attrito della nave con l'acqua risparmio energia e di conseguenza emetto meno CO<sub>2</sub>eq, un ruolo fondamentale dunque è ricoperto anche dalle vernici antifouling, le quali permettono consistenti risparmi annuali di

carburante con conseguente riduzione della resistenza al moto grazie all'eliminazione del biofouling dalla nave e delle emissioni di GHG , anche se alcune possono causare inquinamento delle acque a causa della presenza di alcuni biocidi dannosi per l'ecosistema marino ( ad esempio il Rame).

❖ **Inquinamento proveniente dalle vernici:** per vernice solitamente si intende un materiale liquido che può essere spruzzato o applicato sopra una superficie solida sulla quale successivamente si secca e indurisce così da formare un film omogeneo di uno certo spessore. Esse sono costituite da diversi materiali ognuno dei quali viene inserito nella pittura per conferirgli una certa proprietà.

La composizione base delle pitture è caratterizzata da tre elementi fondamentali e da altri additivi presenti in minor quantità.

Queste tre componenti fondamentali sono il legante , il colorante e il solvente che è l'unico dei tre ad evaporare una volta applicata la mano di vernice e la cui unica utilità è quella di facilitare l'applicazione iniziale. Solitamente la verniciatura dello scafo di una nave è eseguita con un primer, un anticorrosivo e un antifouling.

La nostra tesi riguarda unicamente il comportamento dello strato più superficiale ovvero le pitture antifouling. Queste come spiega Candries M. nella sua tesi *Drag, boundary layer and roughness characteristics of marine surfaces coated with antifouling* (Candries M. 2001) fin dalla fine del 1800 venivano mischiate con sostanze tossiche in modo da uccidere all'istante gli organismi che provavano ad insediarsi sullo scafo ma ai tempi avevano poca durata e un'elevatissima tossicità poiché spesso venivano utilizzati rame , arsenico e mercurio come biocidi e diversi olii, nafta , e benzene come leganti. I livelli di inquinamento erano altissimi e la durata veramente ridotta (12-24 mesi) dunque per gli anni successivi si cercò di trovare un metodo di rilascio costante e duraturo.

Vennero così inventate intorno al 1975 le vernici a base di Tributylstagno (TBT) le quali garantivano una durata di ben 5 anni e un'efficacia costante sia nel periodo di fermo che durante il moto della nave , ma essendo costituite da composti organostannici crearono negli anni successivi enormi danni ambientali e ecologici tanto da non solo uccidere all'istante molte specie di organismi ma rendendo anche sterili e facendo cambiare sesso ad alcuni organismi come le ostriche

impossibilitando così la loro riproduzione e portandole in alcune zone addirittura all'estinzione.

Queste conseguenze non furono per nulla trascurabili e le vernici a base di TBT con il tempo vennero eliminate dal commercio. La loro eliminazione iniziò in Giappone già nel 1992 dove ne venne vietata l'applicazione già nel 1992 per poi proseguire con il divieto emanato dalla MEPC che proibì l'applicazione delle vernici con composti organostannici dal 2003 e il divieto totale della presenza di questi su scafi navali dal 2008.

Così fin dagli inizi del nuovo millennio si iniziarono a sperimentare nuove tecnologie per le pitture antifouling con la presenza di componenti non tossici (foul release) o biocidi dei quali le conseguenze sull'ambiente marino sono ancora sotto ricerca e studio.

Prima di vedere nel dettaglio le vernici vediamo che cosa è questo tanto nominato biofouling e come influisce sulla resistenza al moto della nave.

## **CAP I: CHE COSA È IL FOULING?**

Con il termine biofouling si intende il fenomeno di accumulo e deposito di organismi viventi, animali e vegetali, unicellulari o pluricellulari su superfici naturali o artificiali immerse; tale aspetto costituisce un problema che deve essere contrastato e controllato quando si presenta l'esigenza di avere superfici efficienti dal punto di vista idrodinamico (es. carene di imbarcazioni, tubazioni).

Il biofouling può essere schematicamente rappresentato come una successione ecologica (Candries M. 2001) in cui il microfouling (o biofilm), costituito da batteri, alghe unicellulari e cianobatteri, si instaura sulle superfici preparando le stesse all'attacco del macrofouling, costituito dall'insediamento di organismi marini di maggiori dimensioni sia di origine vegetale (macroalghe) che animale (serpulidi, cirripedi, bivalvi, spugne ed altro).

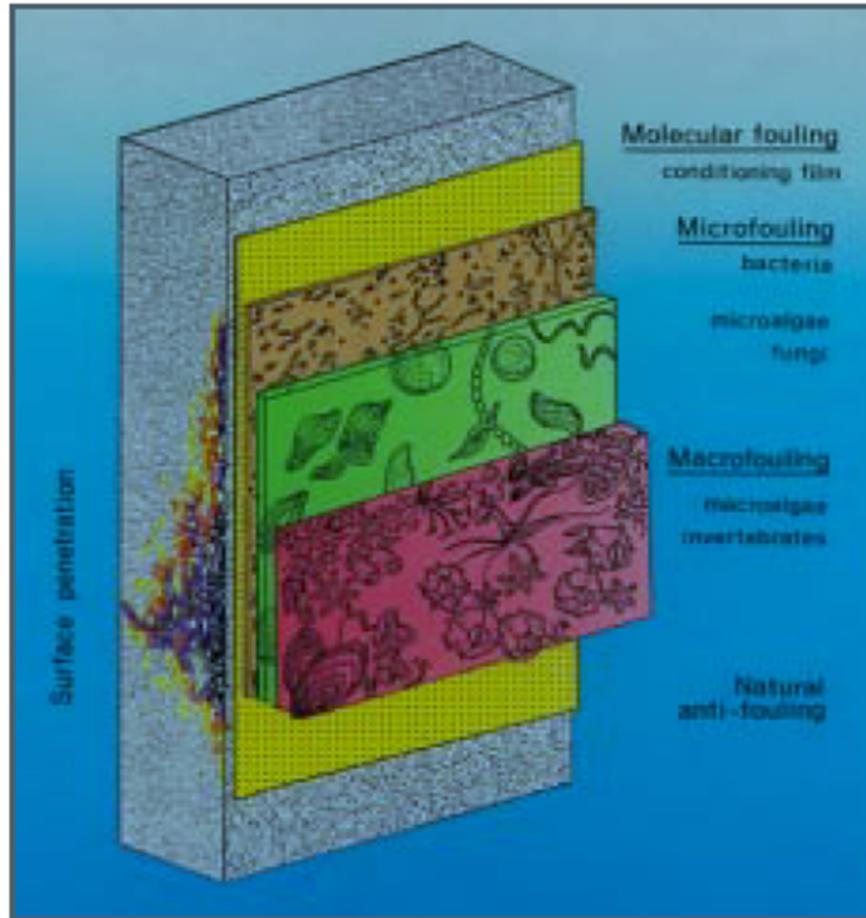
Per contrastare l'attacco di organismi con spiccate capacità adesive possono essere usati prodotti vernicianti antivegetativi (antifouling) che contengono al loro interno molecole con azione biocida che vengono rilasciate con tempi e a concentrazioni differenti a seconda delle matrici in cui sono incorporate.

Alcune sostanze ad azione biocida ed elevata efficacia impiegate nel corso degli anni hanno mostrato livelli di tossicità elevata nei vari comparti dell'ambiente marino (sedimenti, colonna d'acqua, organismi). Un esempio è dato dai composti organostannici (es. TBT), il cui uso come antivegetativi è stato vietato a seguito delle indicazioni dell'IMO e della convenzione internazionale (AFS) adottate il 5 ottobre 2002 dagli Stati membri dell'Unione Europea. Recentemente anche le vernici a base di composti rameici, ad oggi le più utilizzate, sono state vietate in Svezia.

Un' alternativa alle vernici contenenti biocidi potrebbe essere l'impiego di polimeri ad azione fouling-release, la cui azione non impedisce la formazione di biofouling ma ne facilita il distacco, a causa delle deboli interazioni che si creano tra la matrice e le strutture di adesione degli organismi.

Esistono più di 4000 specie di "foulers" ognuna con le proprie caratteristiche. Esistono due grandi gruppi in cui è possibile dividere gli organismi che causano questo fenomeno e il processo del fouling solitamente si divide in 4 fasi.

Fig.3



**Figure 2.1. Build-up of marine biofouling (from Davis and Williamson, 1995).**

Le due grandi categorie in cui è possibile effettuare la suddivisione sono (fig.3):

- MICROFOULING : caratterizzata da foulers di dimensioni molto piccole (grandezza del micrometro), formano la famosa “slime”, principalmente formata da muffa di mare, diatomee e organismi unicellulari. Influenzano la resistenza al moto della nave fino ad un massimo del 10 %.
- MACROFOULING : foulers più ingombranti (raggiungono spessori di diversi centimetri) rispetto alla categoria micro, ne fanno parte alghe di notevoli dimensioni e l’animal fouling. Possono influenzare fino al 40% la resistenza al moto della nave. Oltre ad aumentare la resistenza, corrodono e danneggiano anche la pittura prima e lo scafo poi.

Ecco una tabella che riassume la grandezza dei principali tipi di foulers ricavata dall’articolo *Polymer brush coatings for combating marine biofouling* (Wen Jing Yang et al. 2014):

TYPE	SIZE (mm)
Bacteria	$1 \cdot 10^{-3}$
Spores of Ulva	$1-10 \cdot 10^{-3}$
Diatom	$10 \cdot 10^{-3}$
Tubeworm larva	0.1
Barnacle cyprids	0.1-1
Adult barnacles/tubeworms	10
Mussel/Oysters/Ascidians	10-100
Ulva	100

Il fenomeno inizia a verificarsi dal momento in cui la nave si immerge nelle acque marine o oceaniche che siano. Nella prima fase sullo scafo si accumulano materia organica dissolta e molecole come polisaccaridi, proteine e frammenti proteici. Poche ore dopo inizia la seconda fase, che porrà le basi per quelle successive. Infatti in questa viene a formarsi un sottile film microbico di batteri e organismi unicellulari come le diatomee (slime), seguito da una secrezione di mucopolisaccaridi che creano solide basi per l'insediamento del macrofouling. Questo "slime" influenzerà in maniera rilevante le prestazioni della nave, aumentando la resistenza al moto tra il 2% e il 10%. La presenza di essudati adesivi e la rugosità causata dalle irregolari colonie microbiche favorisce così l'insediamento di molte altre particelle e organismi dando inizio così alla terza fase dove si instaurano soprattutto spore algali, funghi e protozoi marini. Inoltre in questa fase ho il passaggio dal film microbico a un rivestimento organico molto più complesso che tipicamente è caratterizzato da organismi marini pluricellulari, erbivori e decompositori.

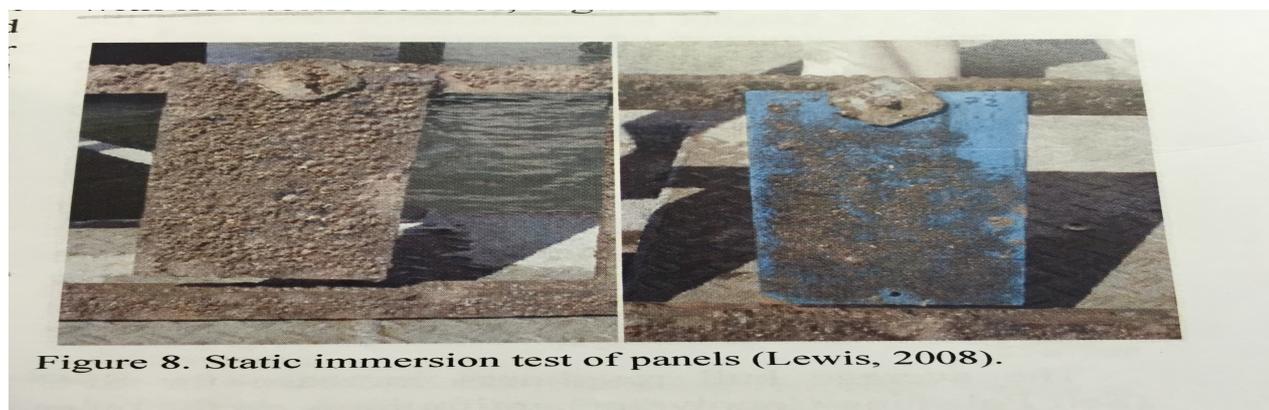
Infine si raggiunge la quarta e ultima fase del processo di formazione del fouling, nella quale si intensifica fortemente l'attaccamento e crescono sullo scafo principalmente macro-alghe come l'alga verde (Enteromorpha) e l'alga marrone (Ectocarpus) le quali presentano uno straordinario potenziale riproduttivo e una forte resistenza alle diffuse fluttuazioni ambientali specialmente per quanto riguarda salinità e secchezza, rendendo il loro distacco molto complicato. Altro protagonista di questa fase è il fouling animale composto principalmente da cirripedi, molluschi, briozoi e tubificidi.

L' "animal" fouling rispetto al precedentemente citato "slime" riduce drasticamente le prestazioni della nave (40%) e deve essere eliminato ed evitato il più possibile.

Lo sviluppo del biofouling marino dipende da molteplici fattori come la temperatura dell'acqua, livello di nutrienti, frequenza delle correnti, salinità e pH dell'ambiente marino e le proprietà del materiale dello scafo. Oltre i fattori ambientali, influiscono anche proprietà superficiali come l'energia superficiale, la bagnabilità, la resistenza meccanica e la topografia della superficie. Diversi studi hanno dimostrato che una superficie con valori energetici tra i 20 e i 30 mJm<sup>-2</sup>, conosciuta come 'minimo di Baier', rappresenta la condizione di minima adesione per i microrganismi. Dipende anche da fattori geografici come la zona geografica e il periodo dell'anno.

