



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Σύσταση, Εφαρμογή και Μηχανισμοί δράσης σύγχρονων Υφαλοχρωμάτων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Γεώργιος Παπαθανασίου

Αριθμός Μητρώου: 51114080

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Δρ. Σταματίνα Θεοχάρη

Αν. Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής

Αθήνα, Φεβρουάριος 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δρ. Σταματίνα Θεοχάρη, Αν. Καθηγήτρια, Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής

Δρ. Ισίδωρος Ιακωβίδης, Λέκτορας Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής

Δρ. Σταύρος Χιονόπουλος, Ακαδημαϊκός Υπότροφος Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Γεώργιος Παπαθανασίου του Δημητρίου, με αριθμό μητρώου 51114080 φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του Τμήματος Ναυπηγών Μηχανικών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Οδηλών
.....
Υπογραφή
ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της Διπλωματικής αυτής εργασίας έγινε με την επίβλεψη και την βοήθεια της Δρ. Σταματίνας Θεοχάρη και του Δρ. Ισίδωρου Ιακωβίδη, τους οποίους ευχαριστώ για την πολύτιμη βοήθεια, τις συμβουλές και την καθοδήγηση τους.

Επίσης, ευχαριστώ την διεύθυνση Ναυπηγείων Ελευσίνας και προσωπικά τον Δρ. Σταύρο Χιονόπουλο που δέχτηκαν και επέτρεψαν τις συγκεκριμένες δοκιμές και μετρήσεις στις εγκαταστάσεις των Ναυπηγείων, καθώς και για την θεωρητική και πρακτική υποστήριξη που μας παρείχαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής.

Τέλος, ευχαριστώ τον Δρ. Ε. Τσαούσογλου, Technical Director Wilckens Paints Factory SA, Koropi (Greece) για την προσφορά υλικών για το πειραματικό μέρος της εργασίας, όπως επίσης για την θεωρητική υποστήριξη και τις χρήσιμες πρακτικές υποδείξεις του.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το φαινόμενο της βιορύπανσης ή βιοσυσσώρευσης ορίζεται ως η ανεπιθύμητη προσκόλληση και ανάπτυξη μικρο- και μακρο-οργανισμών πάνω σε τεχνητές επιφάνειες βυθισμένες στο θαλασσινό νερό, κι έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση στην απόδοση και τη λειτουργικότητα πλοίων και θαλάσσιων κατασκευών, προκαλώντας σημαντικά οικονομικά και περιβαλλοντικά προβλήματα. Όταν μια στερεά επιφάνεια, που βρίσκεται εφαρμογή σε θαλάσσιες κατασκευές, όπως τα ύφαλα των πλοίων, σε κλωβούς ιχθυοκαλλιεργειών, λιμενικά έργα, εξέδρες, δίχτυα και πετρελαιοαγωγούς βυθίζεται στη θάλασσα και κινείται ή είναι στάσιμη, υπόκειται σε αποικισμό από θαλάσσιους οργανισμούς. Το φαινόμενο είναι γνωστό από την αρχαιότητα και αντιμετωπίζεται με διάφορα υλικά μέσα και τεχνολογίες, που αποσκοπούν στη θανάτωση ή/και αποτροπή της επικόλλησης των θαλάσσιων οργανισμών. Ως αντιβιορυσπαντικά συστήματα χρησιμοποιούνται μίγματα πολυμερών και βιοκτόνων ουσιών, ώστε να αποτραπεί η προσκόλληση, η εγκατάσταση κι επίσης, η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Στο πρόσφατο παρελθόν, χρησιμοποιήθηκαν με μεγάλη αποτελεσματικότητα αντιρυσπαντικά υφαλοχρώματα, με τον τριβουτυλοκασιτίερο (TBT) ως βιοκτόνο, που παρά την εξαιρετική τους απόδοση, είχαν σοβαρή και επιζήμια επίδραση στο θαλάσσιο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Η αυξανόμενη ευαισθητοποίηση των πολιτών και η θέσπιση αυστηρότερης νομοθεσίας από τους διεθνείς οργανισμούς και τις κυβερνήσεις, οδήγησαν στην αναζήτηση και εφαρμογή νέων υλικών και μηχανισμών αντιρυσπαντικής δράσης φιλικότερων στο περιβάλλον. Τα συμβατικά υφαλοχρώματα διακρίνονται σε αντιρυσπαντικά αδιάλυτης μήτρας, διαλυτής μήτρας και αυτολειανόμενου συμπολυμερούς. Τα σύγχρονα υφαλοχρώματα, που περιέχουν βιοκτόνα, μπορούν να διακριθούν στα ελεγχόμενης απελευθέρωσης και τα αυτολειανόμενα συμπολυμερή. Πρόσφατα, άρχισαν να δοκιμάζονται, νέα αντιρυσπαντικά υφαλοχρώματα, πιο φιλικά στο περιβάλλον, που έχουν ως βάση πολυμερή, με κατάλληλη χημική δομή, ώστε να εμποδίζουν ή να αποτρέπουν την προσκόλληση ρυσπαντών και τελικά, να διευκολύνουν την απομάκρυνση τους από την επιφάνεια του πλοίου. Ως τέτοια υλικά αναφέρονται νανοσύνθετα πολυμερή από πολυαιθυλενογλυκόλη, πολυμερή με νανοσωματίδια άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, υδρογέλες (υδροπηκτές), πολυαμφοτερικά και υπερδιακλαδωμένα νανοσύνθετα πολυμερή. Άλλες προτάσεις είναι οι επιστρώσεις, με κατάλληλη επιφανειακή μορφολογία, που αποτρέπουν την προσκόλληση μικροοργανισμών και άλλων βιορυσπαντών. Τέτοιες είναι οι επιστρώσεις φθοροπολυμερών, επιστρώσεις πολυουρεθάνης, επιστρώσεις της σιλικόνης, υβριδικά συστήματα από νανοσύνθετα υλικά, και άλλα συστήματα, που βασίζονται σε φυσικά προϊόντα (όπως μικροάλγη). Τα τελευταία χαρακτηρίζονται ως "βιομιμητικά" υλικά, που μπορούν να αποτρέψουν την βιοσυσσώρευση χωρίς να προκαλέσουν περιβαλλοντικά ή προβλήματα υγείας στην θάλασσα και ανθρώπινη ζωή. Η εργασία αυτή μετά την θεωρητική παρουσίαση των υφαλοχρωμάτων, περιλαμβάνει την εφαρμογή ορισμένων ενδεικτικών τύπων υφαλοχρωμάτων του εμπορίου, τη μεθοδολογία για την έκθεσή τους σε θαλασσινό νερό σε στατικές συνθήκες και την αξιολόγησή τους.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Υφαλοχρώματα, Βιορύπανση.

ABSTRACT

The phenomenon of bio-fouling is defined as the unwanted accumulation of micro- and macro-organisms on artificial surfaces submerged in seawater, resulting in reduced efficiency and functionality of ships and marine structures, thus causing significant economic and environmental problems. It occurs on surfaces immersed in water including ship hulls, fish cages, harbor constructions, flatable platforms, fishing nets and underwater oil pipelines. The phenomenon has been known since antiquity and is dealt with a variety of methods and technologies using appropriate materials, aimed at killing and/or preventing the attachment of marine organisms. Mixtures of polymers and biocidal substances are commonly used as antifouling systems, in order to prevent the attachment, installation and growth of microorganisms. In recent years, antifouling paints containing tributyltin (TBT) as a biocidal ingredient have been used effectively, but their excellent performance is accompanied with serious and detrimental effects on the marine environment and the human health. Increasing public awareness and strict legislation imposed by international organizations and state governments has led to the search and implementation of new environmentally friendly antifouling materials and mechanisms. Conventional shelf paints and coatings are categorized into insoluble matrix antifoulants, soluble matrix antifoulants and self-leveling copolymer coatings. Modern antifouling paints, which contain biocides, can be categorized into controlled release and self-lubricating copolymers. Recently, the testing of new environmentally friendly polymer-based antifouling paints has been reported. The materials used have a suitable chemical structure that allows them to degrade or prevent foulers from adhering and thus they facilitate their removal from the ship's surface. Such materials include polyethylene glycol nanocomposites, polymers with multi-walled carbon nanoparticles, hydrogels, zwitterion and superbranched nanocomposites, which is estimated to be promising and highly effective alternatives. Other suggested materials include coatings with an appropriate surface morphology that prevents adhesion, such as fluoropolymers, polyurethane and silicone coatings, hybrid nanocomposite systems, as well as systems based on natural products (such as microalgae). The latter are characterized as "biomimetic" materials, since they can prevent bioaccumulation without affecting the marine and human life. In the present work, the application of selected commercial antifouling paints is presented, together with the appropriate methodology for their exposure to seawater environment in static conditions, in order to study and evaluate the biofouling phenomenon.

KEYWORDS: Anti-fouling paints, Bio-fouling.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ.....	5
ABSTRACT.....	6
KEYWORDS.....	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΗΣ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΣΤΙΣ ΝΑΥΠΗΓΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ.....	10
1.1. ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΒΙΟΥΡΥΠΑΝΣΗΣ.....	10
1.2. ΤΑ ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ, ΤΑ ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΒΙΟΥΡΥΠΑΝΣΗ.....	13
1.3. Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΥΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΦΑΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΠΛΟΙΩΝ.....	24
1.4. ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ.....	31
1.5. ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ.....	36
2.1. Η ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΒΙΟΥΡΥΠΑΝΣΗΣ-ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ.....	36
2.2. ΣΥΜΒΑΤΙΚΑ Ή ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ.....	41
2.3. ΑΥΤΟΛΕΙΑΙΝΟΜΕΝΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ.....	44
2.4. ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΧΩΡΙΣ ΤΒΤ.....	47
2.5. ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΦΙΛΙΚΑ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	50
2.6. ΑΛΛΕΣ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΒΙΟΥΡΥΠΑΝΣΗ.....	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	70
3.1. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	70
3.2. ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	71
3.3. ΔΡΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	78
3.4. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΟΣ.....	78

3.5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ.....	80
3.6. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΞΗΡΟΥ ΥΜΕΝΑ.....	81
3.7. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	83
3.8. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΛΟΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	84
3.9. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	84
3.10. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΤΟΝ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΠΟΥ ΕΠΙΣΤΡΩΘΗΚΑΝ ΜΕ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΚΤΕΘΗΚΑΝ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΣΕ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	88
4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	88
4.2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	88
1η ΦΑΣΗ. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	88
2η ΦΑΣΗ. ΑΣΤΑΡΩΜΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	89
3η ΦΑΣΗ. ΒΑΦΗ ΚΑΙ ΛΗΨΗ ΕΙΚΟΝΩΝ ΤΩΝ ΒΑΜΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	89
4η ΦΑΣΗ. ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ.....	93
4.3. ΣΧΟΛΙΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	100
ΕΠΙΛΟΓΟΣ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	101
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	102

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστό ότι κάθε επιφάνεια στερεού υλικού που βρίσκεται βυθισμένη συνεχώς ή έρχεται περιοδικά σε επαφή με το νερό, υπόκειται σε μια φυσική διεργασία γνωστή ως *βιορύπανση* (*biofouling*). Αν και το φαινόμενο αυτό μπορεί να παρατηρηθεί σε επιφάνειες πολλών και διαφορετικών υλικών, όπως μέταλλα, πέτρες, ξύλα, πλαστικά κ.λπ. συναντάται κατά κύριο λόγο σε θαλάσσιες κατασκευές, και πιο συχνά στα ύφαλα των πλοίων, σε κλωβούς ιχθυοκαλλιεργειών (Braithwaite, 2005), δίχτυα, σημαδούρες, λιμενικά έργα, θαλάσσιες εξέδρες και εγκαταστάσεις εξόρυξης πετρελαίου, κτλ.

Πρόκειται για μια ανεπιθύμητη ανάπτυξη μικροοργανισμών αυθόρμητου χαρακτήρα, η οποία απαντάται γενικά σε υδάτινο περιβάλλον και έχει αρνητικές επιπτώσεις στις επιφάνειες, όπου συμβαίνει, καθώς τις υποβαθμίζει γιατί αυξάνει την τραχύτητα τους, και κατά συνέπεια την κατανάλωση ενέργειας και το κόστος λειτουργίας των ναυτιλιακών και άλλων βιομηχανικών υποδομών. Ιδιαίτερα ο τομέας της ναυτιλίας, που είναι ένας πολύ σημαντικός τομέας της οικονομίας, πλήττεται κυρίως από ανάλογα φαινόμενα βιορύπανσης. Η ανάπτυξη μικροοργανισμών στα ύφαλα των πλοίων προκαλεί δυσκολία στη διαχείρισή τους, αυξάνει το φαινόμενο της τριβής και επομένως την κατανάλωση καυσίμων, γεγονός που με την σειρά του επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με την εκπομπή επιπλέον ρύπων. Επίσης, με την βιορύπανση μειώνεται σημαντικά ο παραγωγικός χρόνος ζωής των πλοίων και των θαλάσσιων κατασκευών, ενώ αυξάνεται δραματικά το κόστος συντήρησης και επισκευής τους. Ένα επιπλέον φαινόμενο που προκαλείται ως συνέπεια της βιορύπανσης είναι αυτό της ακούσιας μεταφοράς θαλάσσιας χλωρίδας και πανίδας μεταξύ των διαφόρων υδάτινων οικοσυστημάτων με αποτέλεσμα να προκαλούνται προβλήματα αλλοίωσης της σύστασης των θαλασσών και των ωκεανών, πρόβλημα που εντείνεται ολοένα και περισσότερο στην εποχή μας.

Μεγάλη ποικιλία από υλικά και τεχνικές αναπτύχθηκαν, αφότου ο άνθρωπος αποφάσισε να αντιμετωπίσει δραστικά το πρόβλημα της βιορύπανσης στις θαλάσσιες κατασκευές, η αποτελεσματικότερη από τις οποίες αποδείχτηκε η εφαρμογή των υφαλοχρωμάτων διαφόρων τύπων ανάλογα με την σύσταση και τον μηχανισμό δράσης τους. Τα υλικά αυτά αποτελούν το αντικείμενο της εργασίας αυτής και θα παρουσιαστούν αναλυτικά στη συνέχεια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΗΣ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΣΤΙΣ ΝΑΥΠΗΓΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ

1.1. ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΒΙΟΥΡΥΠΑΝΣΗΣ

Για την κατανόηση της αναγκαιότητας σύνθεσης, παραγωγής και εφαρμογής των διαφόρων τύπων υφαλοχρωμάτων, θα παρατεθούν στη συνέχεια ορισμένες βασικές έννοιες, που σχετίζονται με το φαινόμενο της βιορύπανσης.

Με τον όρο *βιορύπανση*, που στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ως *biofouling*, εννοούμε το φαινόμενο του αποικισμού, δηλαδή κάθε είδους διαδικασίας που ευνοεί την ανάπτυξη και την εξάπλωση ζωντανών οργανισμών σε κάποιο περιβάλλον (επιφάνεια, έδαφος κτλ.) (Almeida, 2007, Yebra, 2009). Κατά την αναφορά σε σκληρές επιφάνειες, οι οποίες βρίσκονται βυθισμένες μέσα σε υδατικό μέσον, οι λέξεις «αποικισμός», «βιορύπανση» ή απλώς «ρύπανση» μπορούν να θεωρηθούν συνώνυμες για την ελεύθερη απόδοση του όρου «βιορύπανση». Με αυτόν τον όρο νοείται κάθε βιολογική διαδικασία ζωντανών οργανισμών, και δεν πρέπει να συγχέεται με επιστρώσεις άλλων ειδών. Έτσι, η βιορύπανση (*biofouling*) θεωρείται ως μια δυναμική διαδικασία προσκόλλησης, συσσώρευσης και ανάπτυξης στοιχείων θαλάσσιας χλωρίδας και πανίδας σε οποιαδήποτε φυσική ή τεχνητή επιφάνεια. Αυτή η ανεπιθύμητη εγκατάσταση μικρο- και μακρο-οργανισμών σε επιφάνειες, όπως είναι οι γάστρες των πλοίων, αποτελεί ένα διαχρονικό και τεράστιο περιβαλλοντικό και οικονομικό ζήτημα για τον ναυτιλιακό τομέα. Περισσότερα από 4.000 φυτικά και ζωικά είδη αναφέρεται ότι εμπλέκονται σε αυτού του είδους τις διαδικασίες, ενώ η βιορύπανση στα ύφαλα των πλοίων (*fouling*) από θαλάσσιους οργανισμούς περιγράφεται με ποικίλα ονόματα, όπως φυκιάδα, γλίτσα και στρειδώνα (Evans, 2000, Omae, 2003a, Omae, 2003b, Yebra, 2004).

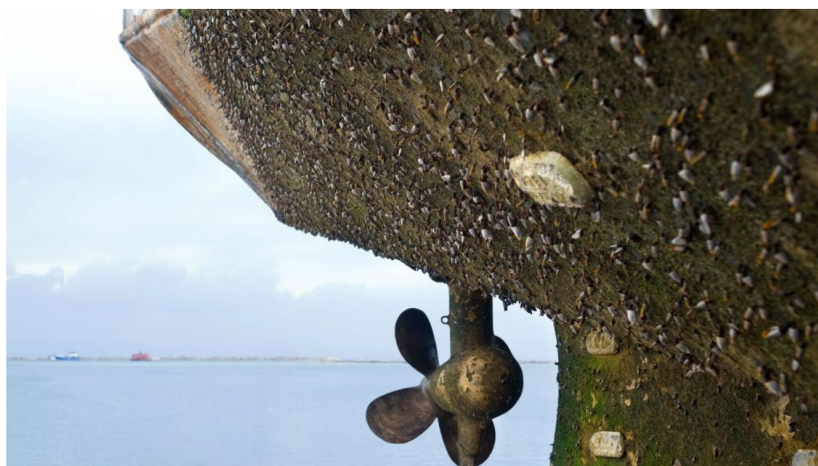
Σύμφωνα με παλαιότερες εκτιμήσεις του International Maritime Organization (IMO, 1999) ένα πλοίο χωρίς προστασία από τη θάλασσα βιορύπανση είναι δυνατόν να συγκεντρώσει μεγάλες ποσότητες οργανισμών σε σύντομο χρόνο (στη βιβλιογραφία ενδεικτικά αναφέρεται μια ποσότητα της τάξης των 150 kg/m^2 σε διάστημα μικρότερο των 6 μηνών). Ως παράδειγμα αναφέρεται ότι ένα πλοίο, που μεταφέρει πολύ μεγάλα φορτία (Very Large Crude Carrier, VLCC) και διαθέτει περίπου 40.000 m^2 υποθαλάσσια επιφάνεια, υπολογίζεται ότι μπορεί να συγκεντρώσει 6.000 tn τέτοιων

οργανισμών. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι τα έξοδα συντήρησης αλλά και τα προβλήματα στο περιβάλλον, όπως η εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου, αυξάνονται ραγδαία (Champ, 2003, Schultz, 2007).

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται χαρακτηριστικές εικόνες σχετικά με τις συνέπειες της βιορύπανσης στα ύφαλα πλοίων (Εικόνες 1,2,3,4,5).



Εικόνα 1. Εμφάνιση ακραίας ανάπτυξης βιορύπανσης σε μικρό σκάφος



Εικόνα 2. Ένα παράδειγμα έντονης βιορύπανσης σε πλοίο



Εικόνα 3. Βιοσυσσώρευση στα ύφαλα πλοίου



Εικόνα 4. Βιοσυσσώρευση σε γάστρα πλοίου

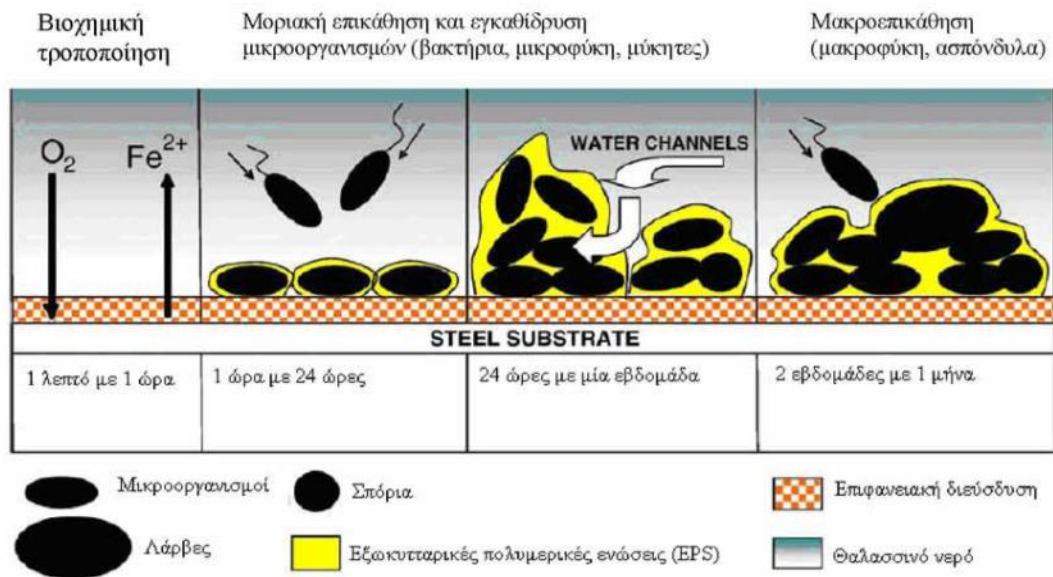


Εικόνα 5. Παραδείγματα από έντονη βιοσυσσώρευση σε γάστρες πλοίων

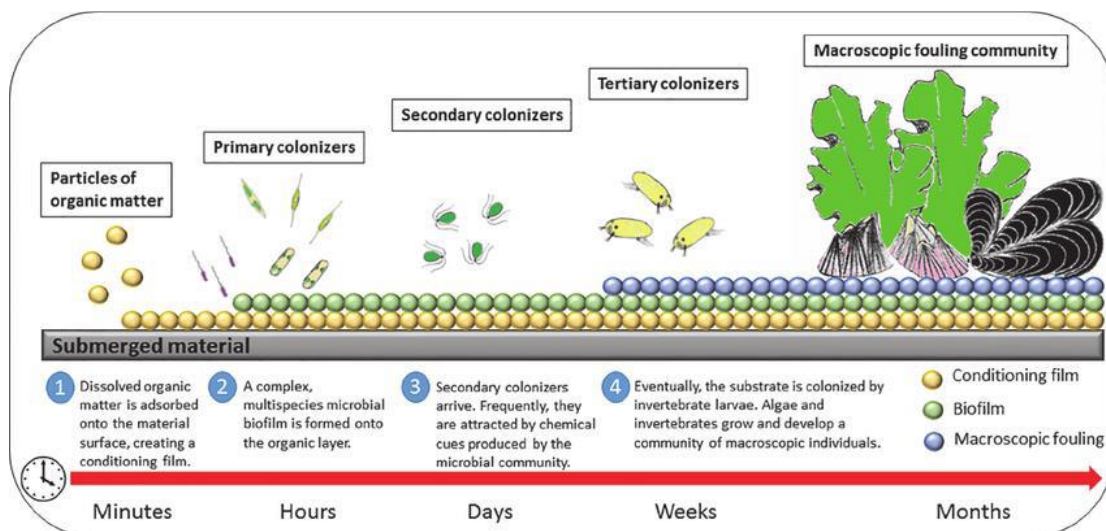
1.2. ΤΑ ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ, ΤΑ ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΒΙΟΡΥΠΑΝΣΗ

Για να γίνει δυνατή η αποτελεσματική αντιμετώπιση της βιορύπανσης επιφανειών απαιτείται η αναλυτική περιγραφή και η μελέτη των μηχανισμών που συνοδεύουν το φαινόμενο. Όπως ήδη σημειώθηκε, η διεργασία της βιορύπανσης αποτελεί μία δυναμική διαδικασία επιφανειακού αποικισμού από χιλιάδες μικροοργανισμούς (Εικόνες 6,7) (Candries, 2000, Yebra, 2004, Chambers, 2006). Ο μηχανισμός της διεργασίας αυτής περιγράφεται ότι αποτελείται από τέσσερα βασικά στάδια, που παρουσιάζονται στη συνέχεια:

1. Αμέσως μετά τη βύθιση των πλοίων στο θαλάσσιο περιβάλλον, αρχίζει η συσσώρευση οργανικού υλικού (πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, κτλ.), το οποίο βρίσκεται μέσα στο νερό, επάνω στα ύφαλα του πλοίου. Αυτή η διαδικασία αποτελεί το 1^ο στάδιο του αποικισμού, που ξεκινά σε ελάχιστο χρόνο αμέσως μετά τη βύθιση, ακολουθεί η σταθεροποίηση στις επόμενες ώρες και έτσι, δημιουργείται το υπόστρωμα για την εξέλιξη των επόμενων σταδίων του μηχανισμού.
2. Ακολούθως, στο 2^ο στάδιο, μικρο-οργανισμοί (όπως για παράδειγμα βακτήρια, και μικροφύκη - κυρίως διάτομα), προσεγγίζουν τα ύφαλα, κι αρχίζουν να παράγουν οργανικές ουσίες (όπως πολυσακχαρίτες), οπότε σχηματίζεται ένα κολλώδες ρευστό υλικό, που στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως «βιοφίλμ» (Allison, 2003).
3. Το κολλώδες αυτό στρώμα σε συνδυασμό με την τραχύτητα της επιφάνειας εξαιτίας του μικροβιακού φορτίου επιταχύνει την επικάθηση και άλλων, πιο πολύπλοκων οργανισμών (μύκητες, πρωτόζωα, κτλ). Σε αυτό το 3^ο στάδιο, το σύστημα μεταβαίνει σε μια περισσότερο πολύπλοκη βιοκοινότητα που συνίσταται σε πρωτογενείς παραγωγούς (δηλαδή φυτικούς οργανισμούς), καθώς επίσης σε καταναλωτές, θηρευτές και αποικοδομητές.
4. Στο 4^ο στάδιο παρατηρείται σταδιακή επικάθηση οστρακοειδών και μακροφυκών (πολυκύτταρων φυτικών οργανισμών) στην επιφάνεια του στερεού. Σημειώνεται ότι στα οστρακοειδή μπορεί να περιλαμβάνονται μύδια, πολύχαιτοι (δηλαδή σκουλίκια της θάλασσας με σκληρό περίβλημα), ενώ στα μακροφύκη περιλαμβάνονται ποικίλα είδη χλωροφυκών (όπως *Enteromorpha*) και φαιοφυκών (όπως *Ectocarpus*).



Εικόνα 6. Χρονική εξέλιξη της βιοεπίστρωσης μεταλλικής επιφάνειας

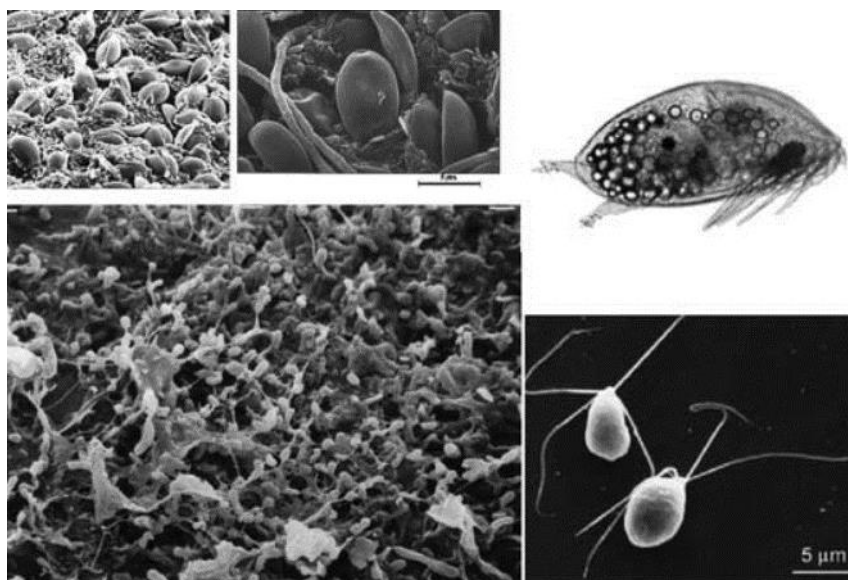


Εικόνα 7. Μηχανισμός βιορύπανσης - ανάπτυξη μικροοργανισμών

Ο βαθμός της βιορύπανσης στα πλοία και τις πλωτές θαλάσσιες κατασκευές σχετίζεται με πολλούς παράγοντες, όπως από το χρόνο ακινησίας του πλοίου στο λιμάνι αλλά και την ταχύτητά του όταν αυτό κινείται μέσα στη θάλασσα. Επίσης, η φύση και τα χαρακτηριστικά των θαλασσιών υδάτων, που εξαρτώνται κυρίως από γεωγραφικές

αλλά και άλλες παραμέτρους, αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες της έκτασης του φαινομένου.

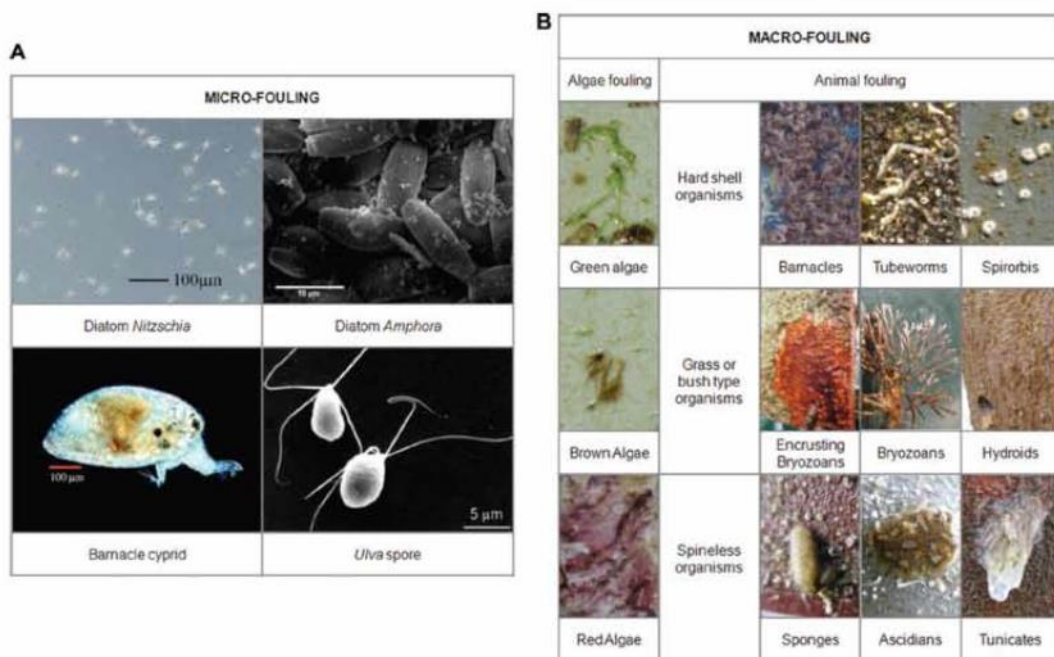
Ωστόσο, ενώ το φαινόμενο της βιορύπανσης μελετάται εντατικά δεν έχει μέχρι σήμερα διευκρινιστεί πλήρως, καθώς εξελίσσεται με δυναμικό τρόπο, και έτσι συνεχίζει να αποτελεί αντικείμενο μελέτης και έρευνας. Όπως ήδη αναφέρθηκε, περισσότεροι από 4000 μικροοργανισμοί υπολογίζονται να εμπλέκονται στο φαινόμενο αυτό και είναι κατανοητό ότι είναι δύσκολο να μελετηθεί ξεχωριστά ο καθένας από αυτούς και οι συνέπειές του (Εικόνες 8, 9, 10). Το φαινόμενο περιπλέκεται ακόμα περισσότερο, καθώς το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής εντείνεται, όπως θα εξηγηθεί στη συνέχεια.



Εικόνα 8. *Microfoulers*: διάτομα - επάνω αριστερά, βακτήρια - κάτω αριστερά και *Ulna zoospores* - κάτω δεξιά



Εικόνα 9. Macrofoulers (Yebra, 2009)



Εικόνα 10. Microfouling (A), Macrofouling (B) (Yebra, 2004)

Τα κυριότερα είδη που αναπτύσσονται και προκαλούν την βιορύπανση στα ύφαλα των πλοίων (Sapozhnikova, 2007, Eguchi, 2010):

A. Όστρακα και οστρακοειδή, όπως στρείδια και μύδια απελευθερώνουν μεγάλο αριθμό νεαρών ατόμων ή κάμπιες στο νερό, που κινούνται μέσα σε αυτό και για να αναπτυχθούν, προσκολλώνται σε ακίνητα αντικείμενα, όπως τα ύφαλα των πλοίων και οι βάρκες.

B. Θαλάσσια «ζιζάνια» προσκολλώνται επίσης σε στατικά αντικείμενα μέσα στη θάλασσα, τα περισσότερα από τα οποία μειώνονται όταν το πλοία κινούνται με μεγάλες ταχύτητες, ενώ ορισμένα παραμένουν και σε αυτές τις συνθήκες.

Γ. Το κολλώδες υγρό, που προέρχεται από μονοκύτταρα φύκη, αποτελεί θρεπτικό μέσον για την επιβίωση και την ανάπτυξη των διαφόρων ειδών, παραμένει προσκολλημένο στα ύφαλα των πλοίων ακόμα κι όταν το πλοίο βρίσκεται σε κίνηση. Ανάλογα με την σύσταση και τη θερμοκρασία των υδάτων, ο τύπος και το είδος της επικάλυψης που δημιουργεί το υγρό αυτό, ποικίλουν.



A

B

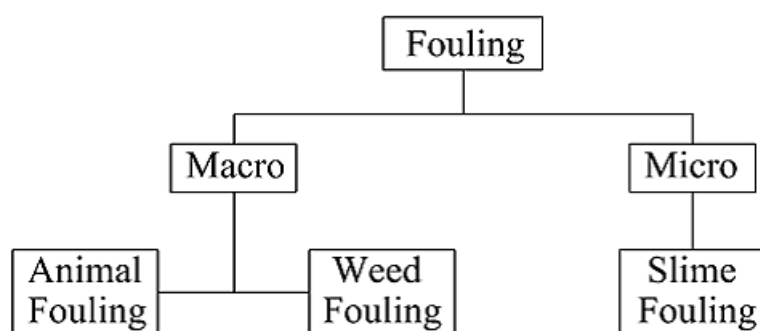
Εικόνα 11. Δίχτυα ιχθυοκαλλιέργειας με βιοεπίστρωση (A). Η ανάπτυξη μυδιών σε δίχτυα καλλιέργειας ψαριών εμποδίζει τη ροή νερού (B)(Braithwaite, 2004)

Πιο συγκεκριμένα, στη βιβλιογραφία αναφέρονται περισσότερα από 1700 διαφορετικά είδη, που μπορούν να εγκατασταθούν σε επιφάνειες βυθισμένες στο θαλασσινό νερό (Εικόνα 11, 12, 13) και ιδιαίτερα στα ύφαλα πλοίων (Πίνακας 1).

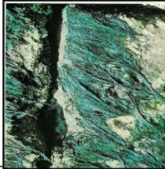



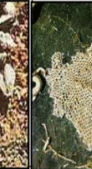













Πίνακας 1. Θαλάσσιοι οργανισμοί που έχουν αναφερθεί σε πλοία και θαλάσσιες κατασκευές (Omae, 2003)

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ	ΠΛΗΘΟΣ ΕΙΔΩΝ
ΒΑΚΤΗΡΙΑ	37
ΜΥΚΗΤΕΣ	14
ΔΙΑΤΟΜΑ	111
ΦΥΚΗ	452
ΠΡΩΤΟΖΩΑ	99
ΣΠΟΓΓΟΙ	33
ΚΝΙΔΟΖΩΑ	286
ΔΑΚΤΥΛΙΟΣΚΩΛΗΚΕΣ	108
ΚΤΕΝΟΦΟΡΑ	139
ΑΡΘΡΟΠΟΔΑ	292
ΕΧΙΝΟΔΕΡΜΑ	19
ΑΘΡΟΙΣΜΑ	1746

Πηγή: Omae, 2003



Εικόνα 12. Ταξινόμηση θαλάσσιων ρυπαντών (Demirel, 2013)

Groups	Algae (plants)	Invertebrates (animals)							
Subgroups	(a) green, (b) brown and (c) red	Hard shell organisms				Grass type organisms	Small bush organisms	Spineless organisms	
Designation	(a) <i>Enteromorpha</i> , <i>Ulva</i> and <i>Cladophora</i> , (b) (<i>Ectocarpus</i> and <i>Fucus</i> , and (c) (<i>Ceramium</i>)	<i>Balanus</i>	<i>Barnacles</i>	<i>Molluscs</i>	<i>Fouling bryozoans</i>	<i>Hydroids or bryozoans</i>	<i>Hydroids or bryozoans</i>	<i>Ascidians</i>	<i>Sponges and sea anemones</i>
Example of typical aspect									
Designation	<i>Green algae</i>	<i>Balanus</i>	<i>Calcareous polychaetes</i>	<i>Molluscs</i>	<i>Fouling bryozoans</i>	<i>Bryozoans</i>	<i>Ascidians</i>		
Example of typical aspect									
Short description	Only plants that become attached to immersed surface: a) close to surface; b) at mid depth; and c) at depth	Attached trunco-conical or cylindrical crustaceans	Barnacles are Balanus that are fixed to surfaces via a stem	Bivalves containing a spineless animal in their interior	Calcareous incrustations that multiply from a central individual	Organisms that cover surfaces with an open grass or fur	Like bushes of several centimetres and with branches	Constituted by a spineless bag with two tubular openings or starry plates	Spineless and spongy aspect (sponges) and sea anemones

Εικόνα 13. Είδη θαλάσσιων οργανισμών (Almeida, 2007)

Ορισμένα από τα προαναφερθέντα είδη, περίπου 59 θεωρούνται υπεύθυνα για τα περισσότερα προβλήματα βιορύπανσης και την μεγαλύτερη αύξηση της κατανάλωσης καυσίμων στα πλοία. Μεταξύ αυτών αναφέρονται διάφορα είδη, όπως πεταλίδες, εχινόδερμα, βρυόζωα, γιγαντιαίοι πολύχαιτοι (*Riftia pachyptila*), μαλάκια, σφουγγάρια, φύκια, καθώς επίσης και κνιδόζωα (cnidarians). Ανάλογα με τις επιπτώσεις που προκαλούν, προκύπτουν τέσσερις προσεγγίσεις που αφορούν οικολογικά χαρακτηριστικά, που μελετώνται:

- ✓ ταχεία ανάπτυξη και αυξημένοι ρυθμοί αναπαραγωγής
- ✓ παρεμπόδιση της ανάπτυξης ρύπων και αντιρρυπαντικά μέσα
- ✓ μορφολογία του σχήματος ή του μεγέθους των ρύπων, που προκαλούν αντίσταση τριβής
- ✓ ποσότητα βιομάζας ή εγκατάσταση.

Παραδείγματα χαρακτηριστικών ειδών, που ευθύνονται για τη βιοσυσσώρευση σε ύφαλα πλοίων και άλλες υποθαλάσσιες κατασκευές (Εικόνες 14-19):

- ✓ Το ασιατικό πράσινο μύδι *Perna viridis* μεταφέρθηκε στην Καραϊβική, το Ν. Ατλαντικό και το Ν. Ειρηνικό Ωκεανό, από τον Περσικό κόλπο.



Εικόνα 14. *Perna viridis*

- ✓ Το στρείδι *Amphibalanus improvises*, μεταφέρθηκε στο ΝΔ. Ατλαντικό, την Καραϊβική Θάλασσα, τον Ατλαντικό, τη Βαλτική, τη Μαύρη Θάλασσα, την Κασπία Θάλασσα, το ΒΔ. Ειρηνικό και την Αν. Ασία, από τον ΒΑ. και ΒΔ. Ατλαντικό Ωκεανό.



Εικόνα 15. *Amphibalanus improvises*

- ✓ Ο Ευρωπαϊκός πολύχαιτος *Sabella spallanzanii*, μεταφέρθηκε στο ΝΔ. Ατλαντικό, τη Ν. Αυστραλία, τη Νέα Ζηλανδία και τον ΒΔ. Ειρηνικό Ωκεανό,

από τον ΒΑ. Ατλαντικό Ωκεανό και τη Μεσόγειο θάλασσα, όπου υπήρχε αρχικά.

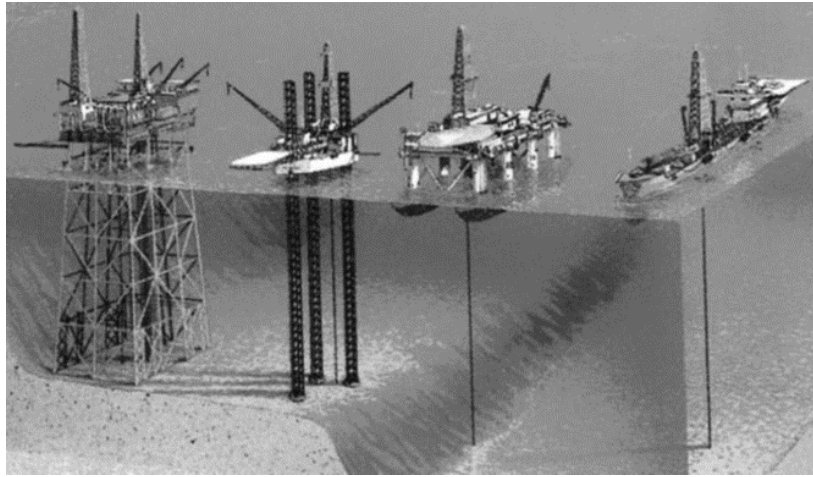


Εικόνα 16. Sabella spallanzanii

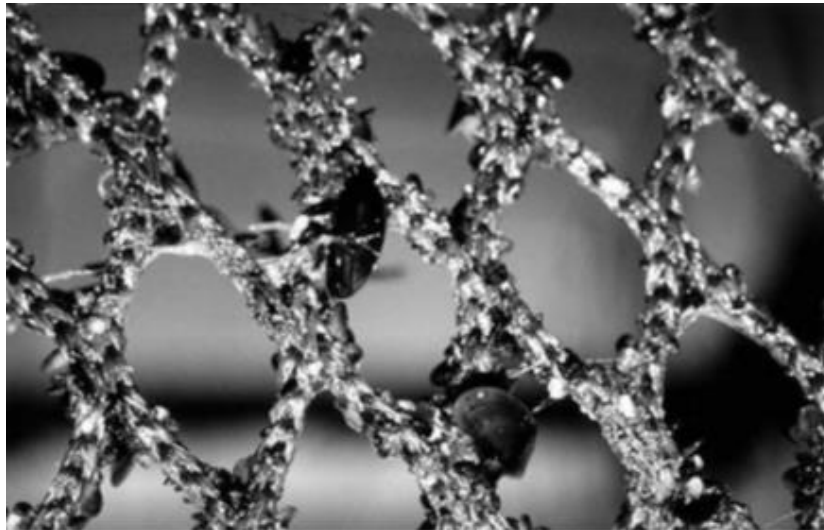
- ✓ Τα φύκια *Undaria pinnatifida* βρέθηκαν στη Μεσόγειο, τον ΒΑ. και ΝΔ. Ατλαντικό, τον ΒΑ. Ειρηνικό Ωκεανό, τη ΝΑ. Αυστραλία, και τη Νέα Ζηλανδία, ενώ αρχικά υπήρχαν μόνο στον ΒΔ. Ειρηνικό Ωκεανό.