La fase di maggiore aggressività si verifica quando la nave attracca in porto (fig.4) soprattutto in presenza di acque tropicali.

**Fig.4**



**Figure 8. Static immersion test of panels (Lewis, 2008).**

(SMOOTH-Ships 2011)

Le pitture antifouling navali quindi non solo devono avere un'elevata efficacia e garantire almeno 5 anni di protezione costante tra un attracco e l'altro, ma devono anche avere, nella maggior parte dei casi, un ampio spettro di azione in modo da poter contrastare le più di 4000 specie esistenti in ogni condizione ambientale e superficiale in cui si possono trovare. Ogni nave avrà la propria vernice antifouling più adatta per i propri fini e le proprie esigenze ambientali, di velocità, e di carico.

## CAP II: INFLUENZA DEL FOULING SULLA RESISTENZA AL MOTO DELLA NAVE.

Si definisce resistenza al moto o resistenza totale  $R_T$  di una carena ad una data velocità  $V$  la forza che sarebbe necessaria per rimorchiare, in acqua tranquilla ed indisturbata, quella nave a quella velocità. Questa definizione si riferisce ad una condizione teorica in quanto in pratica, supponendo anche di poter disporre di un rimorchiatore di potenza sufficiente, la nave rimorchiata avanzerebbe nella scia del rimorchiatore e quindi in acqua disturbata. Utilizzando la notazione adimensionale si può definire il coefficiente di resistenza totale  $C_T$  nella maniera seguente:

$$C_t = \frac{R_t}{\frac{1}{2}\rho V^2 A}$$

La potenza necessaria a vincere questa resistenza prende il nome di potenza effettiva o potenza di rimorchio e si indica con il simbolo  $P_E$  (nella bibliografia meno recente è possibile incontrare anche il simbolo ehp, dall'inglese effective horse power); essa è data dal prodotto della resistenza totale per la velocità:

$$P_E = R_T V$$

La resistenza totale è composta da un certo numero di componenti che sono dovute ad una molteplicità di cause e che interagiscono tra loro in modo molto complicato. In prima approssimazione si può ritenere che la resistenza totale sia dovuta a quattro componenti principali:

- . 1) resistenza d'attrito  $R_f$  (frictional resistance), dovuta al moto dello scafo in un fluido viscoso;
- . 2) resistenza d'onda  $R_W$  (wave-making resistance), dovuta all'energia che la nave deve spendere per generare le onde che si formano al suo passaggio;
- . 3) resistenza viscosa di pressione  $R_{pV}$  (viscous pressure resistance o VPR), dovuta all'

energia che la nave perde per la formazione di vortici che si staccano dalla carena o dalle appendici;

- . 4) resistenza dell'aria  $R_{AA}$  (air resistance), dovuta alla velocità relativa tra la parte emersa della nave e l'aria ferma, cioè in assenza di vento;

le componenti 2) e 3) vengono comunemente conglobate in quella che è detta resistenza residua  $R_R$ .

L'importanza relativa tra le diverse componenti della resistenza dipende dal tipo di imbarcazione che si considera e dalla sua velocità. Le componenti della resistenza sopra descritte sono dette principali in quanto sono state le prime ad essere studiate e sono presenti in tutti i tipi di imbarcazione, l'aggettivo principali non deve suggerire l'idea che esse siano quelle di maggiore entità. Tra le componenti della resistenza si annovera inoltre la resistenza delle appendici  $R_{AP}$ ; le appendici di carena sono costituite da timoni, alette di rollio, assi portaelica, bracci degli assi e da quant'altro sporga dalla superficie della carena. Questa componente della resistenza viene trattata separatamente in quanto le carene non venivano generalmente provate con le appendici, ma nude; essa non è considerata tra le componenti principali anche perché la sua entità è modesta per le navi lente. La sua importanza crebbe con il crescere della velocità di esercizio e con lo svilupparsi delle piccole imbarcazioni veloci, per le quali assume un valore non indifferente. Per le imbarcazioni veloci esiste inoltre la resistenza dello spray  $R_S$ ; essa è dovuta alla formazione di un sottile strato d'acqua, che scorre contro l'opera morta nella zona prodiera della carena, chiamato appunto spray. Per ovviare alla formazione dello spray, che è indesiderabile sia perché aumenta la resistenza all'avanzamento della carena sia perché da esso possono staccarsi spruzzi che possono raggiungere il ponte, sono stati introdotti i cosiddetti spray rails; essi sono costituiti da spigoli, che corrono longitudinalmente sulle murate, aventi la funzione di deflettere lo spray per impedirgli di scorrere sull'opera morta e di raggiungere la coperta. Naturalmente il beneficio che essi portano non è gratuito, infatti per deflettere lo spray è necessaria una certa forza la cui componente nella direzione del moto produce in un incremento della resistenza della carena. La resistenza dovuta a questo fenomeno è detta resistenza degli spray rails . Nel caso di multiscafi si considera poi un' ulteriore componente della resistenza, detta resistenza dovuta all'interferenza tra gli scafi  $D_{INT}$  (Interference Drag); essa trae origine

dalla perturbazione del flusso che investe ciascuno scafo provocata dalla presenza dello scafo adiacente. Si verifica infatti che la resistenza del doppio scafo è differente dal doppio della resistenza di un singolo scafo. In realtà questa non è una vera e propria componente della resistenza in quanto, in casi particolari, l'interferenza può essere positiva e quindi la resistenza dovuta all'interferenza assume valori negativi; essa è stata introdotta per quantificare la differenza di comportamento tra lo scafo singolo o accoppiato. La resistenza al moto della nave però generalmente dipende dalla rugosità superficiale dello scafo che influenza principalmente la resistenza d'attrito.

## **2.1 Resistenza d'attrito**

Diamo una spiegazione dettagliata al tipo di resistenza che è più legata alla rugosità superficiale e quindi alla formazione di fouling. Questo tipo di resistenza nasce dal fatto che il fluido in cui si muove la carena è viscoso; in altre parole i legami molecolari fanno sì che debba essere spesa una certa quantità di energia per provocare lo spostamento relativo di molecole. Considerando una carena in moto nell'acqua si verifica che il primo strato di fluido che la circonda aderisce alla stessa e si muove, rispetto all'acqua indisturbata, alla stessa velocità. A causa della viscosità gli strati successivi sono soggetti a delle tensioni tangenziali che li mettono in movimento a loro volta. Questo fenomeno dà luogo alla formazione di uno strato d'acqua, che diviene più spesso andando da prora a poppa, nel quale la velocità varia passando dal valore pari a quello della carena in movimento, nelle immediate vicinanze della stessa, fino ad un valore quasi nullo via via che ci si allontana da essa. Questa zona di acqua prende il nome di strato limite e la resistenza d'attrito è pari alla quantità di moto che la carena fornisce allo strato limite per mantenerlo in movimento. Gli studi sulla resistenza d'attrito sono cominciati nel secolo scorso ad opera di molti studiosi; uno fra questi, Osborne Reynolds, condusse esperienze sul flusso all'interno di tubi introducendo al centro della corrente, una sottile vena di colorante. Reynolds osservò che quando la velocità del fluido entro il tubo era bassa il colorante si manteneva sotto forma di un filamento rettilineo parallelo alla direzione della corrente. Ad una certa velocità, che egli chiamò velocità critica  $V_C$  il filamento iniziava ad essere instabile e a perdere l'andamento rettilineo assumendo una configurazione ondulata; oltre tale velocità il filamento cessava di esistere ed il colorante si

mescolava completamente al fluido riempiendo completamente il tubo. La forza che il fluido esercitava sul tubo veniva misurata attraverso la caduta di pressione tra le estremità dello stesso; Reynolds osservò che, per velocità inferiori a  $V_C$ , la forza sul tubo dipendeva linearmente dalla velocità, mentre per velocità maggiori essa variava con una potenza della velocità leggermente inferiore al quadrato. Apparve inoltre che la forza, applicata dal fluido in movimento, si rivelava costante a parità del numero di Reynolds calcolato in base al diametro dei tubi:

$$Re = \frac{VD}{\nu}$$

Altri ricercatori si accorsero che quanto verificato da Reynolds si applicava anche al deflusso di aria in un tubo e che le forze su modelli di dirigibili in scale differenti erano eguali a parità del numero di Reynolds calcolato utilizzando la lunghezza dell'aeromobile:

$$Re = \frac{VL}{\nu}$$

Questo tipo di esperienze suggerì la considerazione dell'esistenza di due tipi di flusso associati a due tipi di leggi di resistenza. A bassi valori del numero di Reynolds, quando il filamento di colorante si mantiene stabile, il fluido si muove evidentemente per strati paralleli che non si mescolano trasversalmente, ma che scorrono l'uno sull'altro a differenti velocità; questo tipo di flusso venne chiamato flusso laminare ed associato a resistenze relativamente basse. All'aumentare del numero di Reynolds il flusso laminare diviene sempre più instabile fino a che si verificano il mescolamento trasversale degli strati e la generazione di vortici e contemporaneamente si verifica un aumento della resistenza d'attrito  $R_f$ ; questo secondo tipo di flusso venne denominato flusso turbolento. Si riconobbe quindi che la resistenza di attrito è funzione del numero di Reynolds:

$$R_f = f(Re)$$

Allo scopo di adottare la notazione adimensionale la resistenza d'attrito  $R_f$  viene espressa nella forma:

$$C_f = \frac{R_f}{\frac{1}{2}\rho V^2 A}$$

che prende il nome di coefficiente di resistenza d'attrito, ove con  $\rho$  si è indicata la densità dell'acqua, con  $A$  la superficie di carena e con  $V$  la velocità della nave. Blasius ricavò la legge che governa il coefficiente di resistenza d'attrito di lastre piane immerse in un flusso in regime laminare ed allineate alla direzione del flusso che le investe; essa è espressa dalla relazione:

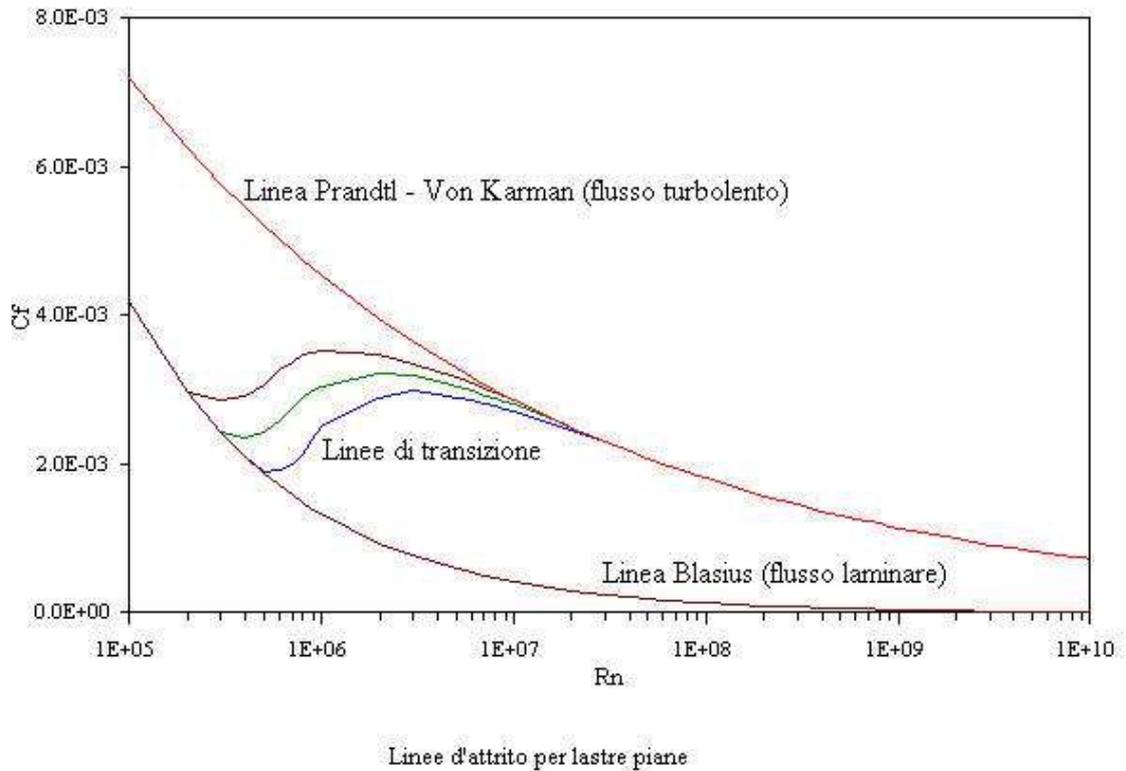
$$C_f = \frac{1.372}{\sqrt{Re}}$$

ove il numero di Reynolds è calcolato con  $V$  velocità del fluido che investe la lastra,  $L$  lunghezza della lastra stessa e  $\nu$  la viscosità cinematica del fluido. Il flusso turbolento è stato invece studiato da Prandtl e Von Karman che arrivarono all'espressione:

$$C_f = \frac{0.072}{\sqrt[5]{Re}}$$

che esprime il coefficiente di resistenza d'attrito, sempre per lastre piane. Nella Figura 5 sono riportati i grafici del coefficiente di resistenza d'attrito in funzione del numero di Reynolds, detti linee d'attrito, sia per il regime laminare che per quello turbolento:

(fig.5)



dall'esame della figura si può osservare che non esiste un'unica linea di transizione dal regime laminare a quello turbolento dal momento che la transizione avviene in maniera differente a seconda dello stato di turbolenza iniziale del fluido, a seconda della scabrezza della superficie. Conducendo esperienze con modelli di carene, allo scopo di verificare l'esattezza delle formulazioni relative alla resistenza d'attrito, si procedette alla misurazione della resistenza a velocità molto basse ma tali da assicurare la presenza di flusso turbolento. Lo scopo di queste sperimentazioni era quello di misurare direttamente la resistenza d'attrito dal momento che, a tali velocità, la resistenza d'onda si può ritenere trascurabile. Il risultato di questi esperimenti mise in luce che il coefficiente di resistenza d'attrito delle carene ricavato sperimentalmente aveva un andamento differente da quello relativo alla lastra piana equivalente e si manteneva sempre al di sopra di esso; ci si accorse inoltre che lo scarto variava da carena a carena ed in particolare esso era tanto più alto quanto maggiore la

pienezza della nave (ad esempio  $L/B$  basso o nave tozza). Queste considerazioni portarono alla conclusione che la resistenza d'attrito della lastra piana equivalente è differente da quella della carena e tale differenza venne denominata effetto forma. Esso viene quantificato come percentuale del coefficiente  $C_f$  della lastra piana equivalente utilizzando la relazione:

$$kC_f$$

pertanto il coefficiente che rappresenta la resistenza d'attrito della carena, comprendente quindi il contributo della lastra piana equivalente e l'effetto forma, è dato dalla relazione:

$$C_v = 1 + kC_f$$

Il valore di  $k$ , detto fattore di forma, può essere determinato per via sperimentale e, per una determinata carena, si suppone che sia indipendente dalla velocità. Il biofouling dunque influenzerà il mio coefficiente di forma  $k$  poiché modifica la forma della superficie della carena della nave e anche la sua rugosità superficiale aumentando così il valore del coefficiente di resistenza ad attrito equivalente  $C_v$ . Questo aumento non è da sottovalutare visto che per le grandi navi da trasporto (velocità relativamente basse) la resistenza ad attrito occupa ben il 90% della resistenza totale ed è direttamente collegata ai consumi della nave che occupano un ruolo di grande rilevanza sia nell'economia della nave sia dal punto di vista ambientale poiché fonte di grande inquinamento. Oltre al fattore di forma  $k$ , un' influenza rilevante sulla resistenza d'attrito e di conseguenza su quella totale è data dall' *incremento d'attrito della superficie reale rispetto a quella ideale* ( $\Delta C_f$ ):

$$\Delta C_f = \left[ 105 \left( \frac{k_s}{L_{WL}} \right)^{\frac{1}{3}} - 0.64 \right] 10^{-3}$$

Dove  $k_s$  è la rugosità equivalente a  $1.5 \cdot 10^{-4}$  m e  $L_{WL}$  è la lunghezza della parte di nave immersa (waterline length), all'aumentare della rugosità conseguentemente aumenta il fattore ( $\Delta C_f$ ) e quindi la resistenza totale  $R_t$  definibile in questa maniera:

$$C_T = (1 + k)C_f + C_R + \Delta C_f + C_{AA}$$

Dove  $(1+k)C_f$  e  $\Delta C_f$  sono stati già precedentemente definiti e  $C_R$  è il coefficiente di resistenza residua e  $C_{AA}$  il coefficiente che rappresenta la resistenza dell'aria. Poi come accennato in precedenza più  $L_{WL}$  è bassa e quindi la nave è “tozza” più  $C_{TS}$  aumenta. Ricordiamo inoltre che non tutte le navi hanno la stessa variazione percentuale di resistenza d'attrito, infatti quest'ultima ha un'influenza diversa a seconda del tipo di nave. La resistenza d'attrito è quella prevalente fino a velocità dell'ordine dei dieci nodi. Per questo motivo, essa è determinante per le grandi petroliere la cui velocità a pieno carico raramente raggiunge i quattordici nodi così come le navi da crociera, le quali hanno velocità di esercizio prossime ai venti nodi, passano in realtà buona parte della loro vita operativa navigando a velocità molto più basse. Infatti la distanza fra un porto e l'altro spesso è modesta e non sempre è necessario percorrerla in tempi brevi. Per questi mezzi, dunque, la riduzione della resistenza d'attrito rappresenta un traguardo al quale occorre dare la massima priorità.

## **2.2 Tipologie di resistenza**

Viene così posta particolare attenzione alla rugosità superficiale vera della carena e dipendente dal rivestimento utilizzato. Rugosità superficiale che, come accennato nella *Conferenza internazionale sulla riduzione dell'attrito (SMOOTH Ships 2011)* tenutasi in Turchia nella Technical University di Istanbul in data 20 Maggio 2011, può essere suddivisa in due categorie:

- rugosità fisica: nasce da ogni tipo di discontinuità ed è influenzata da ogni parte dello scafo che modifica il flusso d'acqua sulla superficie dello scafo come ad esempio deformazioni, imperfezioni durante la saldatura, protezioni catodiche (usate per il monitoraggio della corrosione superficiale) e lingue di sentina. Questo tipo di rugosità non è scopo del nostro studio;
- rugosità biologica: è causata dal fouling ed è migliorabile levigando la superficie dello scafo a contatto con l'acqua o durante l'utilizzo della nave usando rivestimenti antifouling appropriati. Questa è la categoria di rugosità maggiormente influenzata dalle protagoniste di questa tesi ovvero le vernici antifouling.

In ambito navale esistono anche le navi appartenenti al naviglio minore, ovvero navi non grandi la cui velocità tipica si aggira intorno ai tredici nodi. Per tutte queste categorie di mezzi navali, la minimizzazione della resistenza d'attrito passa anzitutto, ancora una volta, attraverso una appropriata progettazione. E qui sopperiscono gli studi sulla idrodinamica, grazie ai quali oggi disponiamo di metodi di calcolo sempre più raffinati, ormai affidati

all'elaboratore elettronico, per disegnare forme di carena nelle quali la superficie bagnata è la minima indispensabile per realizzare quelle certe caratteristiche della nave che l'Armatore ha richiesto. Anche i materiali con cui lo scafo è costruito hanno il loro impatto sul valore del  $C_f$ . Il legno, a sua volta, è di solito meno rugoso dell'acciaio ordinario, quello più ampiamente utilizzato nella costruzione navale. Poi Il progettista sa dove trovare le indicazioni per ottimizzare il  $C_f$  tenendo conto dei fattori che maggiormente confluiscono nel determinarla. La prassi della costruzione navale, poi, fornisce le metodiche per rendere il più scorrevole possibile la carena una volta che siano stati scelti i parametri dimensionali. Tali metodiche si basano in pratica nell'applicazione, sulla superficie della carena, di sostanze incaricate di:

- eliminare, o almeno ridurre al minimo possibile, la rugosità della carena. A questo riguardo accenniamo che per certi tipi di nave, specialmente militari, vengono impiegate sostanze "autoleviganti". Vale a dire che nel corso del tempo, queste sostanze si sfogliano come veli di cipolla, in modo da assicurare sempre la massima levigatezza alla carena;
- proteggere lo scafo dall'attacco degli aggressivi chimici disciolti nell'acqua (funzione anticorrosiva);
- proteggere lo scafo dall'attacco dei numerosi aggressivi biologici (vegetali ed animali) anch'essi presenti nell'acqua (funzione antivegetativa).

Dunque ricapitolando la diminuzione del biofouling: diminuisce la resistenza ad attrito della nave, garantendo così migliori prestazioni grazie una riduzione della rugosità superficiale con conseguente riduzione del coefficiente di resistenza ad attrito equivalente, diminuendo i consumi di carburante, creando guadagni economici e meno inquinamento ambientale.

## CAP.III: TECNOLOGIE ANTIFOULING

Vediamo una descrizione dell'evoluzione delle tecnologie antifouling dagli antichi Fenici e Cartaginesi fino ai giorni nostri.

### 3.1 Tecnologie antecedenti alla metà del XIX secolo:

La necessità di proteggere gli scafi delle navi dal fouling è antica quanto la scoperta della nave come mezzo di locomozione.

TABELLA 4

Civiltà/Navigatori	Periodo	Prodotti antifouling	Tipo di scafo
Cartaginesi	700 a.C.	Pece e possibilmente coperture (guaine) di rame	Legno
Fenici	700 a.C. 500 a.C.	Sego e guaine di piombo Rivestimenti di arsenico e zolfo mischiati con l'olio	
Greci	300 a.C.	Guaine di cera, catrame e piombo.	
Romani , Greci	200 a.C.-45 d.C.	Guaine di piombo con chiodi di rame.	
Vichinghi	10 d.C.	Sigilli di catrame	
Plutarchiani	45-125 d.C.	Pezzi di alghe, slime e pece	
Navigatori in età colombiana	XIII-XV secolo	Pece e sego mischiati con olii, resine.	
Diverse civiltà	1618-1625	Rame, possibilmente con una mistura di cemento, acciaio, sabbia e un composto di rame o minerale arsenico.	

	XVIII secolo	Guaine di legno su uno strato di pece e capelli animali.	Legno o acciaio
Ingesi	1758	Coperture di rame che causarono la corrosione galvanica di chiodi di ferro.	
	1786	Coperture di rame usando chiodi di leghe di zinco e rame.	
Diversi popoli	1758-1816	Coperture di zinco, piombo, nickel ,arsenico, acciaio zincato, e poi leghe di antimonio, zinco, stagno, seguiti da coperture di legno rivestite di rame. Venne scoperta anche la possibilità dell'utilizzo di coperture non metalliche(smalto, sughero, ebanite e gomma ).	

	1862	Rivestimenti in legno ricoperti di rame.	
	Metà del XIX secolo	Nascono le prime PITTURE antifouling contenenti elementi biocidi e tossici(rame, arsenico, mercurio) inserite in una catena polimerica.	

Osservando la TABELLA 4 presa dal review “*Marine paints: the particular case of antifouling paints*” (E.Almeida et al. 2007) osserviamo che i rimedi al fouling vennero progettati sin dai tempi dei fenici e cartaginesi con rivestimenti di pece, piombo e zolfo, furono anche i primi a utilizzare il rame, che sarà utilizzatissimo e fondamentale nelle tecnologie future.

Tecniche simili vennero usate anche da romani e greci che effettuarono ricerche e utilizzarono soprattutto il piombo.

Successivamente nel XVIII secolo erano molto diffuse coperture di legno unite con pece o catrame e una quantità notevole di chiodi metallici che entrando in contatto fra loro formano una sorta di seconda pelle sullo scafo.

Dal XVIII secolo in poi si iniziarono a produrre scafi in acciaio e non solo più in legno e così vennero sperimentate nuove tecnologie come quelle caratterizzate da coperture non metalliche come gomma, vulcanite, sughero e smalto), ma queste tipologie vennero presto abbandonate a causa dei costi onerosi e della difficoltà di applicazione. Venne anche abbandonata la tecnologia caratterizzata da coperture di legno con chiodi di ferro poiché causavano la corrosione galvanica dello scafo causando nel 1782. Il problema venne risolto usando chiodi in leghe di rame e zinco.

Infine intorno alla metà del XIX secolo si arrivò alla creazione della prima pittura antifouling contenente rame, arsenico e ossido di mercurio come biocidi (intossicanti) sciolti in olio di semi di lino o in resine.

### **3.2 Tecnologie seguenti alla metà del XIX secolo fino a oggi:**

Dunque dopo la metà del XIX secolo, secondo quanto detto in *“Tributyltin pollution – a diminishing problem following legislation limiting the use of tbt – based anti-fouling paints”* (Evans SM et al. 2005), le pitture antifouling presero il sopravvento su tutte le altre tecnologie brevettate fino a quel tempo.

La tipologia di pittura antifouling più diffusa era quella contenente al suo interno dei biocidi, ovvero sostanze velenose applicate sullo scafo con lo scopo di uccidere micro o macro organismi causa del biofouling preservando così la forma e l'integrità dello scafo.

Una delle più efficaci venne brevettata nel 1950 basata su composti tributilstannici (chiamata infatti TBT) la quale garantiva efficacia su un vasto raggio di specie e una durata di ben 5 anni. Questa pittura però era causa di impotenza e sterilizzava alcune specie marine le quali così non potevano riprodursi e rischiavano di estinguersi.

Così questa tecnologia (TBT) venne bandita nel Novembre del 1999 dalla IMO (international maritime organisation) con il divieto di applicazione di vernici con composti organostannici dal 1 Gennaio del 2001 e il divieto totale dal 1 Gennaio 2008.