Εικόνα 17. Undaria pinnatifida



Εικόνα 18. Παραδείγματα κατασκευών που λειτουργούν ως επιφάνειες υπεράκτιων βιοσυσσωρευτών



*Εικόνα 19. Οικισμός μπλε μυδιού (*Mytilus edulis*) σε πλέγμα σολωμού στη Νορβηγία (Yebara, 2009)*

Μεταξύ ιθαγενών και μη ιθαγενών ειδών υπάρχουν διακριτές διαφορές όσον αφορά τα χαρακτηριστικά τους. Μάλιστα, όταν κάποια είδη εισέλθουν σε ένα καινούργιο περιβάλλον μέσω της μεταφοράς τους πάνω στα ύφαλα ή μέσα στο έρμα του πλοίου, δημιουργούν μεγαλύτερα προβλήματα βιοσυσώρευσης από τα παλαιά είδη, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι για να καταφέρουν να επιβιώσουν, αναπτύσσουν ιδιαίτερες αντοχές στις νέες συνθήκες, οπότε ενδέχεται να είναι πιο επικίνδυνα από τα παλαιά - ιθαγενή είδη.

Επομένως, τα αντιρρυπαντικά μέσα πρέπει να αντιμετωπίζουν όλα τα είδη γηγενή και μη, ώστε το κόστος τους να αντισταθμίζεται από την εξοικονόμηση των καυσίμων. Σημειώνεται ότι τα αντιρρυπαντικά μέσα αποσκοπούν στον περιορισμό της εξάπλωσης των μη γηγενών ειδών (Fernandes, 2013, Fernandes, 2016, Anwar, 2011). Επίσης, η επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος έχει σκοπό την αντιμετώπιση της εξάπλωσης των μη γηγενών ειδών, ενώ δεν σχετίζεται άμεσα με το θέμα της εξοικονόμησης καυσίμων, αλλά μόνο έμμεσα, καθώς είναι δυνατόν να επιφέρει μείωση καυσίμων (άρα και κόστους), λόγω της βιοσυσσώρευσης, στο μέλλον.

1.3. Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΥΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΦΑΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΠΛΟΙΩΝ

Κατά την κίνηση ενός σώματος μέσα σε ένα ομοιογενές ρευστό π.χ. νερό ή αέρα, αναπτύσσονται αντιστάσεις στην κίνησή του. Στην περίπτωση των πλοίων, οι βασικές συνιστώσες της αντίστασης στην κίνησή τους είναι η τριβή των τοιχωμάτων του πλοίου με το νερό, η αντίσταση λόγω των κυματισμών, καθώς και αυτή που προκαλείται από τις δίνες που δημιουργούνται κατά την κίνηση του πλοίου (Κοτρίλα, 2015).

Για παράδειγμα στην περίπτωση ενός πετρελαιοφόρου, μεγάλο ποσοστό καυσίμου χρησιμοποιείται για την υπέρβαση της αντίστασης τριβής που αναπτύσσεται. Για τα ταχύπλοα σκάφη είναι σημαντικότερη η αντίσταση κυματισμού. Ο βασικός παράγοντας πάντως, είναι η αντίσταση της τριβής, που επηρεάζεται καθοριστικά από την τραχύτητα των υφάλων των πλοίων, τα οποία είναι βυθισμένα στη θάλασσα.

Θεωρητικά, η τραχύτητα της επιφάνειας των υφάλων κατά την παράδοση ενός πλοίου είναι περίπου μόνο 75 μm ενώ αργότερα, μετά τη χρήση του, κι όταν οδηγείται στον δεξαμενισμό να έχει τραχύτητα 250 μm. Υπολογίζεται μάλιστα, ότι ακόμα και με καλή συντήρηση του πλοίου, η τραχύτητα μπορεί να αυξάνει με έναν μέσο ρυθμό γύρω στα 10-25 μm ετησίως. Σύμφωνα με αναφορές, όταν η τραχύτητα αυτή αυξάνει έστω και λίγο, τότε η αντίσταση τριβής αυξάνει επίσης, στα ταχύπλοα σκάφη στις μεγάλες ταχύτητες.

Για λόγους μεθοδολογίας, η τραχύτητα της επιφάνειας των πλοίων εξετάζεται ξεχωριστά, ως φυσική και ως βιολογική (Καρακολίδης, 2018), ενώ διακρίνεται επίσης

στη μικρο- (<1 mm) και την μακρο-τραχύτητα (>1 mm) ανάλογα με το μέγεθος αυτής (Πίνακας 2).

Πίνακας 2. Τύποι επιφανειακής τραχύτητας στα ύφαλα των πλοίων

	Φυσική τραχύτητα	Βιολογική τραχύτητα (βιορύπανση)
Μάκρο (>1 mm)	Σημεία συγκόλλησης, κυματισμός ελασμάτων, σημαντική διάβρωση ελασμάτων.	Ζωικοί οργανισμοί, όπως μύδια και πολύχαιτοι. Φυτικοί οργανισμοί, όπως μακροφύκη.
Μίκρο (<1 mm)	Κακή κατάσταση επιχρίσματος, ελάσσων διάβρωση, κατατομή επιφάνειας ατσαλιού.	Κολλώδες στρώμα (slime), μικροφύκη.

A. Η φυσική μικροτραχύτητα μπορεί να αυξηθεί λόγω μηχανικής βλάβης ή ανεπάρκειας του επιστρώματος (ξεφλούδισμα, φουσαλίδες, ρωγμές ή ακαθαρσίες κ.α). Επιπλέον μπορεί να επηρεαστεί από την ανεπαρκή ή ακατάλληλη προεργασία των υφάλων πριν τη βαφή ή από την μη ορθή εφαρμογή του υφαλοχρώματος. Για αυτό το λόγο, όταν γίνεται η συντήρηση ενός πλοίου χρειάζεται να χρησιμοποιείται υφαλόχρωμα με τις σωστές προδιαγραφές, συμπεριλαμβανομένων της προετοιμασίας της επιφάνειας, της διαδικασίας της βαφής κτλ. σύμφωνα με τις προδιαγραφές και τα τεχνικά δελτία που συνοδεύουν τα προϊόντα.

B. Η τραχύτητα εξαιτίας της βιολογικής ρύπανσης επιδρά σημαντικά στα φαινόμενα τριβής. Μελέτες σε ταχύπλοα ελαφρά σκάφη έδειξαν ότι όταν η επιφάνεια καλύπτεται από ένα ελαφρύ κολλώδες στρώμα (slime) μπορεί να προκληθεί αύξηση στην αντίσταση περίπου 7-9%, ενώ από ένα παχύτερο στρώμα η αύξηση αντιστοιχεί περίπου στο διπλάσιο ποσοστό. Όταν υπάρχουν μικρά φύκια και οστρακόδερμα παρατηρείται αύξηση της αντίστασης περίπου κατά 20-30%. Η περίπτωση αυτή αντιμετωπίζεται με την σωστή προετοιμασία των υφάλων πριν τη βαφή και την επιλογή του κατάλληλου είδους υφαλοχρώματος.

Η απουσία ή η ατελής προστασία των υφάλων των πλοίων από το φαινόμενο της βιορύπανσης μπορεί να οδηγήσει σε δραματική αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας μέχρι και 70% συγκριτικά με ένα καλά προστατευμένο πλοίο. Το θέμα αυτό μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητό, εάν ληφθεί υπόψη ότι η μεταφορά των αγαθών πραγματοποιείται σήμερα σχεδόν αποκλειστικά (περίπου 90%) μέσα από τη θάλασσα σε παγκόσμια κλίμακα σύμφωνα με στοιχεία του Διεθνή Οργανισμού Ναυτιλίας (IMO). Επομένως, μια αποδοτική αντιρρυπαντική επικάλυψη μπορεί να εξασφαλίσει

μεγάλη εξοικονόμηση καυσίμων και πόρων χωρίς να ληφθούν υπόψη τα επιπλέον (έμμεσα) κόστη που σχετίζονται με καθυστερήσεις στις μεταφορές και παραδόσεις, στις επισκευές και τη συντήρηση των πλοίων στα ναυπηγεία, όπως φαίνεται από τους παρακάτω ενδεικτικούς πίνακες (Πίνακες 3 και 4).

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται συνοπτικά το κόστος και άλλες παράμετροι που αφορούν τη χρήση των υφαλοχρωμάτων.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα της εφαρμογής υφαλοχρωμάτων στα πλοία

Εξοικονόμηση	Με ένα επίχρισμα καλής ποιότητας που εφαρμόζεται παράλληλα με κατάλληλο πρόγραμμα καθαρισμού/συντήρησης υφάλων μπορεί να εξοικονομηθεί 3-4% καύσιμο. Επαναβαφή μιας τραχιάς επιφάνειας εξοικονομεί 10-12% στο κόστος καυσίμου.
Τύπος πλοίου	Όλα τα πλοία.
Νέο/Υπάρχον	Όλα τα πλοία.
Κόστος	Πλήρης καθαρισμός με ψηγματοβολή, εφαρμογή αντιδιαβρωτικού στρώματος ασταριού και καλής ποιότητας υφαλοχρώματος: 10 \$/m ² ή περίπου 300.000 \$ για ένα τυπικό VLCC.

Στο διάστημα που μεσολαβεί ανάμεσα στους δεξαμενισμούς είναι δυνατόν να πραγματοποιείται καθαρισμός στα ύφαλα του πλοίου για την απομάκρυνση των πιθανών ακαθαρσιών με υποθαλάσσιες μεθόδους. Όταν ο καθαρισμός γίνει με σωστό τρόπο, τότε απομακρύνει μόνο τα ίχνη της βιορύπανσης χωρίς να επηρεάζει δυσμενώς το υφαλόχρωμα.

Δίνονται στη συνέχεια κάποια ενδεικτικά στοιχεία για το κόστος και ορισμένες άλλες παραμέτρους των τύπων καθαρισμού των υφάλων (Πίνακας 4).

Πίνακας 4. Ενδεικτικά στοιχεία που αφορούν τον καθαρισμό των υφάλων πλοίων.

Εξοικονόμηση	Καθαρισμός ελαφριού κολλώδους στρώματος μπορεί να οδηγήσει σε 7-9% μείωση στην κατανάλωση καυσίμου. Καθαρισμός βαρέως κολλώδους στρώματος μπορεί να οδηγήσει σε 15-18% μείωση στην κατανάλωση καυσίμου. Ο καθαρισμός μακρο-βιορύπανσης εξοικονομεί 20-30% καυσίμου.
Τύπος πλοίου	Όλα τα πλοία.
Νέο/Υπάρχον	Σε υπηρεσία.
Κόστος	Κόστος καθαρισμού υφάλων από δύτες ή ρομποτικά περίπου 1,5-2,5 \$/m ² ή περίπου 50.000 \$ για ένα VLCC, αν καθαριστεί όλη η επιφάνεια. Το χαμηλότερο κόστος στην Απω Ανατολή, το υψηλότερο στην Ευρώπη και την Αμερική.

Η βιορύπανση μπορεί να έχει επίσης σημαντικές επιπτώσεις και στην λειτουργία της προπέλας του πλοίου, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι όταν αυξάνεται η τραχύτητα αυτής, τότε μπορεί να υπάρξει μείωση στην απόδοσή της. Για παράδειγμα, αναφέρεται ότι όταν η τραχύτητα της προπέλας αυξάνει, τότε μπορεί να προκληθεί μέχρι και 6% αύξηση στην κατανάλωση καυσίμων. Είναι βεβαίως γνωστό ότι συνήθως στις προπέλες των πλοίων δεν εφαρμόζεται συνήθως κάποια βαφή, αλλά η προστασία τους εξασφαλίζεται από τα υλικά κατασκευής τους, όπως για παράδειγμα τα υλικά από χαλκό (τυπικά 70%), καθώς είναι γνωστό ότι ο χαλκός είναι τοξικός για πολλούς θαλάσσιους οργανισμούς, αλλά από μόνος του δεν είναι ικανός να προστατεύσει από τη μικρο-βιορύπανση (Brooks, 2009, Pérez, 2009). Κατά συνέπεια, μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα και ανάλογα με άλλους λειτουργικούς παράγοντες, όπως η ταχύτητα πλοίου, οι περιοχές και ο βαθμός δραστηριότητας μπορεί να προκληθεί βιορύπανση στην προπέλα, που απαιτεί καθαρισμό, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά του καθαρισμού της προπέλας του πλοίου

Εξοικονόμηση	Καθαρισμός της προπέλας μπορεί να οδηγήσει σε 6% μείωση στην κατανάλωση καυσίμου.
Τύπος πλοίου	Όλα τα πλοία.
Νέο/Υπάρχον	Σε υπηρεσία.
Κόστος	Δύτες μπορούν να καθαρίσουν την προπέλα μέσα σε 3-4 ώρες, με κόστος 3.000 \$ στην Άπω Ανατολή και διπλάσιο στην Ευρώπη.

Συμπερασματικά, από όλα τα παραπάνω φαίνεται ότι το επιπλέον κόστος, που προκύπτει στην κατανάλωση καυσίμου όταν παρατηρείται αύξηση στην τριβή λόγω της βιοσυσσώρευσης, μπορεί να είναι πιο σημαντικό ως προς το κόστος που προκύπτει από τον τακτικό καθαρισμό των υφάλων και της προπέλας και της συντήρησης ή της ορθής εφαρμογής του υφαλοχρώματος (ABS, 2013, Schultz, 2011).

Επομένως, με την αντιμετώπιση θεμάτων που επιφέρουν μείωση της τριβής του πλοίου, μπορούν να εξασφαλιστεί μεγάλο όφελος από την εξοικονόμηση καυσίμων. Εάν ένα πλοίο πετύχει τον περιορισμό της βιορύπανσης και κατά συνέπεια την μείωση περίπου 9% στην κατανάλωση καυσίμου, τότε μπορεί να μειώσει ένα μεγάλο κόστος της τάξης πολλών εκατοντάδων χιλιάδων \$ ετησίως. Επιπλέον, μπορούν να μειωθούν τόσο οι εκπομπές επικίνδυνων ατμοσφαιρικών ρύπων, αλλά και να περιοριστούν προβλήματα που σχετίζονται με τη μεταφορά βιοεισβολέων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Θαλάσσιο περιβάλλον

Για την αποτελεσματική αντιμετώπιση του προβλήματος της βιορύπανσης είναι απαραίτητο να μελετηθούν τόσο οι συνθήκες που επικρατούν συνήθως στο θαλάσσιο περιβάλλον, όσο και τα νέα στοιχεία, που προκύπτουν λόγω της κλιματικής αλλαγής.

Όπως γίνεται κατανοητό, είναι πολλοί και διαφορετικοί οι παράγοντες του περιβάλλοντος της θάλασσας που μπορούν να επιφέρουν μεταβολές στη δράση και την αποτελεσματικότητα των υφαλοχρωμάτων. Αναφέρεται ότι πολλές χημικές διεργασίες επηρεάζονται σημαντικά από τις συνθήκες που επικρατούν στο θαλάσσιο περιβάλλον (Kiil, 2002). Τα υφαλοχρώματα που λειτουργούν με βάση την απελευθέρωση βιοκτόνων, τα περιέχουν συνήθως ενσωματωμένα ή συνδεδεμένα σε μια μήτρα οργανικής φύσης. Για να δράσει το βιοκτόνο, θα πρέπει το θαλασσινό νερό να εισχωρήσει στο υφαλόχρωμα, ώστε το βιοκτόνο να διαλυθεί και στη συνέχεια να διαχυθεί αποτελεσματικά. Για να παρεμποδιστεί η απότομη μείωση της ποσότητας του βιοκτόνου που ελευθερώνεται, η οργανική μήτρα σχεδιάζεται έτσι, ώστε να αντιδρά αργά με το θαλασσινό νερό. Ωστόσο, καθώς η βιορύπανση και οι ιδιαίτερες απαιτήσεις από τα υφαλοχρώματα επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, οι έρευνες σχετικά με την ανάπτυξη νέων αντιρρυπαντικών τεχνολογιών συνεχίζονται κάτω από διαρκώς εξελισσόμενες συνθήκες (Yebrá, 2004).

Αλατότητα

Η υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι είναι η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα του θαλάσσιου νερού, που από τη φύση του αποτελεί ένα σύνθετο διάλυμα πολλών και διαφορετικών συστατικών. Η περιεκτικότητα των νερών σε αλάτι είναι σχετικά σταθερή και συνήθως βρίσκεται εντός των ορίων 3.3-3.8% κ.β. στις ανοικτές θάλασσες, στα ποτάμια γλυκού νερού και σε περιοχές με υψηλά επίπεδα εξάτμισης. Οι τιμές αυτές κυμαίνονται γύρω στο 3,46 έως 3,48% κ.β. στο θαλάσσιο νερό, ενώ η τιμή 3,5% κ.β. θεωρείται ότι ισχύει σε παγκόσμια κλίμακα (Carurro, 1970).

Θερμοκρασία

Όσον αφορά τη θερμοκρασία των επιφανειακών υδάτων στους ωκεανούς παρατηρήθηκε ότι διαφοροποιείται ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος και παίρνει τιμές μεταξύ των ορίων -2°C έως 28°C στους πόλους και στον Ισημερινό, αντίστοιχα

(Pickard, 1982). Ωστόσο, τοπικά είναι δυνατόν να αυξηθεί έως και τους 35°C (Chandler, 1985). Πάντως, η θερμοκρασία του νερού δεν επηρεάζεται από τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες, όσο αυτή της ξηράς. Έτσι συγκεκριμένα, στις εύκρατες περιοχές, η διακύμανση της θερμοκρασίας μπορεί να είναι περίπου 10°C και μέχρι 18°C στις ηπειρωτικές περιοχές ή περίπου 2°C σε περιοχές του Ισημερινού ή στους πόλους (Carullo, 1970). Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας στις ανοικτές θάλασσες κατά την διάρκεια της ημέρας δεν ξεπερνούν συνήθως τους 0,4°C. Ωστόσο, τα επιφανειακά ύδατα εμφανίζουν μεγαλύτερο εύρος μεταβολών στη θερμοκρασία εντός του έτους λόγω των διακυμάνσεων στα επίπεδα απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, εξαιτίας της εξάτμισης των υδάτων από τους ωκεανούς, των διακυμάνσεων στα επίπεδα βροχοπτώσεων και γενικότερα των ανταλλαγών της θερμότητας των θαλασσιών υδάτων με την ατμόσφαιρα.

pH

Το θαλάσσιο νερό χαρακτηρίζεται ως αλκαλικό. Αντίστοιχα, το pH των νερών στον ωκεανό, όπου επιτυγχάνεται ισορροπία με το CO₂ της ατμόσφαιρας, κυμαίνεται εντός των ορίων 8,0 - 8,3 και γενικά θεωρείται ότι εμφανίζει σταθερότητα στην ανοικτή θάλασσα (Chandler, 1985). Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη του διοξειδίου του άνθρακα, και των ανθρακικών ιόντων, όπως των ιόντων HCO₃⁻, και CO₃²⁻ τα οποία ρυθμίζουν το pH του θαλασσινού νερού σε σταθερές τιμές. Όπου υπάρχει αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα, ενδέχεται να δημιουργούνται κάποιες μικρές μεταβολές είτε εξαιτίας της έκλυσης υδρόθειου (που οδηγεί σε χαμηλότερο pH) είτε λόγω της μείωσης του CO₂ επειδή δεσμεύεται από τα φύκια (οπότε συμβαίνει αύξηση του pH). Γενικά, οι μεταβολές στη θερμοκρασία ενδέχεται να οδηγήσουν σε μεταβολές στην τιμή του pH, και συγκεκριμένα αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του pH, εκτός εάν υπάρχει μεγάλη δέσμευση CO₂, που μπορεί να προκαλέσει το αντίθετο αποτέλεσμα. Επίσης, ενδέχεται να παρατηρηθούν διαφοροποιήσεις στις τιμές του pH, εάν συμβεί τοπική διάλυση ορισμένων συστατικών του αντιρρυπαντικού υφαλοχρώματος.

Άλλα συστατικά στοιχεία του θαλασσινού νερού

Τα αέρια που βρίσκονται διαλυμένα στο θαλασσινό νερό ενδέχεται να προκαλέσουν προβλήματα όχι μόνο στα επίπεδα της διάβρωσης αλλά και της εμφάνισης βιολογικής ρύπανσης σε αυτό (Chandler, 1985). Κατά κανόνα, αναφέρεται ότι τα νερά στην επιφάνεια θεωρούνται κορεσμένα σε O₂, N₂ και CO₂, ενώ η αναπνοή και η

φωτοσύνθεση, που αποτελούν βιολογικές διεργασίες, ενδέχεται να τροποποιήσουν τις συγκεντρώσεις των αερίων αυτών. Συνήθως, τα ποσοστά του οξυγόνου είναι μέσα στα όρια 0 - 0,8% κ.ο. και σπανιότερα έξω από τα όρια 0,1-0,6% κ.ο. (Pickard, 1982). Εξετάζοντας την δράση των αντιρρυπαντικών, αναφέρεται ότι η παρουσία οξυγόνου στα υφαλοχρώματα, είναι δυνατόν να προκαλέσει οξείδωση του χαλκού (I), και επιπλέον άλλες ανεπιθύμητες αντιδράσεις σε συνδυασμό με βιολογικές διεργασίες (Caprari, 1986).

1.4. ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ

- Όπως δείχνουν οι σύγχρονες έρευνες, μεταβολές στη στάθμη της θάλασσας μπορεί να οδηγήσουν σε ποικίλα δυσμενή αποτελέσματα, ιδιαίτερα στις παράκτιες περιοχές. Οι χώρες του τρίτου κόσμου αναμένεται να πληγούν περισσότερο, καθώς το οικονομικό κόστος κατασκευής των απαιτούμενων έργων υποδομής και αυτών για την αντιμετώπιση των φαινομένων είναι πολύ μεγάλο. Επίσης, τεράστιο πρόβλημα θα έχουν οι πυκνοκατοικημένες πόλεις που είναι κτισμένες σε παραθαλάσσιες περιοχές, καθώς η μετακίνηση μεγάλου αριθμού κατοίκων είναι πολύ δύσκολη, ενώ υπολογίζεται ότι το πρόβλημα αφορά το 50% περίπου του παγκόσμιου πληθυσμού. Αντίστοιχα προβλήματα αναμένεται να προκύψουν στον τομέα της ναυσιπλοΐας λόγω των σκοπέλων και των βραχονησίδων που ενδέχεται να υπερκαλυφθούν από τα νερά, όπως επίσης, και στα νησιά που προς το παρόν χρησιμοποιούνται ως θέρετρα, επιστημονικά κέντρα, κτλ. (Nicholls, 2011)
- Η ένταση του φαινομένου των τυφώνων συσχετίζεται άμεσα με την τροπική θερμοκρασία της επιφάνειας της θάλασσας, ενώ αναμένεται οι επιπτώσεις αυτές να οξυνθούν στο μέλλον (Emanuel, 2005). Άλλοι ερευνητές μελέτησαν τις μεταβολές στη συχνότητα εμφάνισης των κυκλώνων, και έδειξαν ότι στο χρονικό διάστημα των τελευταίων δεκαετιών μειώθηκαν σε όλες τις λεκάνες ενώ στο Βόρειο Ατλαντικό αυξήθηκαν σημαντικά (Webster, 2005). Η παγκόσμια υπερθέρμανση του πλανήτη είναι πολύ πιθανόν να επιτείνει ανάλογα φαινόμενα και να επιφέρει δυσμενείς επιπτώσεις στη ναυτιλία.

- Δημιουργία νέων θαλάσσιων οδών λόγω της υπερθέρμανσης του πλανήτη και των ωκεανών, με αποτέλεσμα την σταδιακή μετατροπή του Βόρειου Αρκτικού Ωκεανού σε πλεύσιμη και ανοικτή θάλασσα, καθώς ο πάγος γίνεται πιο λεπτός και αναμένεται να διευκολύνει το πέρασμα των πλοίων (Borgerson, 2008). Τις τελευταίες δεκαετίες, η μέση θερμοκρασία κατά τους χειμερινούς μήνες αυξήθηκε κατά 2°C στη Βόρεια Αμερική. Κατά συνέπεια, το φαινόμενο είναι πιο έντονο στον Αρκτική, με αποτέλεσμα το φαινόμενο της υποχώρησης των πάγων και της υπερθέρμανσης να επιταχύνεται. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα να υπάρξουν σημαντικές αλλαγές στις μεταφορές σε παγκόσμια κλίμακα, ενώ αναμένεται να αναζητηθούν και νέες πηγές ενέργειας στην Αρκτική. Επομένως, μεγάλες αλλαγές αναμένονται στο χώρο των θαλάσσιων μεταφορών και διαδρομών. Ήδη στο δυτικό ημισφαίριο, στις βόρειες ακτές του Καναδά ανοίγεται το Βορειοδυτικό Πέρασμα, που θα συνδέει Ατλαντικό και Ειρηνικό ωκεανό, και αντίστοιχα Ευρώπη και Ασία. Αντίστοιχα, η Βόρεια Διαδρομή θα μειώσει τις αποστάσεις μεταξύ Ευρώπης και Άπω Ανατολής. Αναμένεται επίσης, η αύξηση της κινητικότητας να φέρει αλλαγές στην ανάπτυξη των περιοχών αυτών αλλά και αύξηση της αντιπαλότητας μεταξύ αυτών που διεκδικούν την εκμετάλλευσή τους (Borgerson, 2008).
- Οι μεταβολές στη θερμοκρασία του πλανήτη είναι πιο έντονες στην περιοχή των πάγων, οι οποίοι μειώνονται κι οδηγούν σε μείωση της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, οπότε συμβάλλουν στην περαιτέρω θέρμανση της γης και των θαλασσών. Ταυτόχρονα, αναμένεται αυτό το φαινόμενο να συμβάλει στη μείωση του CO₂, καθώς συμβαίνει απορρόφησή του από τις υδάτινες μάζες. Τέλος, οι αλλαγές στους ωκεανούς επιφέρουν με τη σειρά τους μεταβολές στη δημιουργία των ρευμάτων που ήδη υπάρχουν ή νέων (Cazenave, 2004, Dawson, 2008).
- Αλλαγές επίσης, αναμένονται στην *ανάπτυξη των μικροοργανισμών* στις θάλασσες λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, φαινόμενο που θα επηρεάσει επίσης τη ναυτιλία. Η αύξηση της θερμοκρασίας των θαλασσών ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών, και μεταξύ αυτών, ρυπογόνων για τα ύφαλα των πλοίων. Επίσης, αναμένεται αύξηση των ειδών που μεταναστεύουν και τελικά επιβιώνουν στις νέες περιοχές λόγω της κλιματικής αλλαγής.
- Ανάμεσα στα παραπάνω είδη, ξεχωρίζουν οι φυτοπλαγκτονικοί οργανισμοί, που είναι βασικοί για το θαλάσσιο οικοσύστημα εφόσον με την βοήθεια της

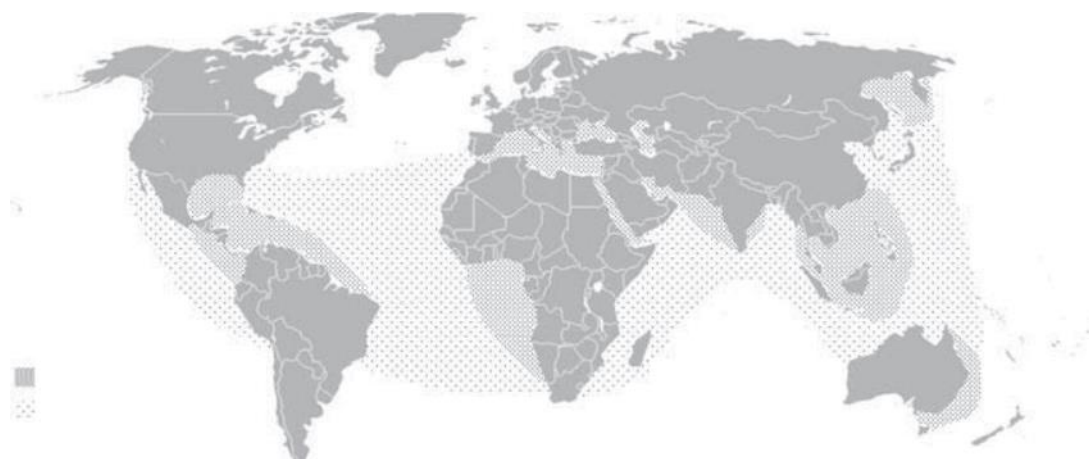
φωτοσύνθεσης, απορροφά κυρίως νιτρικά και φωσφορικά άλατα (δηλαδή ανόργανα άλατα), CO₂ και ηλιακή ακτινοβολία και παράγει από αυτά οργανική ύλη (δηλαδή τροφή για τους οργανισμούς των επόμενων τροφικών επιπέδων). Ωστόσο, όταν υπάρχει πληθώρα υλικού ή σε κατάσταση υψηλών θερμοκρασιών παρατηρείται έκρηξη δηλαδή απότομη αύξηση στη συγκέντρωση του φυτοπλαγκτικού πληθυσμού στις θάλασσες, με αποτέλεσμα την αντίστοιχη ραγδαία αύξηση της παραγωγής δευτερογενών μεταβολιτών (τοξίνες) που μπορούν να δηλητηριάσουν διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται επίσης τα τελευταία χρόνια και στις ελληνικές θάλασσες (φυτοπλαγκτόν, μέδουσες, κτλ), αλλά και άλλων υδρόβιων οργανισμών και ιχθύων. Πολλά από αυτά τα είδη ανταγωνίζονται πολλές φορές τα «ενδημικά είδη», ενώ παρατηρείται να εμφανίζονται και να εξαπλώνονται νέα είδη, όπως αναφέρεται στη σύγχρονη βιβλιογραφία (Stafford, 2007, Gomez, 2001, Bianchi, 2000, Occhipinti -Ambrogi, 2007).

Το γεγονός ότι μέσω των πλοίων συμβαίνει εισαγωγή μη γηγενών ειδών σε νέα περιβάλλοντα δημιουργεί μια νέα και πραγματικότητα, που εγκυμονεί πολλαπλούς κινδύνους για το θαλάσσιο περιβάλλον και τη βιοποικιλότητα στον πλανήτη (Εικόνα 20). Ποικίλα θαλάσσια είδη μπορούν να μεταφερθούν μέσω του θαλάσσιου έρματος ή εξαιτίας της προσκόλλησής τους στα ύφαλα των πλοίων, γεγονός που όπως φαίνεται οδηγεί στη δημιουργία ενός πρωτόγνωρου φαινομένου, όπου νέα αναπαραγωγικά είδη αναπτύσσονται στο περιβάλλον υποδοχής, μεταβάλλοντας τις ισορροπίες και τα οικοσυστήματα της περιοχής (IMO).

Το φαινόμενο αυτό έχει γίνει ιδιαίτερα έντονο τις τελευταίες δεκαετίες, εξαιτίας της αύξησης του εμπορίου μέσω της θάλασσας, ενώ ενδέχεται να αυξηθεί ακόμα περισσότερο στο μέλλον. Όπως γίνεται φανερό, οι συνέπειες για πολλά μέρη του κόσμου αναμένεται να είναι δυσμενείς, εάν δεν εφαρμοστούν κατάλληλα μέτρα αντιμετώπισης των «βιοεισβολέων», που συνεχίζουν να αυξάνονται με ραγδαίο ρυθμό και μάλιστα σε νέες περιοχές (IMO, 2008).

Το φαινόμενο θεωρείται πολύ μεγάλη απειλή για την περιβαλλοντική ισορροπία και την περαιτέρω ανάπτυξη του πλανήτη, καθώς μπορούν να δημιουργηθούν μεγάλες ανατροπές στη βιοποικιλότητα και να προκληθούν μεγάλες καταστροφές στον φυσικό κόσμο. Συνεπώς, μπορούν να προκαλούνται επιπτώσεις στην υγεία (άμεσες και

έμμεσες), ενώ οι επιπτώσεις στο περιβάλλον κινδυνεύουν να γίνουν μη αναστρέψιμες. Με την σειρά τους, παρατηρούνται οικονομικές επιπτώσεις σε τομείς της οικονομίας, που βασίζονται στον παράκτιο και θαλάσσιο πλούτο (βλέπε τουρισμός, αλιεία – υδατοκαλλιέργειες, υποδομές, κτλ.) (IMO, 1999, IMO, 2005, IMO, 2008).



Εικόνα20. Παγκόσμιος χάρτης με σημειωμένες τις περιοχές με τα περισσότερα προβλήματα βιοσυσσώρευσης (Yebrá 2009)

Περίπου 990 ξενικά είδη έχουν καταγραφεί στην Ευρώπη, μεταξύ των οποίων, το *Vibrio cholerae* και η *Escherichia coli*, που είναι επιβλαβή για την υγεία του ανθρώπου (Gollasch, 2002, McCarthy, 1994, Schernewski, 2014). Το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής ενδέχεται να συντελέσει στην ανάπτυξη ξένων ειδών στα ευρωπαϊκά ύδατα και μάλιστα σε σημαντικά ποσοστά 15 - 30% (Fernandes, 2013). Τα αποτελέσματα δραστηριότητας φορέων της ναυτιλίας και άλλων συναφών τομέων, μπορεί να προκαλέσουν σημαντικές μεταβολές στην βιοποικιλότητα και στην ανάπτυξη των ειδών αυτών, οδηγώντας με τη σειρά τους σε άλλες σοβαρές μεταβολές των θαλάσσιων οικοσυστημάτων με απρόβλεπτες επιπτώσεις σε πολλά επίπεδα (κοινωνία, οικονομία, κτλ.) (Εικόνα 22) (Perrings, 2010).



Εικόνα 21. Παράδειγμα βιορύπανσης σε ύφαλα πλοίου

1.5. ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Καθώς το θέμα της μεταφοράς ξένων ειδών στις θαλάσσιες περιοχές λόγω της μετακίνησης των πλοίων άρχισε να γίνεται ολοένα και πιο έντονο, άρχισε να απασχολεί με τη σειρά του πιο σοβαρά τους επίσημους φορείς, κι έτσι ο IMO το 2006 και στη συνέχεια το MEPC ανέθεσαν την δημιουργία συγκεκριμένων κατευθυντηρίων γραμμών στην επιτροπή Bulk Liquids and Gases (BLG). Με βάση το ψήφισμα που αφορά την Επιτροπή Προστασίας του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος MEPC.207(62) ισχύει πλέον νόμος σχετικά με το θέμα της βιολογικής ρύπανσης των πλοίων με σκοπό τον περιορισμό της «εισβολής» υδρόβιων ειδών και την αντιμετώπιση σε παγκόσμια κλίματα της διαχείρισης της βιορύπανσης και με βάση τις διαβουλεύσεις ανάμεσα στα κράτη της IMO ψηφίστηκε σχετικός νόμος από την Επιτροπή MEPC (2011). Το 2012 συμπληρώθηκαν οι οδηγίες με τον κωδικό MEPC.1/Circ.792, απευθυνόμενες στους κατόχους και χειριστές σκαφών αναψυχής (μικρότερων των 24 m), καθώς και αυτά συμβάλλουν στη μεταφορά ξενων ειδών και στο πρόβλημα της βιοσυσσώρευσης είτε λόγω του αριθμού τους είτε λόγω της έντονης δραστηριότητάς τους. Το 2013 ως MEPC.1 / Circ.811 εγκρίθηκε από την Επιτροπή MEPC νέος νόμος για το ίδιο θέμα κι όπως φαίνεται η νομοθεσία εξελίσσεται κι εκσυγχρονίζεται διαρκώς σύμφωνα με τις εξελίξεις στον τομέα της Επιστήμης και της Τεχνολογίας, με σκοπό τόσο τα κράτη

μέλη όσο και οι παρατηρητές να μπορούν να έχουν την απαραίτητη ενημέρωση και τη σχετική τεχνική καθοδήγηση. Με αυτή τη μεθοδολογία, καθορίζονται και τα μέτρα που εναρμονίζονται με τις κατάλληλες κατευθυντήριες γραμμές. Σε αυτή τη βάση και ο ΙΜΟ οριοθετεί και οργανώνει τα πλαίσια ολοκληρωμένου προγράμματος τεχνικής συνεργασίας για να αντιμετωπιστούν η βιορύπανση και τα προβλήματα σχετικά με τη μεταφορά των ξένων ειδών μέσω των πλοίων σε παγκόσμια κλίμακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ

2.1 Η ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΒΙΟΥΡΥΠΑΝΣΗΣ-ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

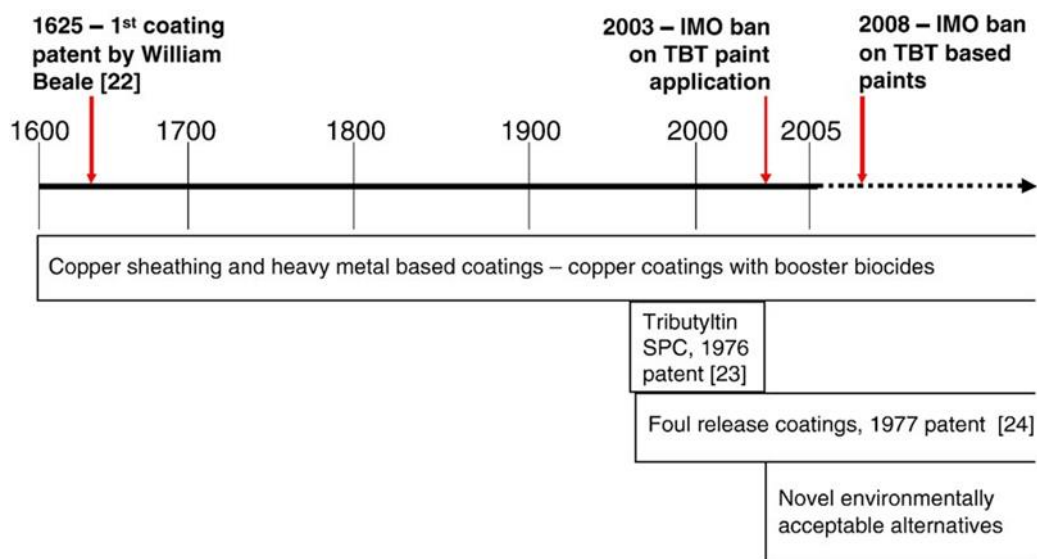
Ο άνθρωπος αντιμετώπισε το πρόβλημα της βιούρπανσης των πλοίων με την επικάλυψη (επίστρωση) των υφάλων με τη χρήση κάποιου κατάλληλου μίγματος, που περιέχει τοξικές ουσίες (βιοκτόνα). Οι ουσίες αυτές σταδιακά αποδεδμεύονται από το επίχρισμα στο νερό, που περιβάλλει τα ύφαλα του πλοίου, και δηλητηριάζουν ή αποτρέπουν την προσκόλληση των μικροοργανισμών (Yebrá, 2004, Dafforn, 2011).

Κάνοντας μια σύντομη ιστορική αναδρομή, οι πρώτες αναφορές στο πρόβλημα της βιοσυσσώρευσης στα ύφαλα των πλοίων καταγράφηκαν σε πάπυρο (5^ο αιώνας π.Χ.). Εκεί αναφέρεται για πρώτη φορά ότι χρησιμοποιήθηκαν δραστικά συστατικά, όπως για παράδειγμα το αρσενικό (As) και το θείο (S), που προστέθηκαν σε φυσική ρητίνη, που παρελήφθη από μαστιχόδεντρα της Χίου (Τσελέντης, 2008, Κοτρίλα, 2015). Κατά την αρχαιότητα επίσης, αναφέρεται ότι χρησιμοποιήθηκαν χάλκινα ελάσματα για την κάλυψη και προστασία των ξύλινων πλοίων. Μάλιστα καταγράφονται αναφορές για χρήση πίσσας και χαλκού από τους Φοίνικες, Έλληνες και Ρωμαίοι επίσης χρησιμοποίησαν κερι, πίσσα και ασφαλτο σε συνδυασμό με μόλυβδο ή καρφιά χαλκού για την προστασία από τη διάβρωση. Η χρήση της πίσσας, σε συνδυασμό με ρητίνη και ζωικό λίπος αναφέρεται αν χρησιμοποιείται μέχρι το 15^ο αιώνα. Αντίστοιχα υλικά ανακαλύφθηκαν σε σκάφη του Κολόμβου (Yebrá, 2004).