Terminata così l'epoca dei composti organostannici si volle oltre a eliminare il fouling già insediatosi sullo scafo, anche prevenire la sua formazione garantendo un certo livello di lisciatura in modo da ridurre al minimo l'attrito della nave al moto. Per un certo periodo di tempo negli anni seguenti al bando indetto dalla IMO, si passò a nuove tecnologie a rilascio (per movimento) e ablativo (per periodo a riposo) a base di rame. Anche qui si presentarono dei problemi a livello ambientale perché i metalli presenti nelle vernici si bioaccumulano nell'ambiente creando sedimenti che possono rendersi tossici a livelli elevati e permanere nascosti per degli anni. Quindi si cercò con il tempo di aumentare i biocidi in modo da diminuire la quantità di rame e di metalli, anche se gli effetti organici dei biocidi non sono stati ancora del tutto scoperti e svelati e le conseguenze che generano nell'ambiente sono ancora da scoprire e in fase di ricerca. Così infine si arrivò alle vernici scoperte ultimamente e del futuro chiamate *“foul release”* e *“biocide free”*, che presentano un ottimo compromesso tra un elevato rispetto ambientale e prestazioni efficienti. Queste vernici sono composte da catene polimeriche funzionali che vengono rilasciate sulla superficie immersa dello scafo della nave non rilasciando così biocidi eventualmente tossici e ancora in fase di studio e dunque ancora un'incognita. Le catene polimeriche inibiscono maggiormente il biofouling

e la biocorrosione grazie alla loro incorporazione di catene funzionali anti adesione, anti microbiotiche e anti corrosione rispetto al rilascio di biocidi. Diversi rivestimenti e pitture a base di polimeri funzionali sono stati sviluppati negli anni recenti e altri sono in via di sviluppo, ma le tre tipologie più utilizzate sono:

- (i) fouling resistant coatings: prevengono l'attaccamento dei "foulers" alla superficie;
- (ii) fouling release coatings: riducono l'adesione tra gli organismi marini e i materiali di cui sono costituite le superfici immerse;
- (iii) fouling degrading coatings: inibiscono/uccidono i "foulers"

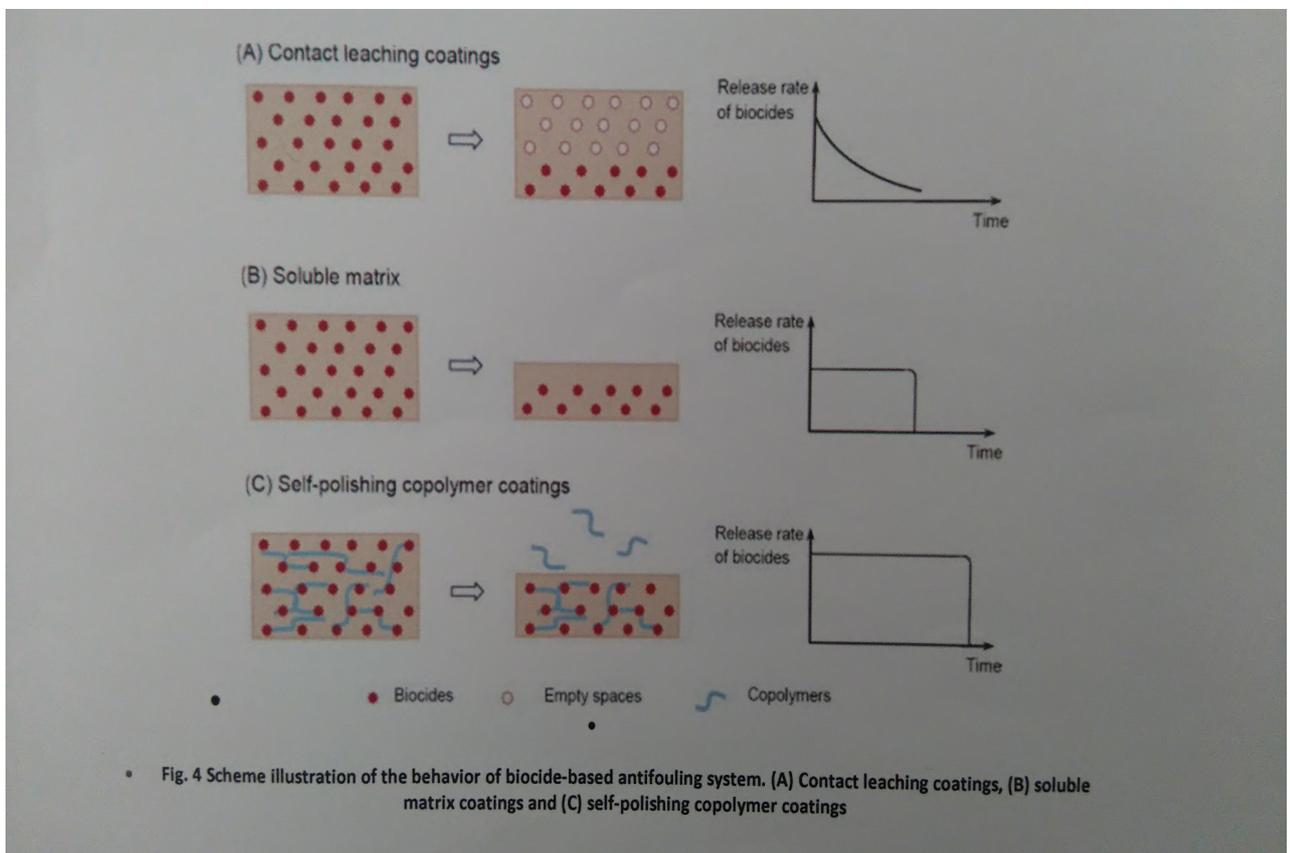
### 3.3 Rivestimenti antifouling commerciali :

Ecco una descrizione delle tipologie di pitture antifouling commerciali presenti sul mercato (Evans SM et al. 2005) seguita da una tabella eseguita personalmente in collaborazione con la dottoressa Delucchi che descrive i prodotti reali attualmente in commercio di alcuni tra i più grandi verniciatori internazionali (Chugoku, International Paint, Hempel, Nippon Paint).

#### 3.3.1 Biocide based coatings :

Le pitture a base di biocidi sono le più utilizzate tra i rivestimenti commerciali antifouling.

Possono essere divisi in 4 categorie a seconda del meccanismo di rilascio (fig.6):



(Fig.6)

- (i) contact leaching coatings (insoluble matrix): la matrice polimerica è insolubile e non si scioglie né scivola via nell'acqua. Le sostanze tossiche o i biocidi sono incorporati nella pittura e vengono rilasciati gradualmente, lasciando dei pori liberi che vengono liberati dal passaggio dell'acqua che dissolve così le particelle tossiche, ma la matrice rimane intatta.

In questo caso, i biocidi vengono rilasciati con un rateo che decresce col passare del tempo riducendo l'effetto della protezione. Hanno una vita breve (12-24 mesi) e questo ha limitato molto il loro utilizzo anche se col tempo la durata e il rateo di rilascio sono stati resi più duraturi;

- (ii) controlled depletion polymer (CDP) coatings (matrix soluble by hydration): al contrario del caso precedente la matrice è composta da biocidi e una matrice solubile spesso composta di resina che con il passaggio dell'acqua vengono sciolte e rilasciate sulla superficie in modo da proteggerla e contrastare i "foulers". Il processo di rilascio è controllato maggiormente rispetto al caso precedente ed è basato sul meccanismo di idratazione e scioglimento del legante solubile. Rilascio costante e controllato con una durata di circa 36 mesi.
- (iii) self-polishing copolymer (SPC) coatings (matrice sciolta per idrolisi): le pitture SPC sciolgono e rilasciano biocidi per un periodo di tempo maggiore rispetto alle tecnologie precedentemente descritte. Usano una matrice polimerica acrilica o metacrilica. Il meccanismo di rilascio dei biocidi si basa sullo scioglimento per idrolisi della matrice in acqua marina, meccanismo che permette di dare una notevole lisciezza alla superficie riducendo così l'attrito e quindi la resistenza al moto della nave. La decomposizione per idrolisi oltre a rendere la superficie liscia fa distaccare anche gli organismi dallo scafo rilasciando biocidi. Il rateo di rilascio delle sostanze può essere controllato in base al grado di polimerizzazione e alle proprietà idrofiliche delle catene polimeriche utilizzate. Le vernici con tecnologia SPC moderne hanno una durata di 5 anni e occupano ben l'80 % del mercato delle pitture antifouling.
- (iv) CDP and SPC mixed coatings: unisce le proprietà delle ultime due tecnologie citate. Lo scioglimento della matrice è ottenuto sia per idrolisi che per idratazione con un migliore controllo del rateo di rilascio dei biocidi e una durata di 5 anni.

### **3.3.2 Non-biocidal coatings :**

Le pitture commerciali non biocide spaziano da pitture da una matrice molto dura utilizzata principalmente per imbarcazioni di piccole dimensioni e spesso difficili da pulire fino a vernici con la tecnologia “foul release” o a rilascio che hanno la proprietà di rendere la superficie dello scafo a bassa energia rendendola così facile da pulire e facendo distaccare facilmente gli organismi senza l’uso di biocidi appunto.

I rivestimenti a tecnologia “foul release” si basano sul concetto di minimizzare la forza di adesione tra i foulers e il materiale di cui è costituita la superficie dello scafo permettendo la rimozione del fouling semplicemente attraverso il moto della nave, quindi è un tipo di pulizia meccanico che sfrutta l’idrodinamicità della nave durante la navigazione. Ricordiamo che la forza di adesione della superficie è proporzionale a  $\gamma E$  dove  $\gamma$  è l’energia superficiale e  $E$  è il modulo elastico.

Polimeri siliconici e fluoropolimeri con bassa energia superficiale e modulo sono i materiali più utilizzati come leganti. Però l’uso di vernici a rilascio a base siliconica creano presentano alcuni svantaggi. Alcuni organismi (come i diatoms slime) sono difficili da eliminare se si procede ad una velocità inferiore ai 30 nodi, inoltre queste vernici sono molto sensibili ai danni meccanici e sono complicate da applicare.

### 3.3.3. Classificazione dei trattamenti esistenti :

Veniamo ora alla presentazione delle tabelle contenenti alcuni dei più utilizzati e moderni sistemi antifouling, creata grazie ad indicazioni ricavate dai vari datasheets presenti sul web e dai siti internet ufficiali delle case produttrici :

<i>Producer</i>	<b>CHUGOKU</b>					
<i>Product name</i>	<i>Biocide</i>	<i>Typology</i>	<i>Chemical nature</i>	<i>VOC (g/l)</i>	<i>Life (months)</i>	<i>Preferences of use</i>
CMP BIOCLEAN	No	FR	Silyl-methylated groups	275/300	60	For all vessels, with no limitation on service speeds.
CMP BIOCLEAN R						Specialized for rudders and propellers
SEAGRANDPRIX MARK II	Yes	SPC	Silyl	330	90	For all vessels, with no limitation on service speeds.
SEAFLO NEO						For all vessels, with no limitation on service speeds. Preferably on product carrier, chemical , bulk carrier , general cargo.
SEAFLO NEO SL Z						For all vessels, with no limitation on service speeds. Preferably on gas carrier, containers carrier, VLCC, PCC
SEAGRANDPRIX 1000L			275/300	60	Silyl acrylate polymer	For all vessels, with no limitation on service speeds.
SEAGRANDPRIX CF10					Zinc polymer	
SEAGRANDPRIX FUSION 220HS			331	vertical bottoms, 36	Hydrolysis compounds-hydrophobic polymers	For all vessels, with no limitation on service speeds.

SEAGRANDPRIX FUSION 330R				342	60	
SEAGRANDPRIX FUSION 660HS				295		

<b>Producer</b>	<b>HEMPEL</b>					
<b>Product name</b>	<b>Biocide</b>	<b>Typology</b>	<b>Chemical nature</b>	<b>VOC (g/l)</b>	<b>Life (month)</b>	<b>Preferences of use</b>
DYNAMIC 79540	Yes	SPC	Silylate Acrylate	363	90	For both newbuildings and maintenance of underwater hull
DYNAMIC 8000				345		
GLOBIC 6000			Nano Acrylate	383	60	
GLOBIC 8000				360	90	
GLOBIC 9000						
HEMPAGUARD X5 89700	FDC	Silicone-hydrogel	276	36	For vessels with service speeds above 8 knots and activity higher than 50%	
HEMPAGUARD X7 89900			259	90	For all vessels, with no limitation on service speeds	
HEMPASIL X3	No	FR	Silicone		276	
OLYMPIC+72950	Yes	SPC	Rosin + biocide	367	36	For both newbuildings and maintenance of underwater hull
OCEANIC+73900			Zinc corboxylate and acrylic binders	347	60	

<b>Producer</b>	<b>INTERNATIONAL</b>					
<b>Product name</b>	<b>Biocide</b>	<b>Typology</b>	<b>Chemical nature</b>	<b>VOC (g/l)</b>	<b>Life (month)</b>	<b>Preferences of use</b>
INTERSLEEK 757	No	FR	Silicone elastomer	254	60	For use at newbuilding and maintenance and repair
INTERSLEEK 970			Fluoropolymer	248		For use at newbuilding and maintenance and repair. Particularly effective for ships with a speed below 15 knots.
INTERSLEEK 1100SR			Fluoropolymer	240		For use at newbuilding and maintenance and repair. Particularly effective for ships with a speed above 6 knots.
INTERSMOOTH 100HS SPC	Yes	SPC	Metal Acrylate	410	36	Specifically designed for deep sea and coastal vessels.

INTERSMOOTH 365 SPC			Copper Acrylate	518		Specifically designed for deep sea and coastal vessels. For both newbuildings and maintenance of underwater hull.
INTERSMOOTH 7465HS SPC			Copper Acrylate, Rosin free	425	60	For both newbuildings. Specifically designed for deep sea.
INTERSPEED 5100			Cuprous oxide	385	single season	For single season antifouling protection of boats operating at a speed below 15 knots.
INTERSPEED 340				374		For use at newbuilding and maintenance and repair
INTERSPEED 6200	Yes	CDP	Rosin + biocide	381		For use at newbuilding and maintenance and repair
INTERSPEED 6400				363		For use at newbuilding and maintenance and repair
INTERSMOOTH 365 SPC	Yes	SPC	Copper Acrylate	518		Specifically designed for deep sea and coastal vessels. For both newbuildings and maintenance of underwater hull.
INTERSWIFT 620				496		For use at newbuilding and maintenance and repair
INTERSWIFT 655				381		

INTERSWIFT 455FB				384	60	For use at newbuilding and maintenance and repair. Especially designed for the protection of flat bottom areas only.
INTERSWIFT 6600				382		For use at newbuilding and maintenance and repair
INTERSWIFT 6800				348		
INTERSMOOTH 7465Si SPC			Silyl Acrylate	394		
INTERSWIFT 6900				344		

<b>Producer</b>	<b>NIPPON PAINT</b>					
<b>Product name</b>	<b>Biocide</b>	<b>Typology</b>	<b>Chemical nature</b>	<b>VOC (g/l)</b>	<b>Life (month)</b>	<b>Preferences of use</b>
A LF SEA 150	Yes	SPC-Hydrogel	Silicone coating with Copper and Acrylate	275/300	60	For ocean going vessels - Medium to high speed
A LF SEA 250						For ocean going vessels - medium to low speed
A LF SEA 400						For coastal going vessels - medium to high speed
A LF SEA 600						For coastal going vessels - medium to low speed
BIOFLEX 1000		SPC	Cuprous Oxide + special Acrylate.			For all type of ships
ECOFLEX SPC 100						For ocean-going vessels - High speed / High activity.
ECOFLEX SPC 100HS						For general ocean-going vessels
ECOFLEX SPC 200HS			Copper Acrylate			
ECOFLEX SPC 200						For ocean-going ships
BIOFLEX 800		CDP	Cuprous Oxide main biocide			

ECOFLEX SPC 2000	Yes	SPC	Zinc Acrylate	275/300	60	For general ocean-going vessels. High resistance in aggressive waters.
ECOFLEX SPC 3000			Zinc Acrylate, Copper free			For LPG/LNG gas carriers and crude oil tankers
ECOFLEX SPC 400HyB			Copper Silyl Acrylate			Coastal vessels - Medium to high speed.
ECOFLEX SPC 600HyB						Coastal vessels - Low to medium speed.
<b>LEGENDA</b>						
CDP	Controlled Depletion Polymer					
FDC	Fouling Defence Coating					
FR	Foul Release					
LNG	Liquefied Natural Gas					
LPG	Liquefied Petroleum Gas					
PCC	Pure Car Carrier or Roll off/Roll on ships					
SPC	Self Polishing Copolymer					
VLCC	Very Large Crude Carrier					

(Tabelle eseguita in collaborazione con la prof.ssa Delucchi Marina.)

## CAP IV: REOLOGIA E STRUMENTAZIONE

La reologia (dal greco  $\rho\acute{\epsilon}\omega$  – scorrere e  $\lambda\omicron\gamma\iota\alpha$  – teoria) è la scienza che studia gli equilibri raggiunti nella materia deformata per effetto di sollecitazioni. Il suo oggetto di studio dunque è anche l'analisi delle deformazioni di strutture solide o fluide soggette a scorrimento. La sua importanza riguarda molti processi industriali (farmaceutici, alimentari, plastiche, gomme, ceramiche) nei quali i materiali non sono interamente omogenei, ma mostrano un comportamento non lineare che, se non è pienamente studiato, può portare a comportamenti inaspettati durante i processi di lavorazione e/o il loro utilizzo.

La reologia come tutte le scienze ha i propri strumenti di misura con la quale può essere studiata e messa in pratica, nel caso della reologia questi si chiamano viscosimetri o reometri.

### 4.1 – Strumenti di misura:

Gli strumenti di misura più usati in reologia sono:

STRUMENTI	GRANDEZZA MISURATA	VANTAGGI
TAZZA FORD	TEMPO	COSTO
VISCOSIMETRO A CADUTA DI SFERA	TEMPO	PRECISIONE
VISCOSIMETRO CAPILLARE	TEMPO	PRECISIONE
VISCOSIMETRI A PRESSIONE	FORZA, DISTANZA	ALTE VISCOSITA'
VISCOSIMETRI ROTAZIONALI	SFORZO, DEFORMAZIONE	FLESSIBILITA'

### 4.2-Viscosimetri rotazionali:

Viene misurato lo sforzo ad una certa velocità (reometri control shear rate, CSR) oppure la velocità ad un determinato valore di sforzo (reometri control share stress, CSS).

Ho il vantaggio di un'alta flessibilità nel campo della viscosità, temperatura e velocità che pago dal punto di vista economico essendo strumenti molto costosi (reometro Anton Paar M301 costa sui 20.000 Euro).

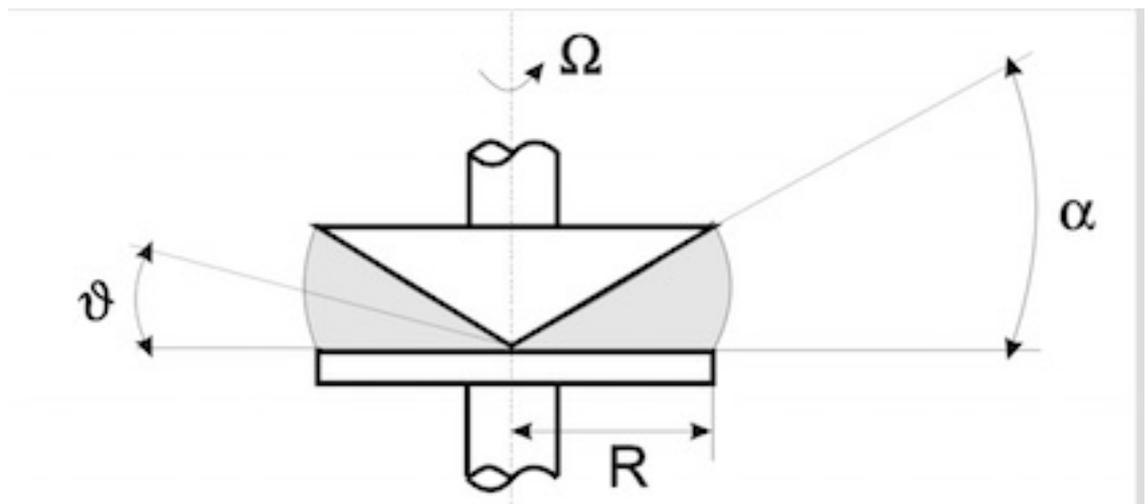
Un reometro ha varie tipologie di configurazione, tra le quali:

- **piatti paralleli**: misure dinamiche (oscillatorio) e a velocità costante, materiali non omogenei (particelle, fibre), facilità di pulizia, sostanze molto viscose (anche solide).

Velocità di deformazione variabile e posizionamento variabile, avrò una velocità di deformazione media, infatti avendo velocità di deformazione variabili lo posso spostare liberamente all'altezza che voglio. Con i due piatti paralleli la velocità di deformazione varia da centro al raggio massimo dove avrò anche velocità massima.

- **piastra cono** (fig. 7): misure dinamiche (oscillatorio) e a velocità costante, sostanze molto viscose (anche solide), facilità di pulizia, elevati valori di "shear rate", non ho particelle in sospensione.

In generale, con questi sistemi di misura la qualità dei risultati è migliore utilizzando coni con piccoli valori di  $\alpha$ . Valori tipici di  $\alpha$  sono  $1^\circ$  (corrispondente a  $0.0174$  rad),  $2^\circ$ ,  $4^\circ$  e anche  $0.5^\circ$ .

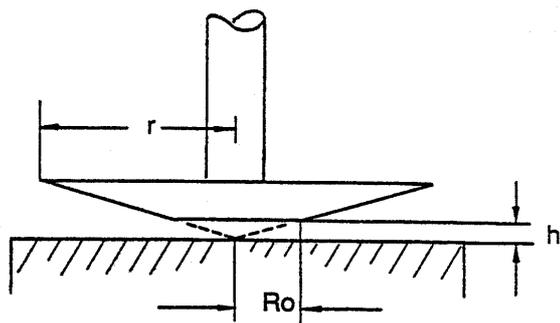


(fig. 7)

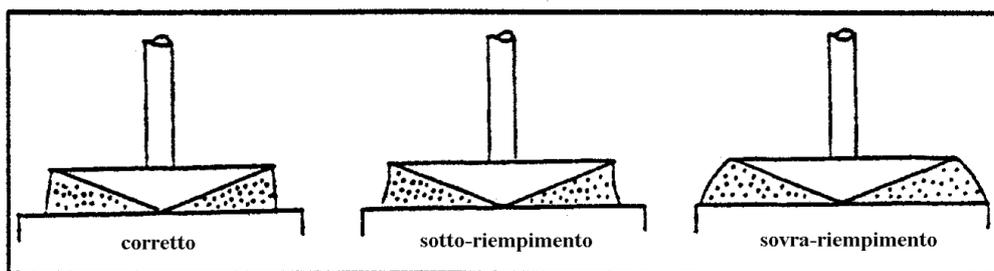
La variazione di velocità lineare che varia con la distanza dal centro e quindi col raggio è compensata dalla variazione di distanza fornita dalla forma conica. Quindi posso considerare la velocità di deformazione misurata costante e ho una posizione fissa. Velocità di deformazione è il rapporto tra la velocità lineare che è in funzione della distanza dal centro (al centro è zero) e la distanza tra i due piani (GAP).

Gli errori di misura più significativi utilizzando questi sistemi di misura sono quello di impostazione del gap tra cono e piatto (fig. 8) e di scorretto riempimento da parte del liquido nello spazio tra cono e piatto (fig. 9).

(fig. 8)



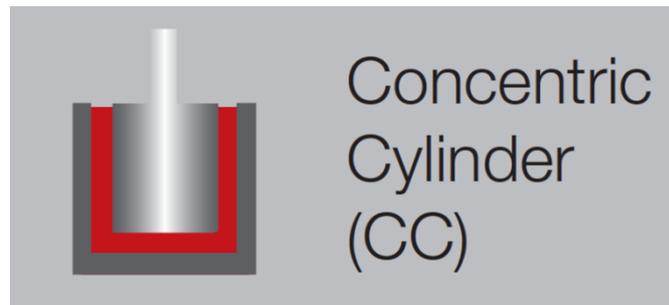
(fig. 9)



Con la configurazione piatto cono compensiamo la variazione di velocità con l'altezza, infatti la velocità di deformazione è il rapporto tra velocità lineare e gap (distanza tra i due piatti) e nell'accoppiamento piatto cono all'aumentare della velocità lineare corrisponde anche un aumento del gap avendo così una velocità di deformazione praticamente costante.

Il vertice del cono non poggia sul piatto inferiore, perché questo provocherebbe attrito infatti abbiamo detto che è un tronco cono poiché ipotizzo che il mio vertice virtuale appoggi sul piatto inferiore. Questo implica anche che nella zona immediatamente vicina al centro della piastra tronco conica essa si comporta come un piatto piano, ma è trascurabile visto che la zona è veramente piccolissima. Quindi la velocità di deformazione sulla superficie è costante tranne che in una piccola zona centrale che però è trascurabile.

- **cilindri coassiali** (fig.10): liquidi non troppo viscosi (ampia superficie del rotore) , sistemi ad immersione (gap più grandi).



(fig.10)

Nel cilindro verrà verniciato solo lo statore (noi non tratteremo di prove effettuate su reometri con configurazione a cilindri coassiali).

#### **4.3 – Svolgimento delle prove**

Lo strumento utilizzato per le prove è un reometro Anton Paar MCR 301 equipaggiato con configurazione a piatti paralleli (fig.11).



(FIG.11)

	UNIT	PHYSICA MCR 301
Bearing		air
Min torque	$\mu\text{Nm}$	0.1
Min torque DSO	$\mu\text{Nm}$	0.02
Max torque	$\text{mNm}$	200
Torque resolution	$\mu\text{Nm}$	0.001
Deflection angle	$\mu\text{rad}$	0.1 to infinite
Internal angular resolution	$\mu\text{rad}$	0.012
Min speed(CSS)	1/min	$10^{-7}$
Min speed (CSR)	1/min	$10^{-6}$
Max speed	1/min	3000
Min frequency	Hz	$10^{-5}$
Max frequency	Hz	100
Normal force range	N	0.01 to 50
Normal force resolution	N	0.002
Weight	Kg	43

Temperature range	C°	-150 to 1000
Dimensions (W x D x H )	Mm	440 x 600 x 620

Lo strumento è equipaggiato con un motore sincrono con un encoder ottico ad alta risoluzione e un cuscinetto d'aria per permettere una risoluzione di coppia di 0.1 nNm in un range che può andare da 0.05  $\mu$ Nm a 200 mNm. Il reometro può lavorare in rotazione con una velocità tra i  $10^{-7}$  rpm fino ai 3000 rpm , ma anche in oscillazione con una frequenza che va dai  $10^{-5}$  Hz ai 100 Hz e una risoluzione angolare di 0.01  $\mu$ rad. Può esercitare una forza normale che va da 0.01 N fino ai 50 N con una risoluzione misurabile fino a 2 mN. L'area di misurazione è termoregolata con un sistema di Peltier che può andare da -40 C° fino a 200 C° con una velocità di riscaldamento di 60K/min e di raffreddamento di 50 K/min.

Le prove da noi eseguite come accennato in precedenza saranno fatte utilizzando la configurazione piatto-piatto (fig.12), la più semplice e quella che fornisce anche meno inconvenienti durante lo svolgimento.

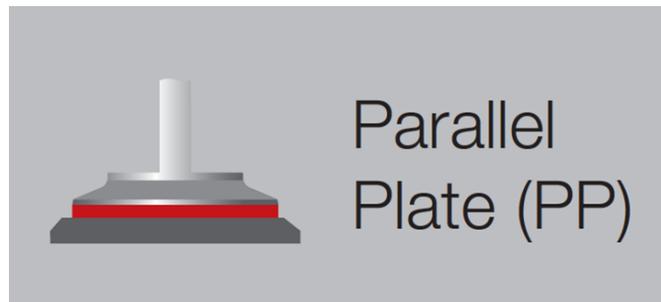


fig.12

Infatti dovessimo utilizzare la configurazione piatto-tronco cono avrei un gran problema che è dettato dalla verniciatura, infatti la verniciatura se non eseguita con maniacale precisione può risultare irregolare e andare ad intaccare la perfetta liscezza del rotore conico. Questo causerebbe un' influenza negativa su tutte le prove poiché la forma del rotore troncoconico, precisamente angolo del cono e raggio della superficie inferiore (rivolta verso lo statore), serve a determinare il GAP (ovvero la distanza tra statore e rotore, quindi lo spazio in cui va posizionata l'acqua in mezzo).La distanza del GAP usata da noi in laboratorio, sempre tra

piatto conico e piano, è di 210 micron, ma essa è calcolabile per ogni accoppiamento cono-piano con la formula trigonometrica:

$$GAP = R * \operatorname{tg} \alpha$$

Dove  $\alpha$  è l'angolo di inclinazione del cono e R il raggio della superficie inferiore e quindi minore del rotore tronco conico.