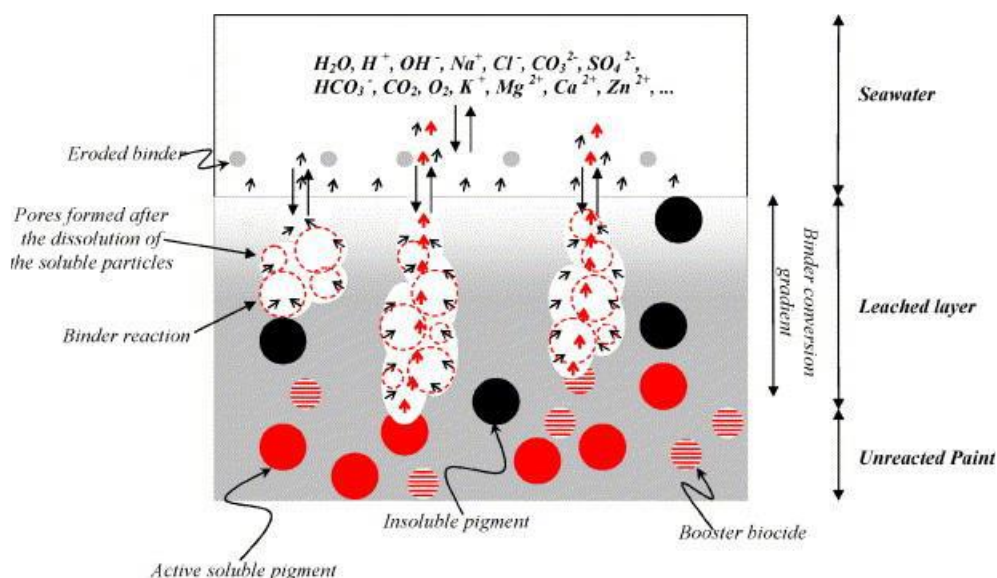
Πάντως, ο χαλκός χρησιμοποιήθηκε και σε διάφορα μίγματα που ουσιαστικά αποτέλεσαν την αρχή των υφαλοχρωμάτων, μέχρι περίπου τα μέσα του 19ου αιώνα, όπου για τον έλεγχο των ανεπιθύμητων επικαθήσεων οργανισμών, αναπτύχθηκε ένα είδος υφαλοχρωμάτων με τη διασπορά μιας τοξικής ουσίας σε κάποια ρητίνη (ή άλλον φορέα). Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν το Cu₂O, το As και το HgO, που αναμείχθηκαν με φορείς, όπως το λινέλαιο, η γομαλάκα, η πίσσα και άλλες φυσικές ρητίνες. Στα παραπάνω μίγματα γινόταν προσθήκη διαλυτών, όπως είναι το τερεβινθέλαιο (το κοινό

νέφτι που παράγεται από το ρετσίνι του πεύκου), κι αργότερα διαλυτών – παραγώγων του πετρελαίου, όπως η νάφθα και το βενζόλιο.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα που αναφέρεται ήταν η ιταλική «μουράβια», που αποτελούσε μια σύνθεση που αποτελούνταν από ρητίνη πεύκου (rosin) και κάποια ένωση του Cu, ενώ η εφαρμογή της στα ύφαλα γινόταν μετά από θέρμανση. Μόνη της ή σε συνδυασμό με άλλα προϊόντα χρησιμοποιήθηκε μέχρι και τον 20^ο αιώνα.



Εικόνα 22. Χρονικό διάγραμμα χρήσης και περιορισμών αντιρρυπαντικών μέσων



Εικόνα 23. Σχηματική αναπαράσταση της συμπεριφοράς υφαλοχρώματος με βιοκτόνα μέσα στο θαλασσινό νερό (Yebera, 2004)

Πίνακας 6. Σύγχρονοι τύποι υφαλοχρωμάτων κατά το δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα.

Type of paint	Since	Main components		Proposed mechanisms (courtesy of Hempel Portugal)	Toxicant release in time (courtesy of Hempel Portugal)
		Binder	Pigment/biocide		
Soluble matrix	1950	Colophony and others	Copper, arsenic, zinc, mercury or iron oxides		
Insoluble matrix or contact paint	1955	Acrylic resins, vinyl resins or chlorinated rubber polymers	Copper and zinc oxides with or without organo-metallic compounds		
Self-polishing paints containing tin (TBT-SPC)	1974-1985	Acrylic polymer (normally methyl meta-acrylate) with TBT groups bonded to main chain by ester binders (copolymer)	Zinc oxide and insoluble pigments or copper oxide, tri-organo-tin and co-biocides		

Όταν άρχισε η παραγωγή των συνθετικών πολυμερών υλικών, με βάση το πετρέλαιο μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο, υπήρξαν περισσότερες επιλογές για τους παραγωγούς των υφαλοχρωμάτων (Εικόνες 22,23, Πίνακας 6). Παράλληλα, παρήχθησαν και χρησιμοποιήθηκαν πιο δραστικά βιοκτόνα, όπως οι οργανομεταλλικές ενώσεις του Hg (υδραργύρου), ο Pb (μόλυβδος), το As (αρσενικό) και το DDT (μια ισχυρά τοξική χλωριούχος ένωση: π,π΄-διχλωρο-διφαινυλο-τριχλωρομεθάνιο, που χρησιμοποιήθηκε αρχικά ως ζιζανιοκτόνο). Αργότερα, στις αρχές της δεκαετίας του '60, οι παραπάνω ουσίες αποσύρθηκαν από την παραγωγή, καθώς αποδείχτηκε ότι πολλές από αυτές προκαλούσαν σοβαρά προβλήματα υγείας στον άνθρωπο αλλά και σοβαρές επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον. Επιπλέον, εντοπίστηκε ότι το Cu₂O (οξειδίο του χαλκού) δημιουργούσε φαινόμενα διάβρωσης σε σκάφη αλουμινίου. Έτσι στη συνέχεια, οι βιοκτόνες ουσίες που κυριάρχησαν στην αγορά ήταν οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κασσιτέρου και κυρίως ο τριβουτυλοκασσίτερος (Tributyltin – γνωστός ως TBT), καθώς και ο τριφαινυλοκασσίτερος (Triphenyltin – TPT) (Yebera, 2004).

Η κατάταξη και η δράση των υφαλοχρωμάτων εξετάζεται ανάλογα με το εάν περιέχουν ή όχι κάποιο βιοκτόνο και από τον τύπο αυτού, καθώς επίσης και ανάλογα με τον τύπο του φορέα που χρησιμοποιείται ως συνδετικό μέσον. Στη συνέχεια θα αναφερθούν τα

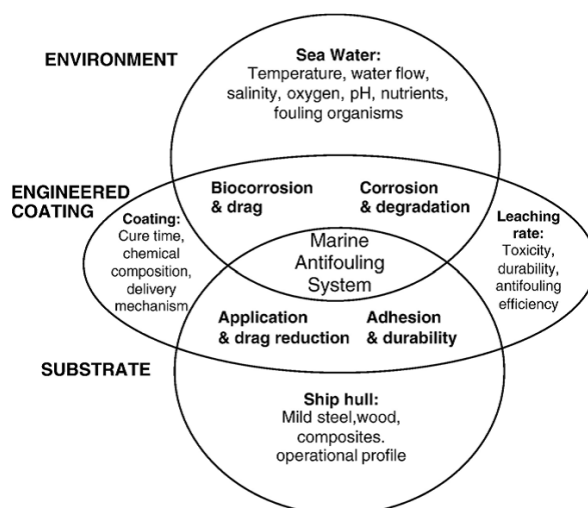
χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων υφαλοχρωμάτων, με κριτήριο τον φορέα και την ουσία που περιέχουν, που είναι άλλωστε και το αντικείμενο της μελέτης αυτής.

Οι απαιτήσεις για ένα βέλτιστο σύστημα αντιρρυπαντικού επιστρώματος ακολουθεί στη συνέχεια της εργασίας (Πίνακας 7).

Πίνακας 7. Σημαντικές ιδιότητες αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων (Chambers, 2006)

Must be:	Must not be:
Anticorrosive	Toxic to the environment
Antifouling	Persistent in the environment
Environmentally acceptable	Expensive
Economically viable	Chemically unstable
Long life	A target for non-specific species
Compatible with underlying system	
Resistant to abrasion/biodegradation/erosion	
Capable of protecting regardless of operational profile	
Smooth	

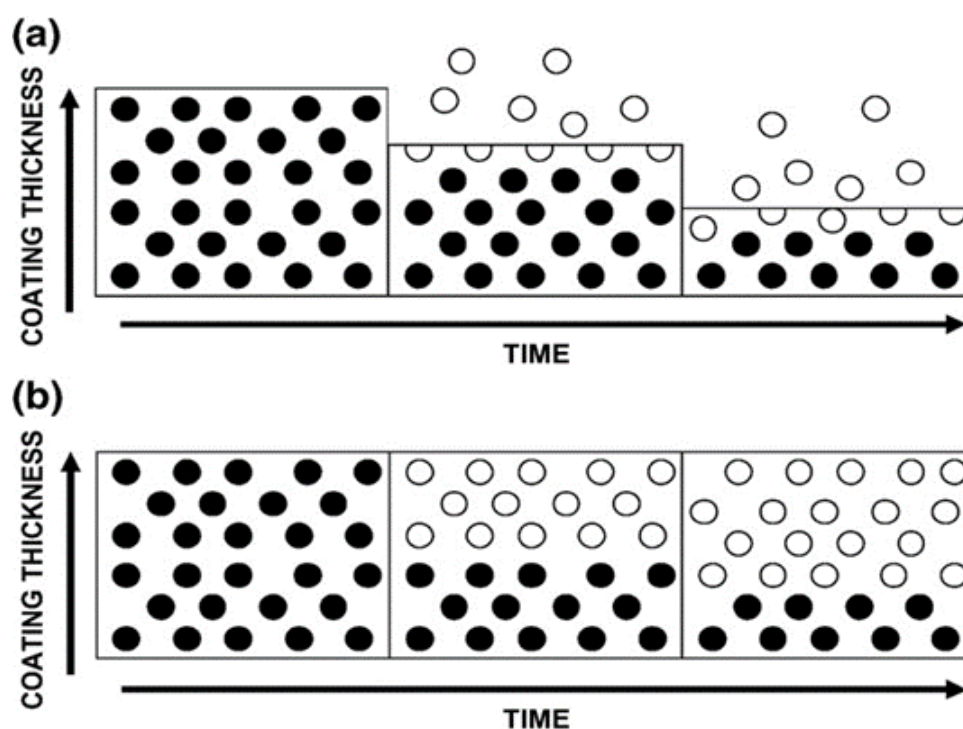
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται ορισμένες μεταβλητές που πρέπει να εξετάζονται κατά τον σχεδιασμό ενός αντιρρυπαντικού υφαλοχρώματος, καθώς σχετίζονται με το περιβάλλον, τα χαρακτηριστικά του υφαλοχρώματος και τη μεταλλική επιφάνεια (Εικόνα 24).



Εικόνα 24. Σχηματική παρουσίαση σημαντικών παραμέτρων σχεδιασμού των αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων

2.2. ΣΥΜΒΑΤΙΚΑ Ή ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ

Στα συμβατικά υφαλοχρώματα, το βιοκτόνο βρίσκεται σε διασπορά μέσα στο φορέα. Η δράση του αρχίζει αμέσως μετά την βύθισή του στο νερό της θάλασσας. Τα πρώτα υφαλοχρώματα, που εφαρμόστηκαν κατά τη δεκαετία του '60, περιείχαν TBT, το οποίο δεν αντιδρούσε με το φορέα, και απλά βρισκόταν σε διασπορά μέσα σε αυτόν (free association paints). Στη συνέχεια, με βάση τον τύπο του φορέα, τα συμβατικά υφαλοχρώματα διακρίνονται στα υφαλοχρώματα αδιάλυτου φορέα (soluble matrix) και αυτά του διαλυτού φορέα (insoluble matrix), με κριτήριο τη διαλυτότητα ή όχι του φορέα στο νερό (Εικόνες 25-27), (Yebrá, 2004, Κοτρίλα, 2015, Nurioglu, 2015).



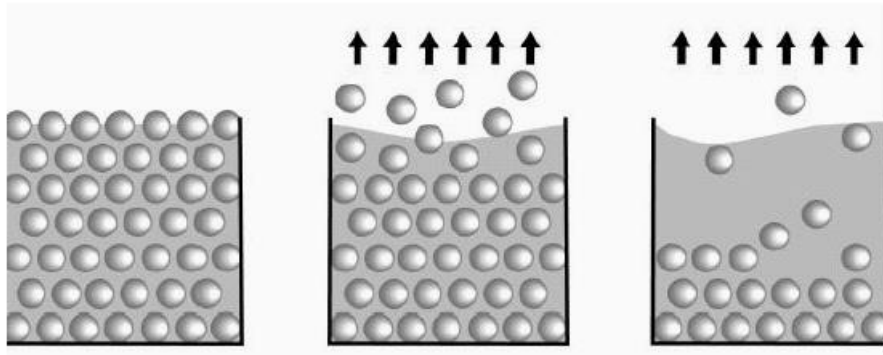
Εικόνα 25. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας απελευθέρωσης βιοκτόνου διαλυτής μήτρας (a) και αδιάλυτης μήτρας (b).

- Στα συμβατικά υφαλοχρώματα αδιάλυτου φορέα ή αδιάλυτης μήτρας – insoluble matrix paints, ο φορέας παραμένει αδιάλυτος στο νερό, χωρίς να αντιδρά με αυτό αφού βυθιστεί στο θαλασσινό νερό, καθώς δεν λειαίνεται ούτε διαβρώνεται (Yebrá, 2004). Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυμερών υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτή την περίπτωση, είναι τα βινυλικά, εποξειδικά και ακρυλικά πολυμερή. Στην περίπτωση αυτή, διαλύεται στο νερό μόνο το βιοκτόνο, που βρίσκεται σε διασπορά μέσα στο φορέα. Πρακτικά, η διάλυσή του αρχίζει πρώτα από την

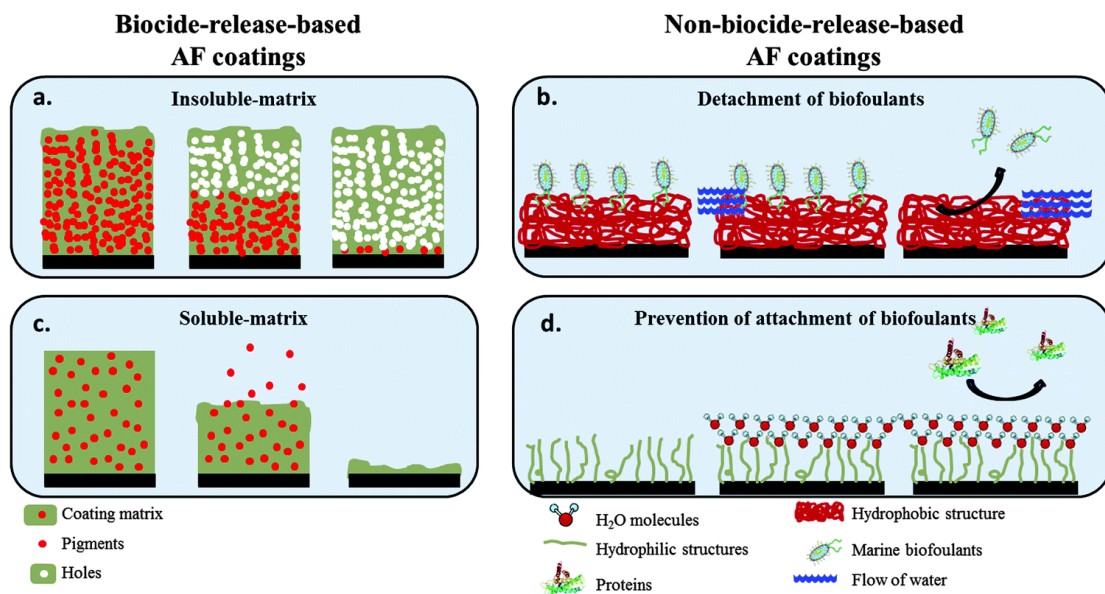
εξωτερική επιφάνεια του χρώματος, δηλαδή στο «μικροστρώμα» του θαλασσινού νερού που βρίσκεται σε επαφή με το βυθισμένο μέρος του πλοίου. Ακολούθως, για να συνεχίσει να λειτουργεί αποτελεσματικά το βιοκτόνο, θα πρέπει άλλα μόρια αυτού, που υπάρχουν σε μεγαλύτερο βάθος στα γειτονικά στρώματα του υφαλοχρώματος να συνεχίσουν τη διαδικασία της διάχυσης στην επιφάνεια, οπότε το φαινόμενο θα συνεχίσει αργά και πιθανά ανεξέλεγκτα, με την έκλυση του βιοκτόνου να πραγματοποιείται σε χαμηλές ποσότητες. Ταυτόχρονα, τα υφαλοχρώματα αυτά θεωρούνται λιγότερο αποτελεσματικά ή περιορισμένης χρονικής διάρκειας (12-24 μήνες) αν κι έχουν αυξημένες αντοχές, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, δηλαδή θεωρούνται αρκετά σταθερά στην οξείδωση και τη φωτοδιάσπαση, όταν υποστούν μηχανικές καταπονήσεις στο φως και τις συνθήκες του περιβάλλοντος (Almeida, 2007).

- Τα συμβατικά υφαλοχρώματα διαλυτής μήτρας ή διαλυτού φορέα – soluble matrix paints αναπτύχθηκαν, ώστε να ξεπεραστεί το πρόβλημα της απότομης μείωσης της αποτελεσματικής δράσης των αδιάλυτων συστατικών του φορέα της προηγούμενης κατηγορίας επιστρώσεων (Yebrá, 2004, Yebrá, 2005). Η παραγωγή τους έγινε με την διασπορά των βιοκτόνων σε μεγάλη αναλογία μέσα σε έναν φορέα ευδιάλυτο στο θαλασσινό νερό. Για το σκοπό αυτό αρχικά χρησιμοποιήθηκε ένα φυσικό υλικό (rosin), όπως για παράδειγμα μια φυσική ρητίνη από δέντρα, όπως το ρετσίνι πεύκου, το οποίο λόγω της χημικής του δομής, καθώς φέρει μια ομάδα καρβοξυλίου, αντιδρά με τα ιόντα νατρίου στο θαλάσσιο περιβάλλον και δίνει ρητινικά άλατα υψηλής διαλυτότητας, οπότε διαλύεται μέσα στο θαλασσινό νερό αποδεσμεύοντας το βιοκτόνο. Ωστόσο, η ρητίνη αυτή λόγω της χημικής της δομής (διαθέτει συζυγιακούς διπλούς δεσμούς στο μόριο της) εάν παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα εκτός του θαλασσινού νερού, οξειδώνεται σε επαφή με τον αέρα. Επίσης, ως φυσικό υλικό δεν εξασφαλίζει σταθερή, μακροχρόνια και επαναλήψιμη συμπεριφορά, κάτι που αποτελεί μειονέκτημα για την συγκεκριμένη εφαρμογή. Πρέπει να σημειωθεί ότι γενικά η δράση αυτής της κατηγορίας χρωμάτων σε στατικές συνθήκες είναι πολύ περιορισμένη, επειδή αφενός μεν η ρητίνη δεν μπορεί να εμποδίσει την είσοδο του θαλασσινού νερού στη μήτρα του πολυμερούς, και αφετέρου λόγω απόφραξης κάποιων πόρων που προκαλούν ορισμένα αδιάλυτα άλατα, οπότε η απελευθέρωση βιοκτόνων επηρεάζεται δυσμενώς και η δράση των χρωμάτων αυτών καθίσταται αναποτελεσματική. Αντίθετα, παρατηρείται ότι η διάλυση του υφαλοχρώματος μπορεί να αυξηθεί εκθετικά με την αύξηση της

ταχύτητας του πλοίου, ιδιαίτερα όταν η περιεκτικότητα σε ρητίνη ξεπερνά κάποια όρια, οπότε και πάλι τα υφαλοχρώματα αυτά εμφανίζουν προβληματική συμπεριφορά (Yebara, 2004).



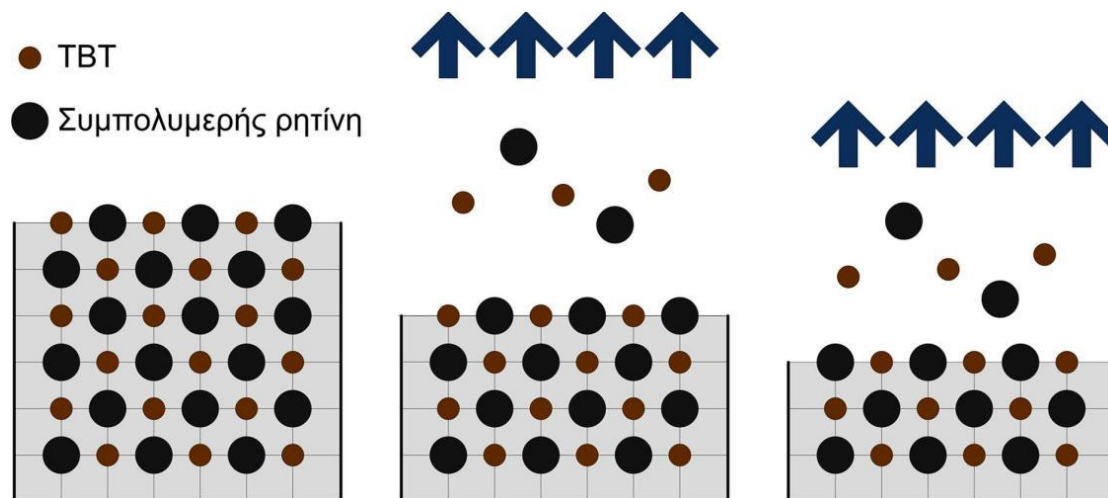
Εικόνα 26.. Η δράση ενός συμβατικού υφαλοχρώματος



Εικόνα 27. Σχηματική αναπαράσταση της δράσης των αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων με την χρήση βιοκτόνου (a και c) και χωρίς την χρήση βιοκτόνου (b και d) (Nurioglu, 2015)

2.3. ΑΥΤΟΛΕΙΑΙΝΟΜΕΝΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

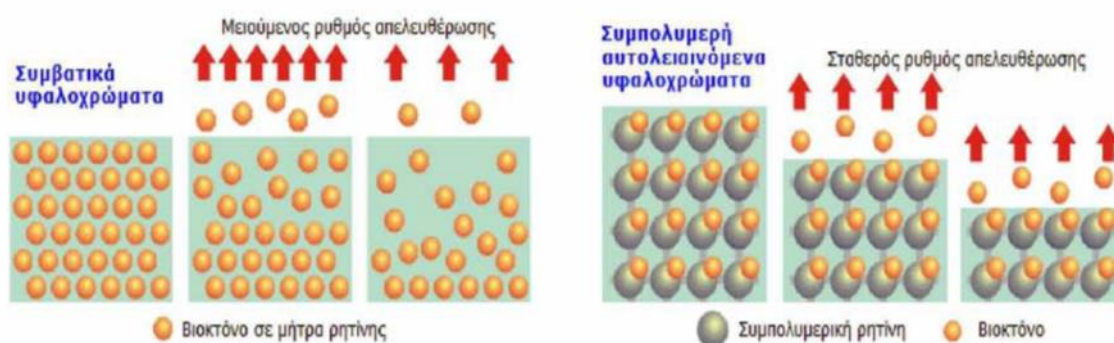
Η παραγωγή και εφαρμογή υφαλοχρωμάτων, όπου η δραστική ουσία (βιοκτόνο) τριβουτυλοκασσίτερος (TBT) δεν βρισκόταν απλώς σε διασπορά μέσα στο φορέα (συνήθως σε μια πολυμερή ρητίνη) αλλά χημικά συνδεδεμένος με τη βασική μήτρα του χρώματος -δηλαδή τη ρητίνη- με εστερικούς δεσμούς, άρχισε περίπου στα μέσα της δεκαετίας του '70. Αυτά τα υφαλοχρώματα ονομάστηκαν συμπολυμερή (copolymer) ή αυτολειανόμενα χρώματα (self-polishing coatings ή ablative paints) TBT-SPC. Στην περίπτωση αυτή, καθώς το χρώμα βυθίζεται στο θαλασινό νερό, ο τριβουτυλοκασσίτερος απελευθερώνεται, καθώς ο εστερικός δεσμός υδρολύεται. Στη συνέχεια, το φιλμ της ρητίνης από όπου έχει απελευθερωθεί το δραστικό συστατικό καθίσταται υδρόφιλο και κατά συνέπεια χάνει τη σταθερότητά του και απομακρύνεται από τη μεταλλική επιφάνεια, καθώς το πλοίο κινείται στο νερό, με αποτέλεσμα η εσωτερική λεία επιφάνεια πολυμερούς να εκτίθεται στο θαλάσσιο περιβάλλον, από όπου απελευθερώνεται ξανά ο τριβουτυλοκασσίτερος (Εικόνα 28, 29), (Κοτρίλα, 2015).



Εικόνα 28. Αυτολειανόμενα υφαλοχρώματα συμπολυμερούς (*shelf-polishing copolymer paints, TBT-SPC*).

Η διαδικασία, που περιγράφεται παραπάνω, μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση της τοξικής ουσίας αργά και με σταθερό ρυθμό, αποδεικνύοντας ότι τα υφαλοχρώματα δρουν αποτελεσματικά στα προβλήματα της

θαλλάσσιας βιοσυσσώρευσης. Αυτή η δράση τους είναι δυνατόν να διαρκέσει από τρία μέχρι πέντε χρόνια, παρέχοντας χαμηλή τραχύτητα στα ύφαλα, με αποτέλεσμα την αποτελεσματική μείωση σε κατανάλωση καυσίμου. Είναι σημαντικό επίσης, ότι πριν τη διαδικασία της επαναβαφής δεν είναι απαραίτητο να καθαριστούν τα τυχόν υπολείμματα του υφαλοχρώματος, όπως συνήθως επιβάλλεται στην περίπτωση των παραδοσιακών υφαλοχρωμάτων αδιάλυτου και διαλυτού φορέα. Σημειώνεται ότι ο TBT χρησιμοποιήθηκε ευρέως, καθώς δεν ήταν διαβρωτικός για το αλουμίνιο, ενώ η ανάμειξή του με τα υπόλοιπα συστατικά των χρωμάτων γινόταν εύκολα. Ένα επίσης χαρακτηριστικό των υφαλοχρωμάτων αυτών ήταν ότι το TBT-SPC εξασφάλιζε γρήγορο στέγνωμα, μεγάλη ανθεκτικότητα και μηχανική αντοχή, ενώ η προστασία του στα ύφαλα ήταν εξαιρετική.



Εικόνα 29. Σχηματική αναπαράσταση της απελευθέρωσης βιοκτόνων από συμβατικά υφαλοχρώματα (αριστερά) και από συμπολυμερή αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα (δεξιά).

Με βάση τα παραπάνω πλεονεκτήματα, τα αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα συμπολυμερών με TBT κυριάρχησαν εμπορικά, οπότε το 1998 εφαρμόζονταν σε περισσότερα από το 70% των εμπορικών πλοίων παγκοσμίως, αλλά και σε μικρότερα σκάφη (αναψυχής) σε μεγάλο βαθμό. Υπολογίστηκε ότι η μείωση στην κατανάλωση καυσίμων σε συνδυασμό με τη μείωση της ανάγκης δεξαμενισμού για συντήρηση και επαναβαφή των πλοίων επέφεραν μεγάλο οικονομικό όφελος σε παγκόσμια κλίμακα στα μέσα της δεκαετίας του '90 (Evans, 2000).

Όταν αργότερα διαπιστώθηκε η τοξική δράση του TBT για ορισμένους θαλάσσιους οργανισμούς, ακόμη και σε πολύ μικρές ποσότητες, αναπτύχθηκαν κανονισμοί που απαγόρευαν την παρουσία του στα υφαλοχρώματα. Αυτό εφαρμόστηκε αρχικά στα μικρά σκάφη (αναψυχής) και αργότερα στα πιο μεγάλα πλοία (εμπορικά), πρώτα στις

δυτικές χώρες και αργότερα παγκόσμια. Στη συνέχεια, αναπτύχθηκε η έρευνα για την παραγωγή νέων κι εξίσου αποτελεσματικών, αλλά ασφαλών υφαλοχρωμάτων για το περιβάλλον, χωρίς TBT αλλά με κάποιο άλλο βιοκτόνο ή ακόμα και χωρίς βιοκτόνα (Harino, 2010).

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, τα αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα συμπολυμερούς δρουν αποτελεσματικά, καθώς διαβρώνουν και απελευθερώνουν το βιοκτόνο για μια μεγάλο χρονικό διάστημα (Μανδαμαδιώτου, 2017). Έχουν ως μήτρα τα ακρυλικά ή μεθακρυλικά συμπολυμερή, καθώς υδρολύονται εύκολα στη θάλασσα, και αφήνουν την επιφάνεια λεία απελευθερώνοντας το βιοκτόνο για να επιτύχει να εμποδίζει αποτελεσματικά την βιοσυσσώρευση (Yebr, 2004), ενώ ταυτόχρονα, οι ρυπαντές απομακρύνονται από τα ύφαλα του πλοίου μαζί με την μήτρα, κατά την αποσύνθεσή της με τον μηχανισμό της υδρόλυσης. Ο βαθμός πολυμερισμού και οι υδρόφιλες ιδιότητες των συνδετικών συμπολυμερών ρυθμίζουν την ταχύτητα απελευθέρωσης των βιοκτόνων (Omae, 2003b).

Η διάρκεια ζωής των επιστρώσεων SPC φθάνουν τα 5 έτη ενώ σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αντιπροσωπεύουν το 80% της αγοράς αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων (Lejars, 2012). Η κατηγορία αυτή των εμπορικών μη βιοκτόνων υφαλοχρωμάτων, μπορούν να εφαρμοστούν στα μικρά σκάφη, ώστε να αντέχουν στον επίμονο καθαρισμό αλλά και στα μεγάλα πλοία, επειδή διαθέτουν κατάλληλες τιμές στις επιφανειακές τους ιδιότητες, αλλά και τα απαραίτητα πρόσθετα, που εξασφαλίζουν τον καθαρισμό τους. Αυτά τα υφαλοχρώματα (fouling release coatings) λειτουργούν με βάση το γεγονός ότι εφόσον η πρόσφυση μεταξύ της ρύπανσης και των υφάλων των πλοίων είναι ελάχιστη, θα μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν εύκολα με μηχανικό καθαρισμό ή υδροδυναμική πίεση με την κίνηση του πλοίου (Lejars, 2012, Bacha, 2014). Είναι γνωστό ότι τα PDMS (πολυ-διμεθυλοσιλοξάνια) και τα φθοροπολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως ως συνδετικά υλικά, επειδή διαθέτουν χαμηλό συντελεστή επιφανειακής ενέργειας, ενώ αναφέρεται ότι οι σιλικόνες αποδέσμευσης έχουν πολλές αδυναμίες. Αναφέρεται επίσης, ότι οι εκκρίσεις των διατόμων δεν μπορούν να απελευθερωθούν εύκολα σε PDMS, ακόμη και σε υψηλές ταχύτητες (όπως για παράδειγμα στους 30 κόμβους). Ωστόσο, τα PDMS θεωρείται ότι παρουσιάζουν χαμηλή πρόσφυση σε υποστρώματα κι ότι είναι επιρρεπή σε μηχανικά προβλήματα (Lejars, 2012, Zhang, 2018). Τέλος, αναφέρεται ότι εκχυλίσματα από σιλικόνες που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα υφαλοχρώματα, μπορεί να επηρεάζονται από ένζυμα,

που σχετίζονται με φυσικές κόλλες στρειδιών και ότι ενδέχεται να επιδρούν στην εμβρυϊκή ανάπτυξη αχινοειδών και ψαριών (Rittschof, 2011).

2.4. ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΧΩΡΙΣ TBT

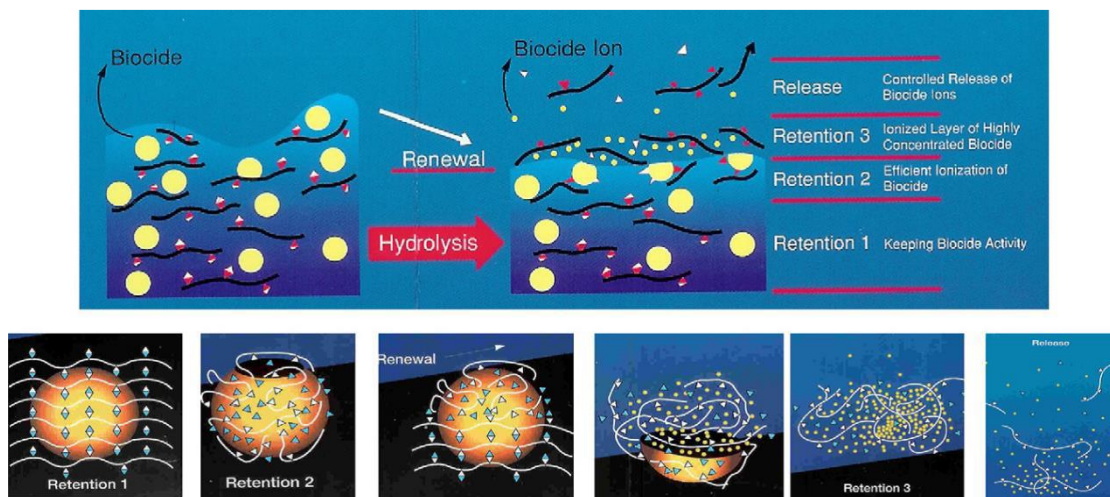
Τα σύγχρονα υφαλοχρώματα χωρίς TBT (Εικόνες 30-32), που περιέχουν άλλο βιοκτόνο, ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με τον φορέα εφαρμογής τους (Yebr, 2004, Κοτρίλα, 2015, Olsen, 2009):

- Στα πολυμερή ελεγχόμενης απελευθέρωσης (ή Controlled Depletion Polymers – CDP): Έχουν έναν μηχανισμό δράση αντίστοιχο με εκείνο των συμβατικών υφαλοχρωμάτων διαλυτού φορέα, αλλά στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται σύγχρονες, ενισχυμένες ή επεξεργασμένες φυσικές ρητίνες, ώστε να εξασφαλίζονται σταθερότεροι ρυθμοί έκλυσης του βιοκτόνου.
- Στα αυτολειαινόμενα συμπολυμερή - υφαλοχρώματα χωρίς κασσίτερο (ή Tin-free self-polishing copolymers – tin-free SPCs ή ablative paints): Αυτά τα υφαλοχρώματα δεν περιέχουν κασσίτερο, αλλά κάποια άλλη δραστική ουσία, ωστόσο έχουν την ίδια δράση με τα αυτολειαινόμενα συμπολυμερή – υφαλοχρώματα με βιοκτόνο TBT.

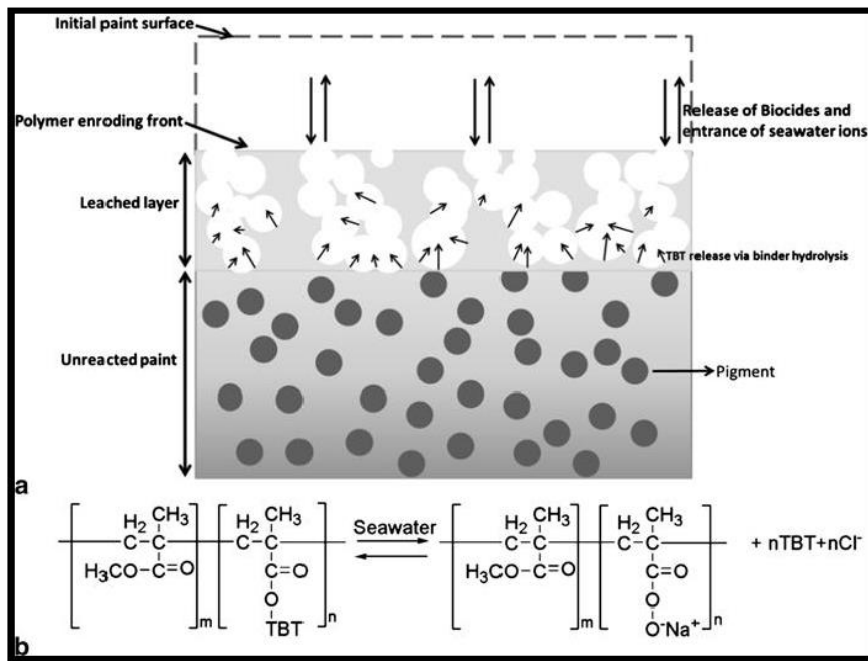
Η έρευνα για την ανεύρεση ουσιών, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοκτόνα, εντατικοποιήθηκε μετά την απαγόρευση του TBT. Η προσπάθεια εστιάστηκε στην παρεμπόδιση των βακτηρίων και των μονοκύτταρων φυτοπλαγκτονικών οργανισμών (κυρίως διατόμων) (Hall, 1999), ώστε να μην μπορούν να βρουν το κατάλληλο υπόστρωμα, και να μην προσκολλώνται στη βυθισμένη στερεά επιφάνεια του πλοίου. Η προσθήκη ζιζανιοκτόνων στα υφαλοχρώματα μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά τον αρχικό αποικισμό από τα μικροφύκη, οπότε με τη σειρά τους οι πολυκύτταροι οργανισμοί δεν βρίσκουν ευνοϊκό υπόστρωμα και δυσκολεύονται να προσκολληθούν στή βυθισμένη επιφάνεια του πλοίου.

Στη συνέχεια, αναφέρονται ορισμένα χαρακτηριστικά εμπορικά σκευάσματα υφαλοχρωμάτων:

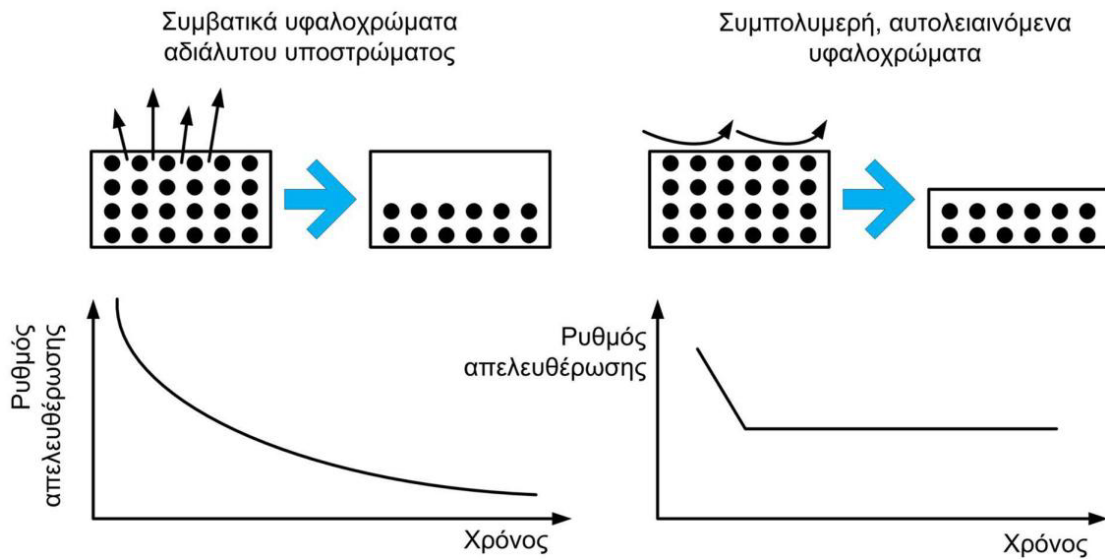
- Irgarol: Η ουσία με την συγκεκριμένη εμπορική ονομασία χρησιμοποιήθηκε στην Ευρώπη από τα μέσα της δεκαετίας του '80 και στις ΗΠΑ από το 1998, σε υφαλοχρώματα, που είχαν ως κύρια δραστική ουσία τον χαλκό και μάλιστα, αποδείχτηκε πολύ αποτελεσματική.
- Diuron: Είναι ένα εμπορικό προϊόν, που περιέχει ένα ενισχυτικό βιοκτόνο και εφαρμόζεται σε υφαλοχρώματα που περιέχουν χαλκό. Το βιοκτόνο αυτό ανήκει στις υποκατεστημένες ουρίες (από χημικής πλευράς) και πρωτοχρησιμοποιήθηκε το 1956 στη γεωργία ως ζιζανιοκτόνο γενικής δράσης.
- Τέλος, σημειώνεται ότι τα σκευάσματα που χρησιμοποιήθηκαν εναλλακτικά του TBT στα αυτολειαινόμενα συμπολυμερή - υφαλοχρώματα δεν κατάφεραν να δώσουν ικανοποιητικά αποτελέσματα, όσον αφορά τη χρονική διάρκεια δράσης τους και την τιμή τους. Μάλιστα ορισμένα βιοκτόνα, ενισχυτικά της δράσης του χαλκού, αποδείχτηκε με τον καιρό ότι παρουσίαζαν παράπλευρες περιβαλλοντικές βλάβες και τελικά απαγορεύτηκαν. Έτσι, η έρευνα στο πεδίο αυτό συνεχίζεται, ενώ παράλληλα διερευνώνται σκευάσματα ή άλλες τεχνικές χωρίς βιοκτόνα.



Εικόνα 30. Μηχανισμός λειτουργίας αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων TF-SPCs



Εικόνα 31. Ο τρόπος δράσης και η αντίδραση υδρόλυσης αυτοκαθαριζόμενων συμπολυμερικών υφαλοχρωμάτων



Εικόνα 32. Η συμπεριφορά των συμβατικών υφαλοχρωμάτων αδιάλυτου υποστρώματος και αυτολειαινόμενων υφαλοχρωμάτων συμπολυμερών.

2.5. ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΦΙΛΙΚΑ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Οι έρευνες έδειξαν ότι ορισμένοι θαλάσσιοι οργανισμοί, ενώ παραμένουν ακίνητοι μέσα στο θαλασσινό νερό, καταφέρνουν να μην αποικίζονται από άλλους θαλάσσιους οργανισμούς. Το φαινόμενο αυτό αποτέλεσε το αντικείμενο περαιτέρω επιστημονικών ερευνών, οπότε διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν κάποιες φυσικές ουσίες, που μπορούν να αποτρέπουν τον αποικισμό, καθώς απωθούν τους μικροοργανισμούς χωρίς απαραίτητα να τους θανατώνουν (Chambers, 2006, Μανδαμαδιώτου, 2017). Στα πλαίσια αυτά, έγινε προσπάθεια να αναπτυχθούν νέα υλικά και μέθοδοι που να μπορούν να αναστείλουν τη θαλάσσια βιοσυσσώρευση με την χρήση συγκεκριμένων ομάδων σε νέα προϊόντα, για την ενίσχυση των απωθητικών, αντιβακτηριδιακών και μη τοξικών δράσεων. Για την ανάπτυξη των νέων αυτών υλικών ελήφθη υπόψη ότι η παρεμπόδιση της προσρόφησης πρωτεΐνης, κυττάρων ή μικροοργανισμών σχετίζεται με τη χρήση πολυμερικών δομών και τεχνικών της εφαρμογής των υφαλοχρωμάτων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ως μη ρυπογόνα πολυμερή θεωρούνται εκείνα που περιέχουν ομάδες-δέκτες δεσμών υδρογόνου και πολικές δραστικές ομάδες ενώ δεν υπάρχουν ομάδες δότη καθαρού φορτίου ή δεσμού υδρογόνου (Higaki, 2016). Κάτω από αυτό το πρίσμα, τρεις βασικές τεχνικές εφαρμόστηκαν για το σχεδιασμό των συγκεκριμένων αντιρρυπαντικών πολυμερών, για να επιτευχθεί:

1. η απόθεση ή θανάτωση του ρυπαντή,
2. η παρεμπόδιση της βιοσυσσώρευσης
3. η απομάκρυνση της ρύπανσης (Krishnan, 2006).