In laboratorio abbiamo utilizzato una configurazione piatto – piatto, quindi gran parte di queste informazioni non ci serviranno ma visto che ho assistito a prove su altri tipi di materiale con la configurazione troncoconica-piatto mi sembrava interessante farne un accenno.

Prima di iniziare i test sono stati fatti accuratamente verniciare in Finlandia sia lo statore che il rotore, entrambi su accessori usa e getta per evitare di pitturare sulla macchina stessa, essendo entrambi piani una minima imperfezione di verniciatura, sempre se minima, è trascurabile quindi non influisce troppo sui risultati (figure piattini).



(I tre statori verniciati delle tre vernici commerciali in ordine: hempaguard x7 89900, ecolosilk, ecoloflex spc 200).



(I tre rotori verniciati delle tre vernici commerciali nello stesso ordine di quelle precedenti)  
Andrò poi a posizionare i due piatti a un GAP definito nel nostro caso di 0.2 mm in modo da rimanere il più possibile nello strato limite.

Una volta posizionati i piatti verniciati

, stabilito e registrato a macchina il mio gap, l'atmosfera intorno al rotore e allo statore viene termo regolata per un corretto svolgimento della prova e il sistema Peltier mi regola la temperatura di svolgimento della prova nella zona circostante la vernice a 23 C° precisi (o a temperatura richiesta). Tutte le vernici vengono testate a pari temperatura.

Prima di eseguire i test devo imporre la tipologia di test, in particolare noi ci siamo concentrati su test a diverse velocità di rotazione e con procedimento a “rampa” ovvero con prove in cui la velocità era crescente fino a raggiungere i 3000 (giri/min) e la prova non veniva interrotta fino al momento in cui del liquido a causa dei moti turbolenti del fluido fuoriusciva dal meato fluido tra statore e rotore.

## CAP.V: RISULTATI PROVE.

Come accennato in precedenza le prove sono state eseguite sia sugli statori che sui rotori verniciati, le vernici antifouling commerciali utilizzate e testate in laboratorio sono:

- hempaguard x7 89900 (HEMPEL): è una vernice del tipo “fouling resistance” che ha il vantaggio di essere efficace sia nei momenti in cui la nave è ferma sia nei momenti navigazione. Questo grazie al mix di idrogel e biocidi, l'idrogel viene sprigionato durante il moto della nave e non permette l'adesione dei foulers invece i biocidi impediscono l'adesione e inibiscono gli organismi causa del fouling nei periodi di inattività. Ha una durata garantita di ben 90 mesi e può affrontare egregiamente periodi di inattività lunghi fino a 120 giorni. I produttori stessi della Hempel inoltre garantiscono un risparmio di carburante equivalente al 6 % che in ambito navale è molto rilevante.
- ecolosilk (NIPPON PAINT): senza biocidi al contrario delle altre due vernici trattate, basata su una tecnologia di elastomeri siliconici, i quali avendo grandi proprietà acqua-repellenti non permettono l'adesione dei foulers sulla superficie. E' una vernice sia priva di biocidi e quindi in totale rispetto dell'ambiente, sia priva di una matrice solubile e quindi caratterizzata da un'efficacia stabile e costante. Unico problema è la sua inadeguatezza per le navi lente in quanto per attivare gli elastomeri bisogna andare a velocità piuttosto alte (sopra i 20 nodi solitamente).
- ecoloflex spc 200 (NIPPON PAINT): vernice con tecnologia a rilascio automatico di polimeri (self-polish-copolymer-technology). Priva di composti organostannici ma caratterizzata dal rilascio di polimeri di metal acrilato per idrolisi. Consigliata per ogni tipo di imbarcazione, viene garantita una durata di 5 anni .

In laboratorio abbiamo ricevuto tre campioni di statore per ogni tipo di vernice (fig.13) e un campione solo di rotore (fig.13):

Fig.13



(HEMPAGUARD X7 89900)



(ECOLOSILK)



(ECOLOFLEX SPC 200)

Abbiamo eseguito numerose prove su ogni campione al reometro, l'obiettivo era quello di simulare il moto della nave e di conseguenza osservare la reazione delle vernici e come si modifica il coefficiente d'attrito ( $C_f$ ) all'aumentare della velocità e quindi avvicinandosi alla realtà (superati i 1000 giri al minuto viene simulata una velocità di 5 nodi). I risultati di due campioni su tre risultavano ripetitivi e molto simili e dopo essere stata redatta una media dei risultati delle varie prove su ogni provino, queste sono state inserite nei grafici seguenti dove sull'asse delle y ho il coefficiente di attrito ( $C_f$ ) mentre sull'asse delle x ho la velocità del rotore espressa in giri/min. Inoltre le prove sono state eseguite a diverse temperature ( $23^\circ$   $t_{amb}$ ,  $15^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $5^\circ$ ) e con acqua salata in modo da simulare in tutto e per tutto l'ambiente marino e le sue varietà.

### **5.1: Risultati prove e conclusioni.**

I risultati ottenuti dalle prove al reometro sono i seguenti.

La curva riferimento è caratterizzata da misure effettuate con il reometro utilizzando sempre acqua marina (la stessa delle prove sulle vernici), inoltre come statore è stato utilizzato un recipiente di ferro e non verniciato lavorato al tornio (fig.14).

(fig.14)

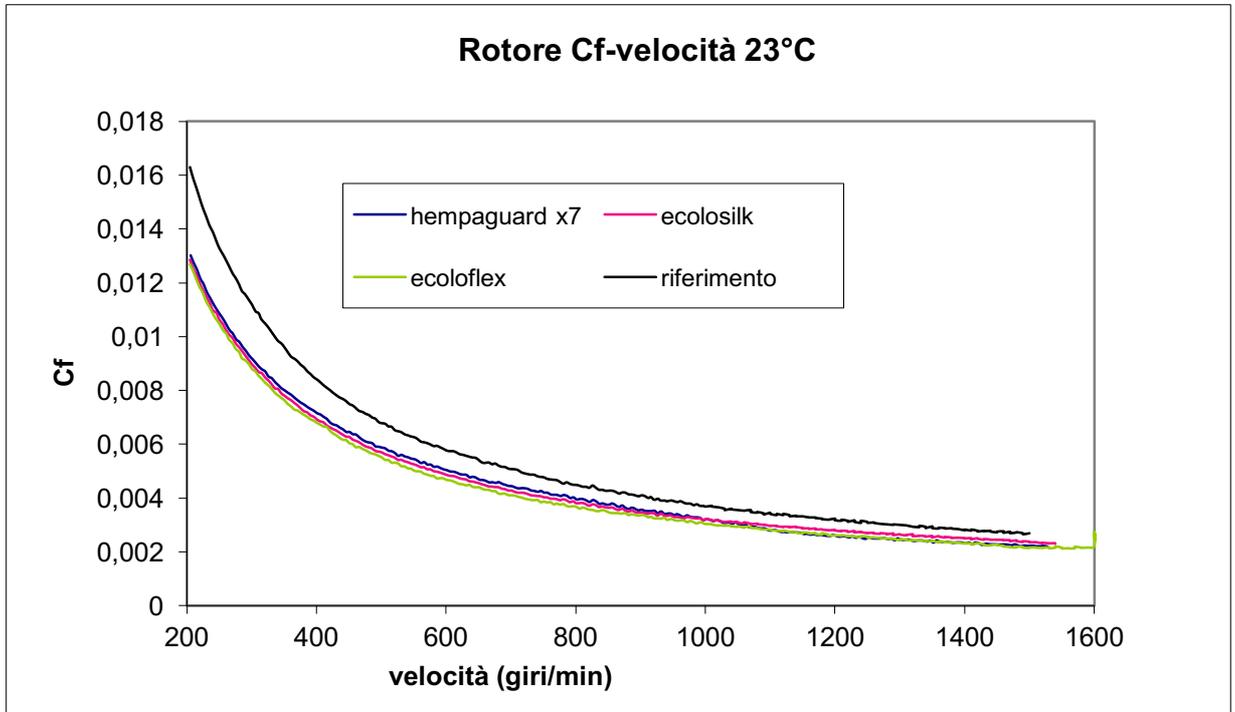


Mentre come rotore nelle prove di riferimento è stato usato il rotore originale PP50 (Parallel Plate 50mm) dell'Anton Paar di acciaio inossidabile e anche esso lavorato superficialmente col tornio (Anton Paar site 2015).

Il metodo di svolgimento delle prove in quanto a gap, temperature, e velocità ovviamente è lo stesso utilizzato per le tre vernici commerciali da noi testate.

### 5.1.1. Prove con rotori verniciati.

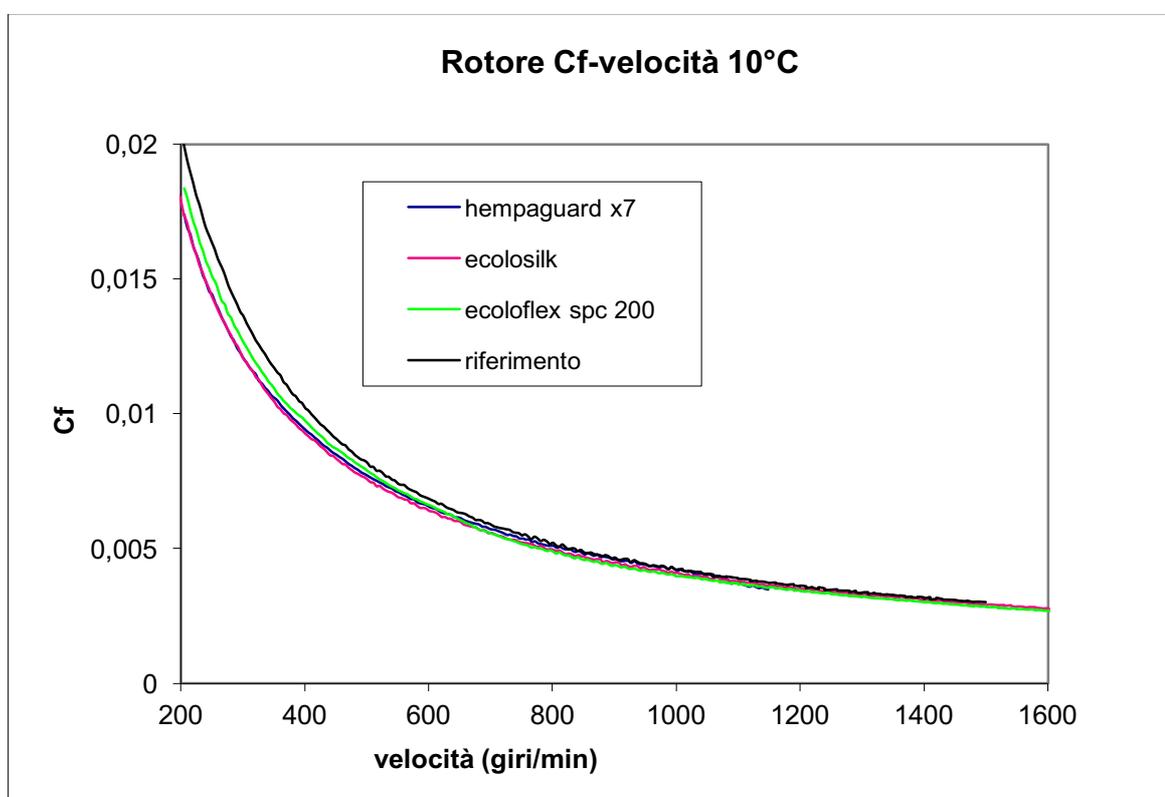
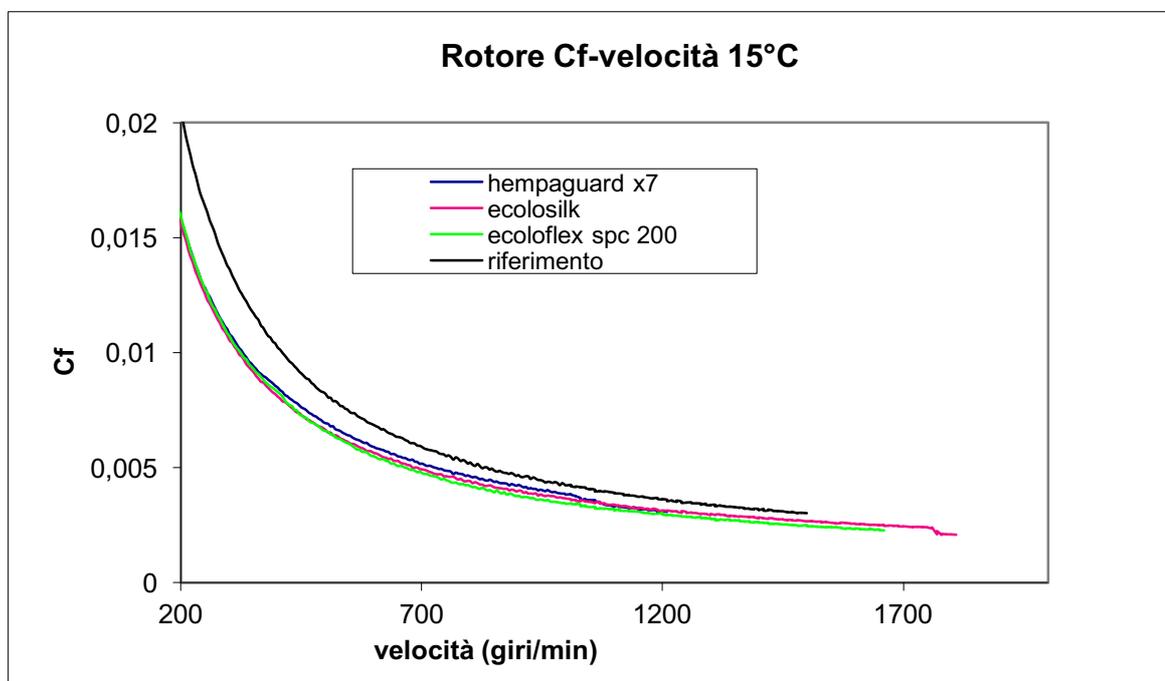
Iniziamo illustrando le prove effettuate a temperatura ambiente (23°C) :

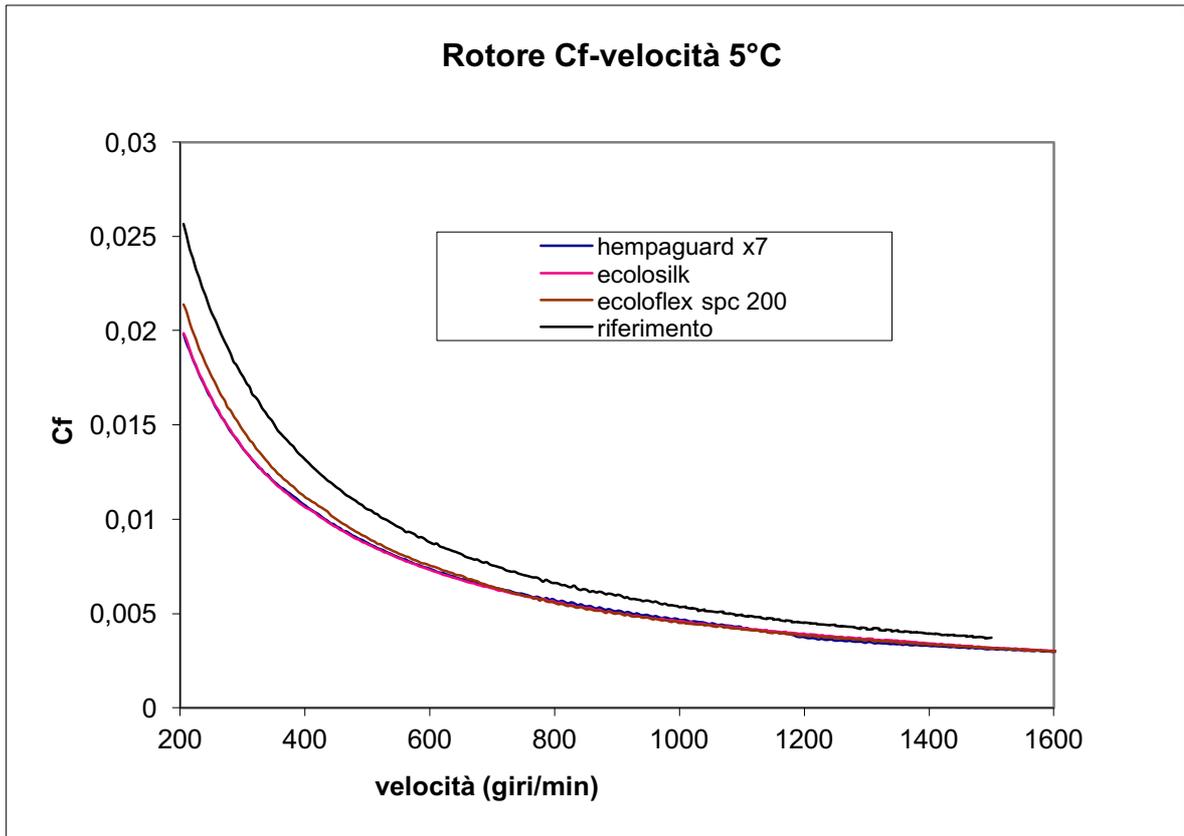


Noto immediatamente che l'hempaguard per basse velocità (poco rappresentative della superficie navale in movimento) risulta quella col coefficiente d'attrito maggiore per poi migliorare nettamente per alte velocità presentandosi così la più efficiente per alte velocità. L'ecolosilk invece rimane sempre in mezzo alle due per perdere efficacia e aumentando il proprio  $C_f$  per alte velocità.

Infine da notare come l'ecoloflex abbia un comportamento costante rimanendo con buona liscia per tutta la durata della prova vedendosi superata per alte velocità solo dalla hempaguard x7.

Ora osserviamo gli altri grafici a temperature diverse con tanto di cambiamenti che comportano:





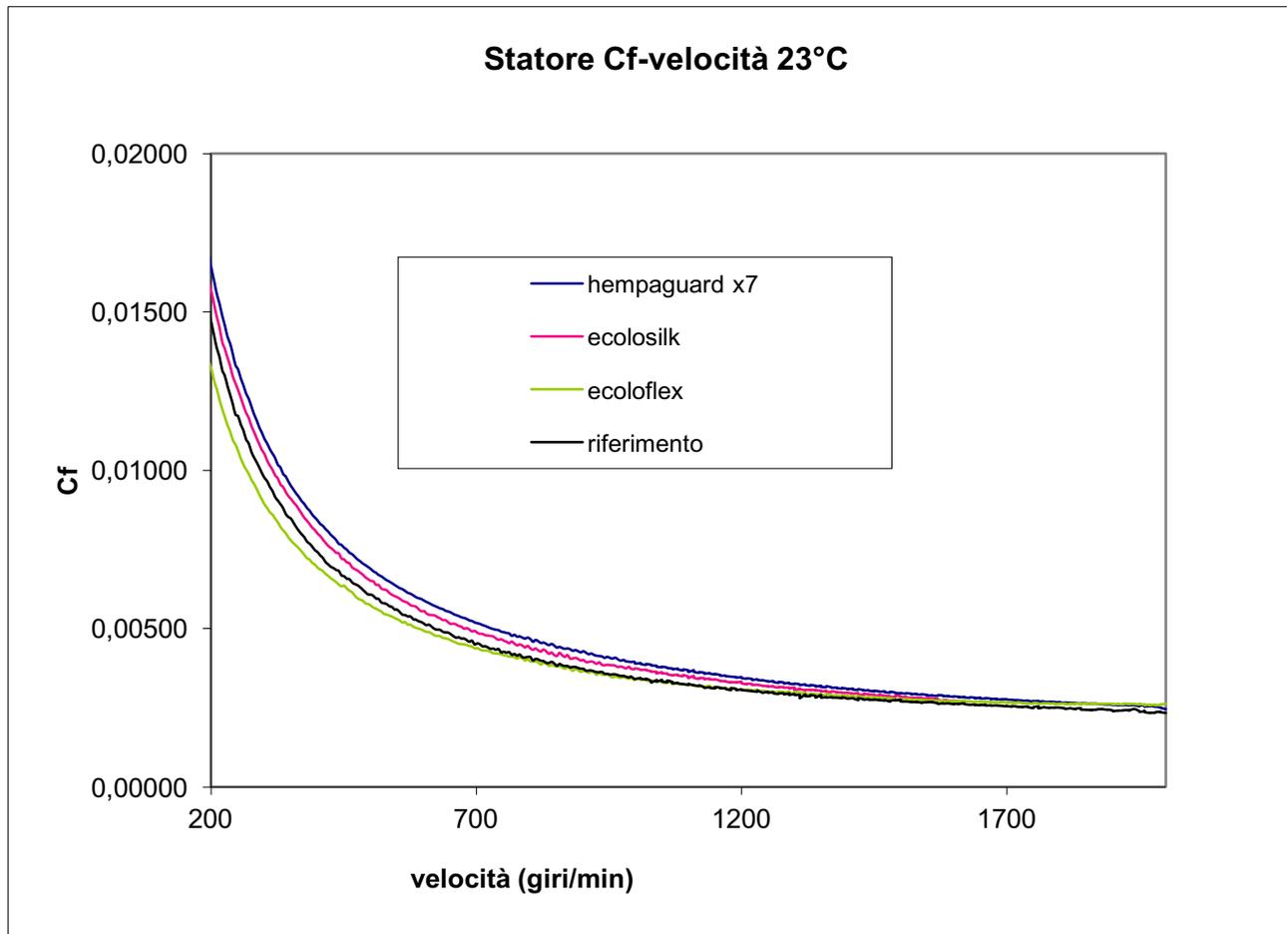
Per l'hempaguard x7 noto subito che il suo comportamento caratteristico di miglioramento con l'aumento della velocità di rotazione rimane, tranne per le prove a 15 gradi. L'ecoflex sembra essere la più sensibile alla variazione di temperatura, infatti per velocità basse presenta il  $C_f$  maggiore per poi migliorare e diventare per 15°, 10°, 5°C la vernice col minor coefficiente di attrito e quindi la miglior efficacia per alte velocità. L'ecolosilk invece mantiene sempre il suo andamento regolare subendo pochi cambiamenti con la variazione di temperatura rimanendo così con prestazioni inferiori alle altre due per alte velocità.

Tutte le tre le vernici a tutte e quattro le temperature stanno al di sotto del riferimento dimostrando un  $C_f$  minore, nonostante il riferimento sia stato lavorato per tornitura e quindi presenti una superficie piuttosto liscia. Questo è garanzia di efficacia e buone prestazioni ad ogni temperatura.

Vediamo ora i comportamenti rilevati e riscontrati usando gli statori verniciati.

### 5.1.2. Prove con statori verniciati :

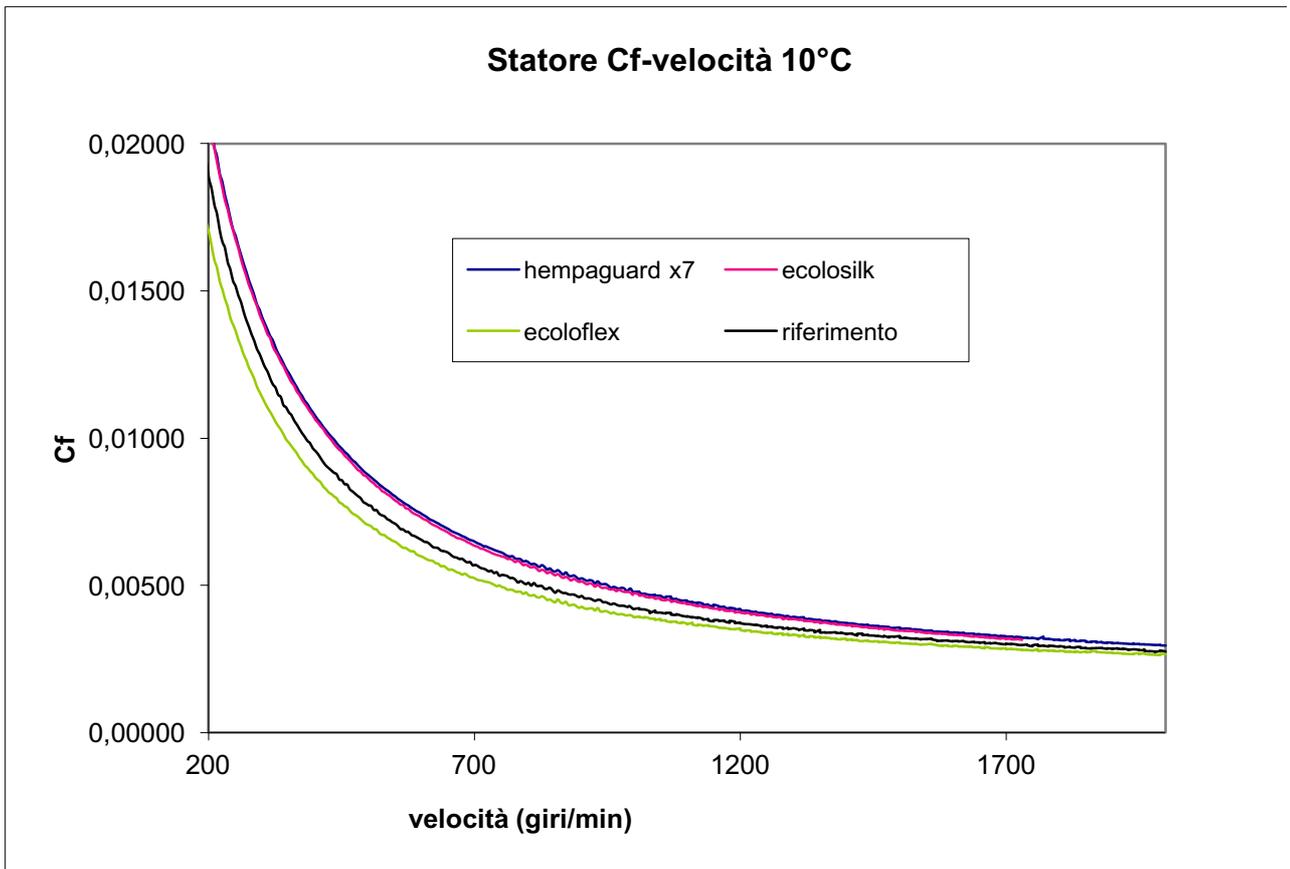
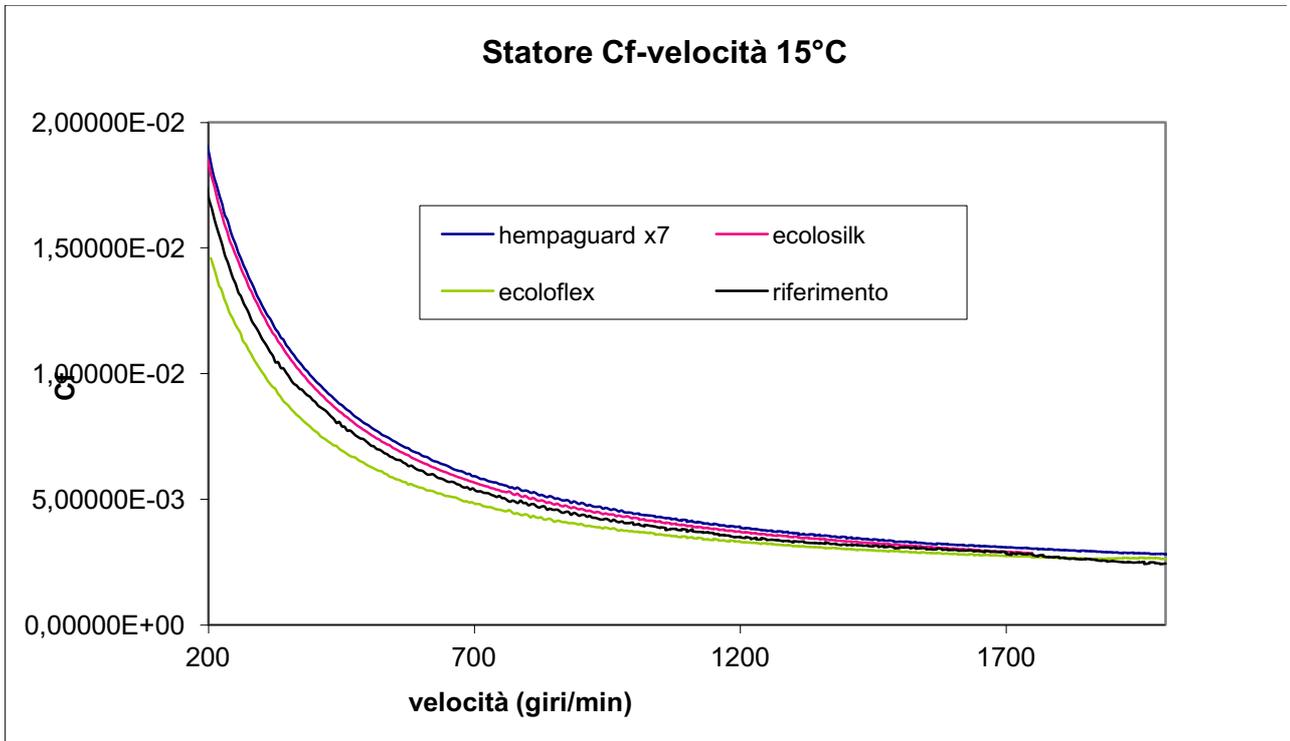
Come eseguito precedentemente valutiamo prima i comportamenti a temperatura ambiente:

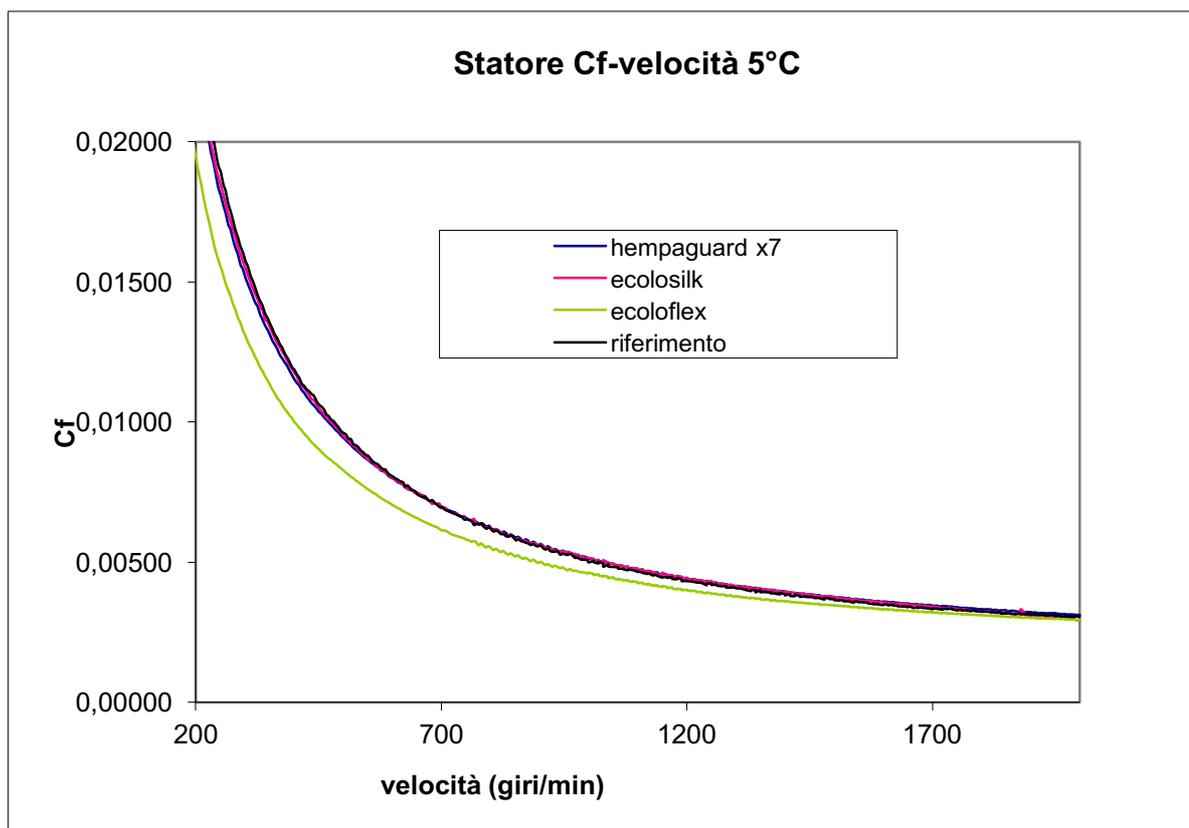


E' evidente la differenza iniziale tra le varie vernici per basse velocità, la hempaguard come anche nel caso del rotore è quella con il coefficiente d'attrito maggiore mentre la ecoloflex spc 200 presenta il più basso tra le tre, ma a queste velocità i dati sono poco significativi se siamo interessati al comportamento di una nave, influisce molto solo la rugosità superficiale della vernice e la qualità con cui è stata applicata.

Notevole invece il cambiamento che effettuano tutte e tre le vernici con l'aumentare della velocità, la differenza del  $C_f$  tra i tre tipi diventa praticamente nullo. Tutte e tre le vernici dimostrano un'aumento di efficacia con l'aumento di velocità con un'andamento più lineare rispetto al caso del rotore verniciato (l'hempaguard non esegue un gradino come nel rotore verniciato). L'ecoloflex invece presenta il miglior comportamento per tutto il range di velocità.

Per le altre temperature ho i seguenti grafici e comportamenti:





L'ecoloflex spc 200 risulta essere quella con i risultati più soddisfacenti per ogni temperatura e velocità e al ridurre della temperatura la differenza tra le due vernici con tecnologia idrogel e idro-repellente e quella con tecnologia spc con biocidi viene risaltata. L'hempaguard x7 e la ecosilk dimostrano di avere un'enorme somiglianza e un distacco abbastanza notevole rispetto alla ecoloflex, come se perdessero efficacia al diminuire della temperatura.

A differenza del rotore, con lo statore verniciato ho dei comportamenti differenti, dovuti probabilmente agli effetti di bordo causati da uno statore che circonda il rotore, cosa che non succedeva quando eseguivo le prove sul rotore verniciato poiché in quest'ultimo caso lo statore corrispondente è perfettamente simmetrico col rotore stesso così non avvolgendolo ed evitando gli effetti di bordo corrispondenti. Complessivamente noto che migliore del riferimento si comporta per tutte le temperature solo la ecoloflex spc 200 che conferma così i risultati positivi già mostrati nelle prove con solo il rotore verniciato.

## CAP.VI: CONCLUSIONI

Eseguite tutte le prove sui campioni di rotore e statore è possibile effettuare alcune osservazioni deducibili esclusivamente dai grafici sopra riportati e valide per tutte e tre le vernici commerciali:

- ✓ Tutte e tre le vernici commerciali presentano andamenti molto simili sia come forma delle curve che come valori differenziandosi di poco in quanto a coefficiente di attrito. Questo dimostra l'efficacia di tutte e tre e la loro competitività, avendo ognuno di loro un campo di applicazione diverso dove possono conseguire i risultati più soddisfacenti ma che con questo tipo di prove non potevano essere messi in risalto (purtroppo col reometro non abbiamo potuto simulare alte velocità ed eseguire prove statiche su lamine d'acciaio per simulare i loro comportamenti durante i periodi di inattività).
- ✓ Per tutti e tre i tipi di vernici il  $C_f$  si abbassa con l'aumento della velocità. Per alte velocità del rotore e quindi nelle condizioni più vicine alla realtà la resistenza totale al moto diminuisce.
- ✓ Complessivamente considerando sia le prove sul rotore che sullo statore la vernice che fornisce i risultati più efficaci e soddisfacenti dalle prove da noi eseguite sembra essere l'ecoloflex spc 200.
- ✓ La differenza tra i risultati ottenuti con lo statore e con il rotore è dovuta agli "effetti di bordo" che si generano all'aumentare della velocità nello statore verniciato poiché durante questo tipo di prove il rotore si trova limitato e circondato dallo statore influenzando, seppure minimamente, i risultati delle prove.

Queste sono le conclusioni finali alle quali siamo giunti tramite le prove in laboratorio, e il fatto che tutte e tre le vernici assicurino un miglioramento di prestazioni che consiste in una riduzione del fouling e conseguentemente dei consumi non è un fatto per niente trascurabile. Infatti la riduzione se non l'eliminazione dell'adesione di organismi e la riduzione della resistenza al moto della nave permettono un risparmio di carburante che, come viene citato nell'articolo di Corbett (2011), può arrivare fino al 10 % arrivando addirittura a far

risparmiare in un periodo di 5 anni ben 250'000 Euro/anno a fronte di un investimento iniziale di 650'000 Euro, che è da considerarsi esiguo per i risparmi futuri che ne derivano. Le vernici antifouling sono una grande scoperta e possono veramente garantire grandi risparmi e aumenti prestazionali alle navi di tutto il mondo, ormai sono indispensabili in ambito navale e quindi vanno rese il più possibili “eco-friendly” e varie in modo da poterle adattare a imbarcazioni di grandezza e velocità diverse.

## Bibliografia

- **ADEME (2007); Prof.A.McKinnon, Dr.M.Piecyk;** *Emission Factors Guide: Emission Factors Calculation and Bibliographical Sources Used*. ADEME, Angers, France, 249 pp.
- Anton Paar site (2015); <http://www.anton-paar.com/it-it/>;
- **Candries M. (2001);** *Drag , boiundary-layer and roughness characteristics of marine surfaces coated with antifoulings , PhD Thesis , Department of Marine Tecnology , University of Newcastle upon Tyne , UK.*
- **Davis, A. and Williamson, P. (1995)**, Marine biofouling: a sticky problem. *NERC News*, April 1996, <http://www.biology.bham.ac.uk/biofoulnet>.
- **E.Almeida, T.C. Diamantino, Orlande de Souza (2007);** *Marine paints: the particular case of antifoulings paints;* *Progress in organic coating* 59(2007) pp.2-20;
- **Evans S.M., Leskono T., Mckinnel P.D. (1995);** *Tributyltin pollution – A diminishing problem following legislation limiting the use of tbt–based anti-fouling paints;* *Marine pollution bulletin*, vol 30 No.1, pp14-21, 1995 Elsevier science, printed in Great Britain.
- **J.Corbett et al. (2011); James Corbett, James Winebrake , Bryan Comer , Erin Green;** “ *Energy and ghg emission savings analysis of fluoropolymer foul release hull coating*”; Energy and Environmental Research Associates, LLC; 17 febbraio 2011, [www.international-marine.com](http://www.international-marine.com);
- **JRC/PBL (2013)-fig.1 intro; Jos G.J. Olivier (PBL), Greet Janssens-Maenhout (IES-JRC), Marilena Muntean (IES-JRC), Jeroen A.H.W. Peters (PBL) ;** Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), release version 4.2 FT2010. *Joint Research Centre of the European Commission (JRC)/PBL Netherlands Environmental Assessment Agency.*

- **Sims R., R. Schaeffer, F. Creutzig, X. Cruz-Núñez, M. D’Agosto, D. Dimitriu, M.J. Figueroa Meza, L. Fulton, S. Kobayashi, O. Lah, A. McKinnon, P. Newman, M. Ouyang, J.J. Schauer, D. Sperling, and G. Tiwari (2014);** Chapt 8 Transport in: *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- **SMOOTH Ships (2011); Mustafa Insel, Ismail Hakki Helvacioğlu, Sebnem Helvacioğlu, J. Lewis ;**”An overview: effect of roughness and coatings on ship resistance”; International Conference on Ship Drag Reduction SMOOTH-SHIPS , Istanbul , Turkey , 20-21 May 2010 ;
- **WBCSD (2012)-fig.2 intro;** Janet Ranganathan, Laurent Corbier, Pankaj Bhatia, Simon Schmitz, Peter Gage, Kjell Oren; “*GHG Protocol: Emission Factors from Cross-Sector Tools*”. World Resources Institute and World Business Council for Sustainable Development, March 2004
- **Wen Jing Yang , Koon-Gee Neoh , En-Tang Kang , Serena Lay Ming Teo, Daniel Rittschof (2014);** *Polymer brush coatings for combating marine biofouling*; *Progress in polymer science* 39 (2014), pp 1017-1042;
- **MarineEnvironment (2015) IMO**  
<http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Default.aspx>;