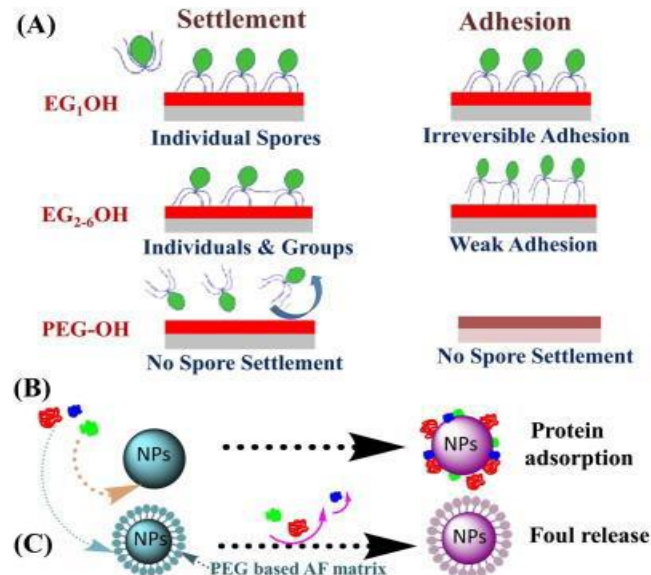
Ορισμένες κατηγορίες από τα χρώματα αυτά θα αναφερθούν στη συνέχεια:

- Ως αντιρρυπαντικά υλικά φιλικά προς στο περιβάλλον, μελετήθηκαν τα αμφοφιλικά πολυμερή νανοσύνθετα υλικά, που σχηματίζουν **επικαλύψεις πολυμερών με αντοχή στη ρύπανση**. Λόγω του υψηλού βαθμού ενυδάτωσης προκαλούν αύξηση του ρυθμού αφαίρεσης του νερού κατά την προσκόλληση των βιορυπαντών στα ύφλα, οπότε η επιφάνεια εμποδίζει την απορρόφηση πρωτεϊνών και την συγκράτηση των ρυπαντών (Silva, 2019). Ορισμένα υφαλοχρώματα που περιέχουν νανο-σύνθετα (NPs) υδρόφιλα πολυμερή, όπως για παράδειγμα πολύ-αιθυλενογλυκόλη (PEG), υδροπηκτές, αμφιτεριονικά και υπερ-διακλαδισμένα

πολυμερή, δοκιμάζονται ως αντιρρυπαντικές επιστρώσεις (Selim, 2017) και αναφέρονται σύντομα στη συνέχεια:

- **PEG νανοσύνθετα:** Τα υλικά που βασίζονται στην πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) δοκιμάζονται στα υφαλοχρώματα, λόγω των ιδιοτήτων της. Η πολυαιθυλενογλυκόλη δεν είναι τοξική, ενώ αντίθετα είναι εξαιρετικά υδρόφιλη και ουδέτερα φορτισμένη. Οι δεσμοί που δημιουργεί και η τιμή επιφανειακής ενέργειας με το νερό (5 mJ/m^2), είναι χαρακτηριστικά που ευνοούν την δράση της. Η αύξηση της επιφανειακής υδροφιλικότητας και η μείωση των ελκτικών δυνάμεων (λόγω των δεσμών υδρογόνου) με τους ρυπαντές αποτελούν βασικές λειτουργίες της πολυαιθυλενογλυκόλης (Kingshott, 2002). Έχει αναφερθεί ότι η αντιρρυπαντική δράση της πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) είναι μεγαλύτερη της ολιγο(αιθυλενίου-γλυκόλης) (OEG) λόγω του διαφορετικού μεγέθους των αλυσίδων που διαθέτει. Ταυτόχρονα, αναφέρεται ότι η προσθήκη σπόρων και προνυμφών είναι δύσκολη με τη χρήση της PEG ενώ η πρόσφυση μεταξύ σπορίων και επιφανειών μειώνεται με τη χρήση της OEG, οπότε η απελευθέρωση της πρώτης είναι ευκολότερη μέσω μικρών υδροδυναμικών δυνάμεων (Εικόνα 33) (Lowe, 2015). Συνήθως, παρατηρείται ταχεία αυτο-οξειδωση, παρουσία ιόντων οξυγόνου και μεταβατικών μετάλλων, που προκαλεί υποβάθμιση των επιστρωμάτων με PEG, οπότε αυτό το μειονέκτημα αντιμετωπίζεται με τη χρήση νανοσύνθετων PEG. Έτσι, υπολογίστηκε ότι τα υλικά αυτά, με βάση το ZnO μειώνουν δραστικά την απορρόφηση πρωτεϊνών, και είναι πιο αποτελεσματικά από τα επιστρώματα με βάση τις υδροπηκτές σιλκόνης με Ag-πολύ-βινυλοπυρρολιδόνη. Ακόμη, η πλειοψηφία των βακτηρίων, που επικάθονται σε νανο-επιφάνειες ZnO-PEG, μπορούν να αφαιρεθούν σύντομα και αποτελεσματικά σε σχέση με τα αντίστοιχα των Ag-πολύ-βινυλοπυρρολιδόνης (Misdan, 2016). Μια εναλλακτική πρόταση για υλικά επιστρώσεων που χρησιμοποιούν PEG αποτελούν τα νανοσύνθετα με νανοσωματίδια άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) (Irani, 2013). Αυτά χρησιμοποιούνται στα αντιβιορρυπαντικά υφαλοχρώματα σε συνδυασμό με νανο-φίλτρα, που δημιουργούν επιφάνειες νανοϋδρίτου πολυαιθεροσουλφόνης (PSf). Έχει βρεθεί ότι τα συστήματα αυτά των νανοϋβριδίων PEG-g-MWCNTs/PSf είναι αποτελεσματικά σε σχέση με την υδροφιλικότητα και την αντιρρυπαντική δράση, οπότε προτείνονται να αξιοποιηθούν σε εφαρμογές τεχνολογίας καθαρισμού νερού. Γενικά, η κατηγορία των υλικών αυτών και ιδιαίτερα αυτών με 1,5% PEG-g-MWCNTs είναι πολλά

υποσχόμενα με βάση τις ιδιότητες της αυξημένης υδροφιλικότητας που εμφανίζουν οι επιφάνειες των νανο-φίλτρων, την ικανότητα για αντιρυπαντική δράση και την αυξημένη μηχανική τους αντοχή (Lowe, 2015).



Εικόνα 33. Αναπαράσταση των спорίων και των προνυμφών σε επιφάνειες OEG και PEG (A), νανοσωματιδίων χωρίς πολυμερές με αντιρυπαντική δράση PEG (B) και νανοσωματιδίων με PEG (C) (Selim, 2017)

- Hydrogels (υδρογέλες ή υδροπηκτές): Αποτελούνται από υδρόφιλα πολυμερή που σχηματίζουν δίκτυα και λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε νερό διακρίνονται από τα στερεά, κι είναι πορώδη υλικά, αποτελούμενα από τρισδιάστατες δομές με περιεκτικότητα σε νερό περίπου 80%. Πλεονεκτούν καθώς δεν είναι τοξικές και επίσης, διαθέτουν ελαστικότητα και αδράνεια σε σχέση με την τάση προσκόλλησης των βιο-μακρομορίων (Misdan, 2016, Xu, 2014). Όπως είναι αναμενόμενο, οι υδροπηκτές που διαθέτουν μακριές αλυσίδες PEG πλεονεκτούν έναντι εκείνων με μικρότερες αλυσίδες, όσον αφορά την ικανότητα αποτροπής προσκόλλησης των οργανισμών ρύπανσης. Ως πλεονεκτήματά τους αναφέρονται η αποτελεσματική δράση τους στη μεταφορά υλικού, η υδροφιλικότητα και η απόκριση σε εξωτερικά ερεθίσματα, ωστόσο, οι κακές μηχανικές τους ιδιότητες και η ευθραυστότητά τους όταν αφυδατώνονται στις εμποδίζει να βρουν ευρεία εφαρμογή (Higaki, 2016). Για την επίλυση αυτών των προβλημάτων έχουν γίνει πολλές προτάσεις, όπως η

δημιουργία υδροπηκτών σε νανοσύνθετα, για την ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων (Lundberg, 2012). Στην περίπτωση του Nanoclay, που περιέχει NPs ανόργανου πυριτικού άλατος, βρέθηκε ότι μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερη μηχανική και ρεολογική συμπεριφορά εξαιτίας της ενισχυμένης μήτρας του πολυμερούς. Το νανοσύνθετο υδροπηκτών μεθακρυλαμιδίου καρβοξυβιταϊνης και μεθακρυλικού 2-υδροξυαιθυλεστέρα και πηκτής NPs ή νανοσύνθετες υδροπηκτές με δομές αλληλοδιείσδυσης πολυμερούς δικτύου που βασίζονται σε τροποποιημένα με PEG μεθυλαιθέρα μεθακρυλικό NPN NPs και 4-αζιδοβενζοϊκή αραρόζη έδειξαν ότι μπορούν να παρεμποδίσουν τις πρωτεΐνες να προσροφηθούν και τα βακτήρια να προσκολληθούν, οπότε μπορούν να αξιοποιηθούν ως αντιρυπαντικά (Wang, 2015).

- Polyzwitterion (πολυ-αμφοτερικά) νανοσύνθετα: Τα πολυαμφοτερικά πολυμερή διερευνήθηκαν ως αντιρυπαντικά υλικά νέας γενιάς. Διαθέτουν θετικά και αρνητικά φορτία, που μπορούν να δημιουργούν ισχυρούς - σταθερούς δεσμούς με τα μόρια του νερού, τα οποία περιέχονται σε άλλα υδρόφιλα υλικά (Silva, 2019). Βρέθηκε ότι είναι ανθεκτικά στη ρύπανση λόγω της ικανότητάς του για ενυδάτωση και την ισχυρή τους υδροφιλικότητα. Με τη χρήση μιας πολυδιοντικής πολύ-(4-(2-σουλφοαιθυλο)-1-(4-βινυλοβενζυλο) πυριδινίου βεταϊνης) (PSVBP) και την πρόσδεσή της σε επιφάνειες πολυαμιδίου (PA) μπορεί να αναπτυχθεί ένα αποτελεσματικό σύστημα καθαρισμού. Βρέθηκε ότι όταν ένα πολυαμίδιο εμβολιαστεί με PSVBP μπορεί να αναπτύξει την ικανότητα πρόληψης ρύπανσης για σύντομο χρονικό διάστημα, γεγονός που το καθιστά ακατάλληλο για μεγάλες περιόδους. Επίσης, τα αμφολυτικά νανοσύνθετα με ελεγχόμενη διασπορά και χωρίς συσσωματώματα μπορούν να ενισχύσουν την αντίσταση ρύπανσης των υδρόφοβων υλικών. Η απόδοση των αντιρυπαντικών επιστρωμάτων μπορεί να ενισχυθεί από την χρήση τροποποιημένων επικαλυπτικών ταινιών με ιόντα SiO₂ νανοσωματιδίων. Τα νανοσύνθετα αργύρου-zwitterion αναπτύχθηκαν και επιδεικνύουν ισχυρή αντιμικροβιακή δράση και ιδιότητες αντιρυπαντικές, ενώ επιπλέον θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον (Lung, 2015).
- Hyperbranched (υπερδιακλαδωμένα) νανοσύνθετα: Τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή διαθέτουν πολυάριθμες τερματικές μονάδες, πυκνότητα διακλάδωσης, υψηλή διαλυτότητα, χαμηλό ιξώδες και χαμηλή περιεκτικότητα

σε πτητικά οργανικά συστατικά (VOC), οπότε θεωρούνται πολύ χρήσιμα στις αντιρρυπαντικές τεχνολογίες. Σχηματίζουν υδρόφιλες επιφάνειες παρόμοιες με εκείνες των υδροπηκτών όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Πλεονεκτούν στο θέμα της παρασκευής τους, που είναι απλή, οπότε, το πολυμερές που δημιουργείται αποτελεί ένα υλικό χαμηλού κόστους. Όσον αφορά, ορισμένα υλικά αυτής της κατηγορίας αναφέρεται η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενοϊμίνη που λόγω της χαρακτηριστικής μορφολογίας της επιφάνειας της έχει ικανοποιητική απόδοση αντιρρυπαντικής δράσης (Barua, 2014). Η υπερδιακλαδισμένη πολυουρεθάνη με την ενσωμάτωση νανოსύνθετων Ag διαθέτει αντιρρυπαντική δράση, καθώς τα σωματίδια αργύρου προξενούν κυτταρικές βλάβες. Τα νανოსύνθετα της κατεχολικής υπερ-διακλαδισμένης πολυγλυκερόλης με νανοσωματίδια TiO_2 εμφανίζουν επίσης αποτελεσματική αντιρρυπαντική δράση. Με τον συνδυασμό της αυξημένης λειτουργικότητας της κατεχολής και της καλής διασποράς των νανοσωματιδίων TiO_2 κατά μήκος των πολυμερών μητρών, μπορεί να μειωθεί η ανεπιθύμητη προσρόφηση των πρωτεϊνών (Zhou, 2014).

- Μια άλλη κατηγορία υφαλοχρωμάτων φιλικών στο περιβάλλον είναι αυτή που βασίζεται ουσίες που χρησιμοποιούνται για επιχρίσματα των υφάλων, τα οποία καθιστούν αρκετά λεία και ολισθηρή την επιφάνεια των υφάλων, για να εμποδίζεται η επικάθηση μικροοργανισμών χωρίς τη χρήση βιοκτόνων (Chambers, 2006). Οι μικροοργανισμοί που προσεγγίζουν τα ύφαλα των πλοίων, απομακρύνονται κατά την κίνηση αυτών, καθώς τα υφαλοχρώματα αυτής της κατηγορίας λειτουργούν όπως περίπου το δέρμα των δελφινιών, που για να κρατήσουν καθαρό το δέρμα τους, απελευθερώνουν γλοιώδεις ουσίες (Omae, 2003a, b). Αυτά τα υφαλοχρώματα δρουν αποτελεσματικά μόνο όταν τα σκάφη κινούνται με ταχύτητες μεγαλύτερες των 10-20 κόμβων, δεν αποδίδουν όταν το πλοίο παραμένει ακίνητο, ενώ ο μηχανικός καθαρισμός των υφάλων, μπορεί να καταστρέψει το επίχρισμα. Δεν φαίνεται να είναι αποτελεσματικά για την περίπτωση των μικροοργανισμών, όπως τα διάτομα, τα οποία αφήνουν στα ύφαλα, ένα έντονα κολλώδες υλικό, που απομακρύνεται από την επιφάνεια αρκετά δύσκολα. Εκ πρώτης όψεως, η οικονομική επιβάρυνση από τη χρήση των σιλικονούχων υφαλοχρωμάτων φαίνεται μεγάλη, ωστόσο, η χρήση τους είναι πιο οικονομική συγκριτικά με άλλες, εάν υπολογιστεί η εφαρμογή και το σύστημα

αφαίρεσής τους (Omae, 2003a, b). Σήμερα, αυτού του τύπου τα υφαλοχρώματα βρίσκουν εφαρμογή σε αγωγούς νερού και σε συστήματα ψύξης θερμοηλεκτρικών σταθμών, ενώ στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι πρόσφατα δοκιμάστηκαν σε πλοία που αναπτύσσουν μεγάλες ταχύτητες (π.χ. πολεμικά και σκάφη αναψυχής) (Omae, 2003a,b). Οι σιλικόνες (πολυδιμεθυλοσιλοξάνια) και τα φθοροπολυμερή, που ανήκουν στην κατηγορία των μη κολλητικών επικαλύψεων Fouling Release (FR) αποτελούν τη βάση αυτών των επιχρισμάτων. Οι επικαλύψεις αυτής της κατηγορίας θεωρούνται ότι απωθούν τους θαλάσσιους οργανισμούς να προσκολληθούν κι έτσι, επιτρέπουν στις επιφάνειες να παραμένουν με την βέλτιστη και λεία τοπολογία, οπότε δεν εμφανίζουν αντίσταση τριβής. Τα χαρακτηριστικά, που διαθέτουν τα υφαλοχρώματα αυτής της κατηγορίας (Buskens, 2013, Kumar, 2010, Muthukumar, 2011), αναφέρονται παρακάτω:

- Δεν επιμολύνουν με βιοκτόνα το θαλάσσιο περιβάλλον
- Εξασφαλίζουν εντελώς λείες επιφάνειες στα ύφαλα των πλοίων, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη ταχύτητα, η ελάχιστες αντιστάσεις λόγω τριβών και χαμηλή κατανάλωση καυσίμου.
- Μειωμένες εκπομπές αερίων στο περιβάλλον (όπως SO_x, NO_x και CO₂).
- Πρόληψη της βιορρύπανσης και μεγάλη διάρκεια ζωής (5-10 έτη) των επιχρισμάτων, που εξασφαλίζουν μείωση του κόστους συντήρησης και επισκευής, και αποφυγή για μεγάλα διαστήματα των dry-docking
- Είναι αρκετά ανθεκτικά στα χημικά αντιδραστήρια, δεν περιέχουν κασσίτερο (Sn) και χαλκό (Cu), ενώ η περιεκτικότητα σε στερεά είναι υψηλή και σε πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) χαμηλή.

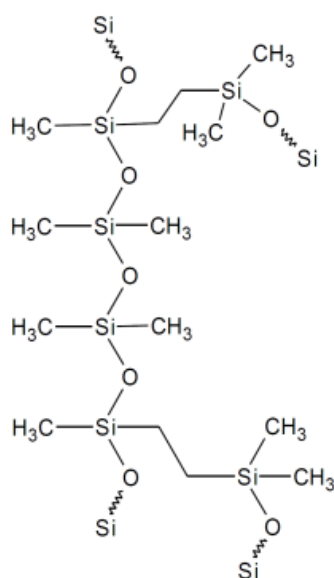
Πιο αναλυτικά:

A. Επιστρώσεις φθοροπολυμερών FR: Τα φθοροπολυμερή δημιουργούν λείες επιφάνειες χωρίς πόρους με πολύ χαμηλή επιφανειακή τάση και εμποδίζουν αποτελεσματικά την προσκόλληση των οργανισμών ρύπανσης, ενώ η διεπαφή τους με τις θαλάσσιες συγκολλητικές ύλες είναι πολύ αδύναμη (Xie, 2019). Πρόκειται για υαλώδη υλικά αρκετά σκληρά, με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) υψηλότερη της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Μπορούν να δημιουργήσουν λεπτές επιστρώσεις (75 μm) για υφαλοχρώματα FR. Πρέπει όμως να ληφθεί υπόψη ότι παρουσιάζουν περιορισμένη κινητικότητα, επειδή η μοριακή δομή των ατόμων φθορίου είναι άκαμπτη (Brady, 1999). Επίσης, για τα φθοροπολυμερή είναι

αναγκαίο να εφαρμοστεί υψηλή πίεση για να αποκολληθούν οι ρυπαντικοί οργανισμοί που συσσωρεύονται στα ύφαλα, οπότε η απομάκρυνσή τους δεν γίνεται εύκολα. Μάλιστα, όσο πιο λεπτές είναι οι επικαλύψεις τόσο μεγαλύτερες δυνάμεις απαιτούνται για την απομάκρυνσή τους. Σε πειράματα τροποποίησης αυτών των συστημάτων, προτείνεται η ανάμειξη τους στις επιστρώσεις σιλικόνης, οπότε καθώς τα παραγόμενα προϊόντα εμφανίζουν μικρότερη επιφανειακή τάση σε σχέση με τη σιλικόνη, υπάρχει το ενδεχόμενο της επιφανειακής μετανάστευσης του φθοριωμένου τμήματος και η μείωση της επιφανειακής τάσης του επιχρίσματος, με αποτέλεσμα την μεγάλη χημική σταθερότητα στο νερό (Mielczarski, 2010). Οι επιστρώσεις φθοριωμένης σιλικόνης είναι εύθραυστες και κατά συνέπεια, επιρρεπείς σε ρωγμές. Γενικά, η έρευνα σήμερα προσανατολίζεται στις ελαστομερείς επιστρώσεις σιλικόνης FR, προκειμένου να αντιμετωπίσει τις αδυναμίες των εφαρμογών των φθοροπολυμερών στα υφαλοχρώματα.

B. Ενώσεις σιλικόνης σε επιχρίσματα FR: Οι ενώσεις της PDMS εμφανίζουν κατάλληλη δομή, που περιλαμβάνει γωνίες δεσμών και κατάλληλη μοριακή διαμόρφωση (τύπου άλφα-έλικας) ώστε να διαθέτουν ανοικτή δομή και εύκαμπτους δεσμούς ικανούς να περιστραφούν κατά 180° και χαμηλό περιστροφικό φραγμό. Εμφανίζουν επομένως, σε σχέση με άλλα πολυμερή, τη χαμηλότερη T_g (περίπου -120°C) και άρα ισοτροπική προστασία ενώ ταυτόχρονα διαθέτουν μικρές τιμές της ελεύθερης ενδοεπιφανειακής ενέργειας (περίπου $20\text{-}24\text{ mJ/m}^2$). Επίσης, τα άτομα του οξυγόνου στους σκελετικούς δεσμούς σιλοξανίου χωρίς άλλες πλευρικές αλυσίδες, επιτρέπουν στο PDMS να είναι αρκετά ευέλικτο. Οι ομάδες μεθυλίου ($-\text{CH}_3$) διαθέτουν πολύ ισχυρούς σ δεσμούς, προστατεύοντας τις ομάδες $-\text{Si-O}-$, που είναι πολύ δραστήριες χημικά λόγω της πολικότητάς τους. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά, κάνουν το PDMS (Εικόνα 34) να πλεονεκτεί έναντι άλλων υλικών, σε σχέση με την αντίσταση στην ρύπανση, την αδρανή και υδρόφοβη επιφάνεια, καθώς και την υψηλή αντοχή σε συνθήκες θερμότητας ενώ έχει και εξαιρετική θερμομονωτική συμπεριφορά. Το PDMS έχει επίσης φιλικό προφίλ προς το περιβάλλον. Οι εξαιρετικές τους ιδιότητες έχουν αντίκτυπο και στην αγοραστική τους αξία, και συγκεκριμένα αναφέρεται ότι το 2010 διακινήθηκαν προϊόντα σιλικόνης αξίας 13,5 δισεκατομμυρίων δολαρίων και οι υπολογισμοί έδιναν περίπου 17,2 δισεκατομμύρια δολάρια το 2017. Τα προϊόντα PDMS είναι αποτελεσματικά και σε συνθήκες χαμηλών ταχυτήτων πλεύσης. Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι κατά την μείωση της επιφανειακής τάσης ή του μέσου

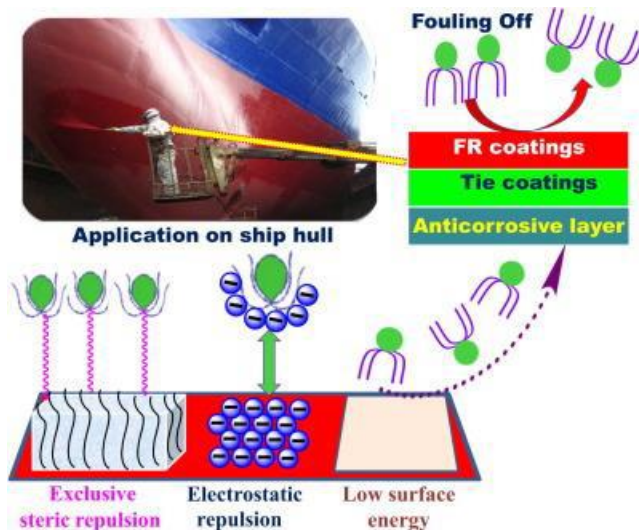
ελαστικότητας, η αποτελεσματικότητα των προϊόντων PDMS και οι σχετικές δυνάμεις πρόσφυσης μειώνονται (Selim, 2017). Μάλιστα, ενώ τα υλικά αυτής της κατηγορίας θεωρούνται μη βιοαποικοδομήσιμα από τους οργανισμούς ρύπανσης, δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία σχετικά με τη βιοδιασπασιμότητά τους, ενώ επίσης, η βιοαποικοδόμησή τους από ζωντανούς οργανισμούς δεν έχει μελετηθεί επαρκώς. Κατά την βιοδιασπασιμότητα του PDMS σχηματίζεται διμεθυλοσιλανδιόλη, διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανο πυριτικό άλας. Επιπλέον, η αύξηση του μοριακού βάρους PDMS οδηγεί σε μείωση της επιφανειακής τάσης της επιφανείας, οπότε ενισχύεται η υδροφοβικότητα και η απόδοση των υφαλοχρωμάτων FR στο θέμα του αυτοκαθαρισμού (Stein, 2003).



Εικόνα 34. Σχηματική απεικόνιση της πολυδιμεθυλοσιλοζάνης

Σύμφωνα με μια συγκριτική μελέτη της απόδοσης των υφαλοχρωμάτων με βιοκτόνο και της κατηγορίας FR, αποδείχτηκε ότι οι πωλήσεις των FR αυξήθηκαν κατά πολύ αφού οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις απαγορεύτηκαν το 2003 από τον IMO. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι θα μπορούσαν να εξοικονομηθούν περίπου 70.000.000 tn βιοκτόνων με χαλκό, 6.000.000 tn ενισχυτικών βιοκτόνων και 20.000.000 L ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα εάν αποφασίζονταν μια πλήρης υιοθέτηση της χρήσης επιστρώσεων FR. Οι επικαλύψεις αυτές πλεονεκτούν από άλλες κατηγορίες, καθώς περιέχουν μεγάλη ποσότητα στερεών (70%) σε σχέση με τα SPC (40-50%) και τα επιστρώματα CPD (50-60%). Επίσης, έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε VOC (Lejars,

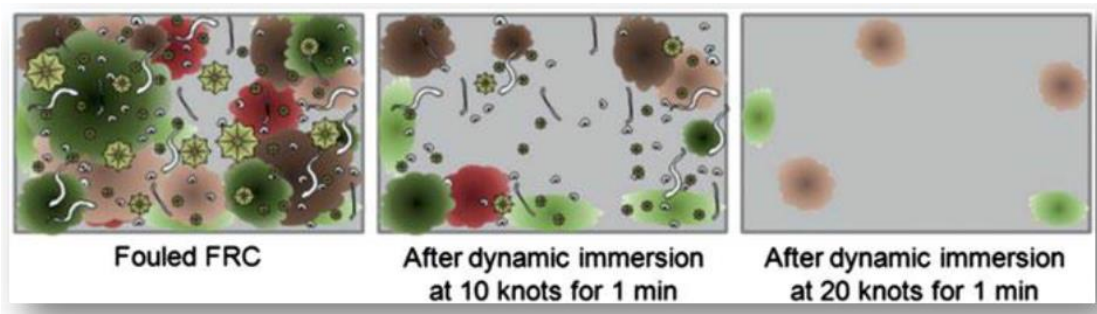
2012). Σημειώνεται ότι τα υφαλοχρώματα FR (Εικόνα 35) απαιτούν ένα στρώμα κατά την εφαρμογή τους, σε σχέση με τα βιοκτόνα αντιρρυπαντικά τα οποία εφαρμόζονται σε 2-3 στρώματα, γεγονός που εξοικονομεί υλικά κατά τη βαφή, δηλαδή κόστος και χρόνο για την εφαρμογή τους. Επιπλέον, τα υφαλοχρώματα FR διαρκούν αρκετό χρόνο (περίπου 5-10 έτη) και πολύ λεία επιφάνεια σε σύγκριση με τις άλλες τεχνολογίες, κάτι που οδηγεί σε χαμηλή αντίσταση στην τριβή και μεγάλη εξοικονόμηση καυσίμου, η οποία μπορεί να είναι περίπου 22%, συγκρινόμενα με τα επιχρώματα SPC χωρίς κασσίτερο (Corbett, 2011). Υπολογίζεται ότι η ετήσια κατανάλωση καυσίμου και η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα θα μπορούσαν να μειωθούν κατά 16.000.000 tn (\$ 8.800.000.000) και περίπου κατά 49.000.000 tn αντίστοιχα, εάν επιτευχθεί παρόμοια εξοικονόμηση καυσίμων διεθνώς (Lejars, 2012). Ένας άλλος παράγοντας που είναι σημαντικός, θεωρείται η τραχύτητα της επιφάνειας των υφάλων, η οποία υπολογίζεται ότι μετά από 5 χρόνια ζωής, αυξάνεται λόγω ρύπανσης περίπου 10%, 4,8% και 1,4% για τα υφαλοχρώματα SPC, SPC και FRC υβριδικής τεχνολογίας. Τέλος, ακόμα και ύστερα από 5 ή 10 χρόνια από την εφαρμογή τους, τα υφαλοχρώματα FR υπολογίζεται ότι είναι πιο οικονομικά από τα βιοκτόνα χρώματα AF (Selim, 2017).



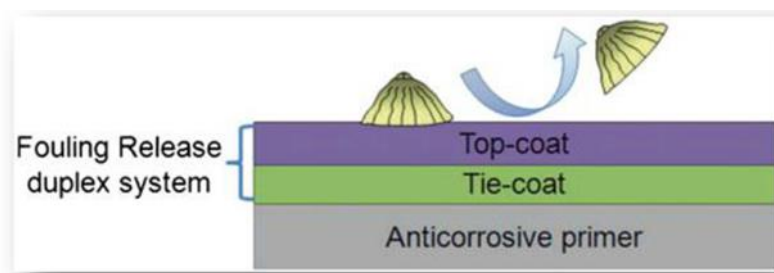
Εικόνα 35. Ο μηχανισμός δράσης ενός υφαλοχρώματος FR (Selim, 2017)



Εικόνα 36. Αναπαράσταση του μηχανισμού δράσης των υφαλοχρωμάτων CDPs με πολυμερή ελεγχόμενης απελευθέρωσης (Tin-free controlled depletion paints-CDPs)



Εικόνα 37. Σχηματική αναπαράσταση της ικανότητας για αυτοκαθαρισμό επικαλύψεων με απελευθέρωση ρύπων



Εικόνα 38. Αναπαράσταση ενός υφαλοχρώματος με απελευθέρωση ρύπων

2.6. ΑΛΛΕΣ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΒΙΟΡΥΠΑΝΣΗ

- Τα **«βιομιμητικά» προϊόντα** αποτελούν μια σημαντική εκδοχή φυσικών προϊόντων για την αντιμετώπιση του φαινομένου της βιορρύπανσης. Διευκρινίζεται ότι ως «βιομιμητική» χαρακτηρίζεται η προσπάθεια μίμησης της φύσης για την αξιοποίησή της στις αντιρρυπαντικές εφαρμογές. Είναι γνωστό ότι οι επιπτώσεις στη βιοσυσσώρευση, που προκαλούν οι θαλάσσιοι οργανισμοί είναι σημαντικές εξαιτίας του αποικισμού και του πολλαπλασιασμού των ρυπαντών αυτών. Μια τέτοια προσπάθεια ενδέχεται να αποτελεί η ενσωμάτωση των μηχανισμών άμυνας αντίστοιχων με αυτούς που υπάρχουν στη φύση. Για παράδειγμα, υπάρχουν θαλάσσιοι οργανισμοί που παράγουν ενώσεις με αντιρρυπαντικές ιδιότητες. Άλλοι, μπορούν να αντισταθούν στην μετέπειτα υπερανάπτυξη πρωταρχικών αποικιστικών οργανισμών, ικανότητα που μάλλον συνδέεται με την ανάπτυξη δευτερογενών μεταβολιτών. Παρατηρήθηκε, επίσης, ότι οι μικροοργανισμοί που προκαλούν βιοσυσσώρευση, ικανοί να δημιουργούν «λάσπες», προστατεύονται από περιβαλλοντικές μεταβολές, ώστε να μην απειλείται η επιβίωσή τους. Η «λάσπη» αυτή, που αναφέρεται ότι αποτελείται από εξωπολυμερικές ουσίες (EPS), και διαθέτει πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, ουρονικά οξέα και δεσοξυριβονουκλεϊνικό οξύ (DNA)), είναι δυνατόν να μετρηθεί σε μια επιφάνεια και να ποσοτικοποιηθεί (Charman, 2014).

Μια εναλλακτική αντιρρυπαντική βιομιμητική εφαρμογή βασίζεται σε ορισμένα μακροάλη, και μάλιστα εκείνα, τα οποία αναπτύσσονται στην περιοχή της φωτονικής ζώνης των θαλασσών και των ωκεανών. Έχουν μηχανισμούς άμυνας, που είναι πολύ αποτελεσματικοί επειδή απελευθερώνουν χημικές ουσίες (φουρανόνες, αλογονωμένες φουρανόνες), οι οποίες μπορούν να εμποδίσουν την δράση ουσιών, όπως οι λακτόνες N-ακυλ-1-ομοσερίνης (AHI), που ελέγχουν την σύνθεση προϊόντων, τα οποία διευκολύνουν την αλληλεπίδραση με το περιβάλλον πολλών μικροοργανισμών. Έτσι, για παράδειγμα, η *Saccharina latissima* και το *Fucus guiryi* μελετήθηκαν ως αντιπροσωπευτικά δείγματα αυτών των «βιο-εμπνευστών». Τα δείγματα αυτά έχουν επιφάνειες που μελετήθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και έγινε προσπάθεια να ανατυπωθούν με τη χρήση απλών μεθόδων πολυμερικής αναπαραγωγής. Στη συνέχεια, στην ίδια μήτρα προστέθηκε μία προ-εκχυλισμένη βρωμιωμένη

φουρανόνη. Τα πειράματα φανέρωσαν ότι η προσπάθεια να συνδυαστούν τα παραπάνω εξασφάλισαν χαμηλά επίπεδα βιοσυσσώρευσης. Επίσης, με την κατάλληλη μορφολογία της επιφάνειας και την επιλογή κατάλληλων υλικών, είναι δυνατόν να προκύψει μια ελκυστική εναλλακτική λύση στην αντιμετώπιση της βιορύπανσης χωρίς τη χρήση τοξικών ουσιών (Charman, 2014). Μια ακόμα σημαντική εναλλακτική πρόταση για μια αντιρρυπαντική επιφάνεια, δίνεται από το φυτό *Nepenthes pitcher*, που ζει στα τροπικά δάση. Το φυτό αυτό χρησιμοποιεί μια μικρο-δομή με μεγάλη τραχύτητα, που είναι ικανή να εγκλείει υγρό που λειτουργεί απωθητικά. Αντίστοιχα, μια γυαλιστερή και ταυτόχρονα πορώδης επιφάνεια σχεδιάστηκε με την έγχυση υγρού (SLIPS), στα πρότυπα του φυτού *Nepenthes pitcher*, η οποία παρουσιάζει ιδιότητες μη διαβροχής και εξαιρετικά αποτελέσματα της βιορύπανσης απέναντι σε τυπικά κλινικά βακτηρίδια. Επίσης, τα υλικά αυτά με SLIPS είναι ικανά να εμποδίσουν την επικάθηση των βιοφίλμ *Pseudomonas aeruginosa* υπό συνθήκες στατικής και φυσιολογικής ρεαλιστικής ροής με απόδοση 99,6% σε χρονικό διάστημα επτά ημερών (Wang, 2015). Γενικά, η προσπάθεια των ερευνητών επικεντρώνεται στην παραγωγή βιοδραστικών επιφανειακών επιστρωμάτων, ικανών να αλληλεπιδρούν με τα αισθητήρια όργανα των θαλάσσιων ασπόνδυλων, ώστε να προλαμβάνεται η αρχική τους προσέγγιση και στη συνέχεια η προσκόλλησή τους. Αντίστοιχη είναι η προσπάθεια αξιοποίησης των κατεχολαμινών, συμπεριλαμβανομένης της νοραδρεναλίνης. Φαίνεται ότι η έκθεση σε επιστρώσεις που χρησιμοποιούν νοραδρεναλίνη προκαλεί δυσκολία στην επικάθηση των σκαθαριών και των προνυμφών των στρειδιών, χωρίς όμως να είναι γνωστά οι επιπτώσεις τους, όσον αφορά τα τοξικολογικά τους χαρακτηριστικά. Έτσι, οι εφαρμογές που κάνουν χρήση αντιρρυπαντικών ουσιών με νοραδρεναλίνη συνεχίζουν να μελετώνται και δεν διατίθενται ακόμα στους καταναλωτές για χρήση, οπότε και οι επιπτώσεις της νοραδρεναλίνης στο περιβάλλον είναι άγνωστες προς το παρόν. Εξίσου, άγνωστοι παραμένουν και χρειάζονται περαιτέρω μελέτη και διευκρίνιση, οι ρυθμοί διάλυσης των πολυμερών που είναι συζευγμένα με νοραδρεναλίνη μέσα στο θαλασσινό νερό, καθώς η ουσία αυτή μελετάται για ενδεχόμενη τοξική δράση. Τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα δείχνουν ότι η νοραδρεναλίνη είναι λιγότερο τοξική ουσία από άλλες αντιρρυπαντικές ενώσεις που έχουν ήδη δοκιμαστεί, ωστόσο, απαιτείται

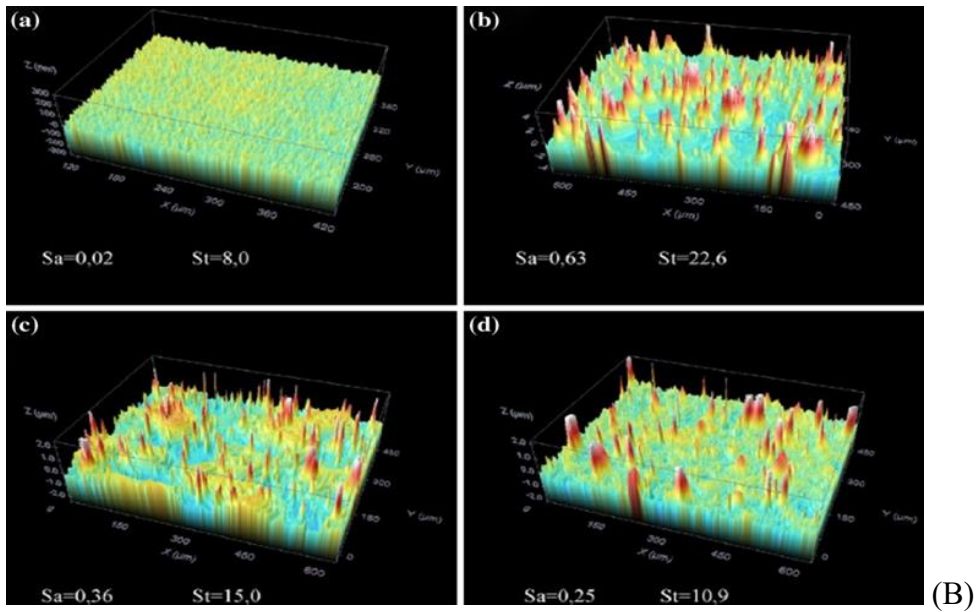
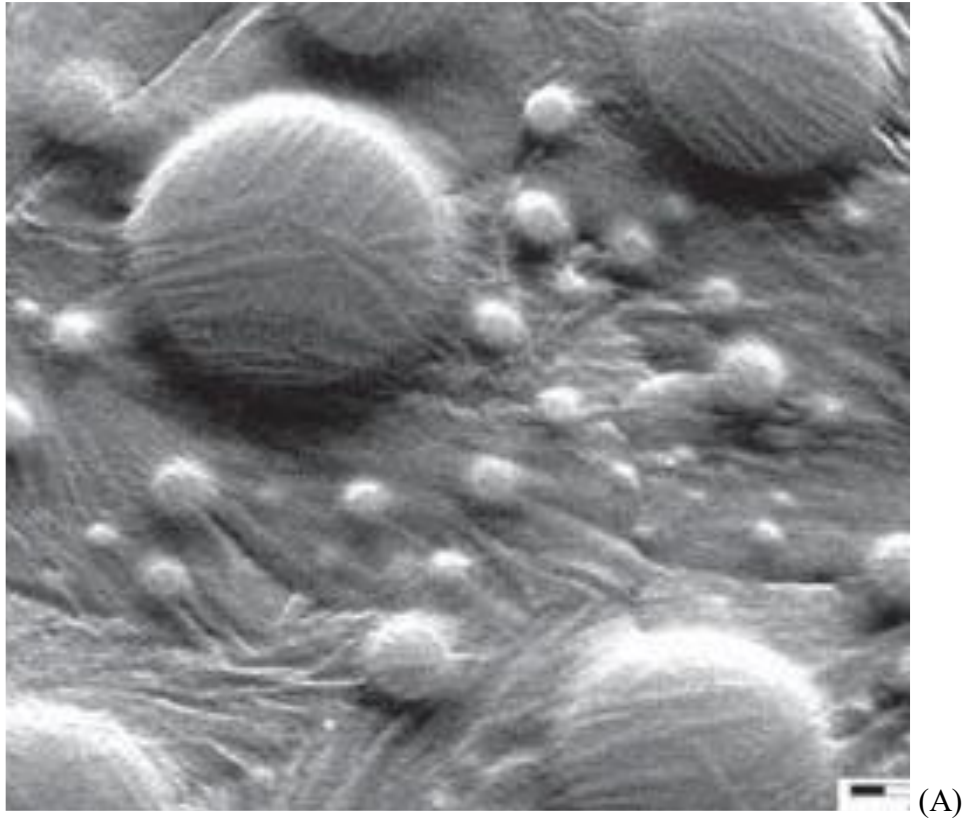
η συνέχιση της έρευνας μέχρι να διευκρινιστεί ο περιβαλλοντικός κίνδυνος από τη χρήση της (Overturf, 2015).

- Τα υφαλοχρώματα με την χρήση των **προηγμένων καινοτόμων υλικών, όπως είναι τα ειδικά λειτουργικά υβριδικά νανοσύνθετα υλικά**, δείχνουν επίσης, να έχουν πολλά ενθαρρυντικά αποτελέσματα που βασίζονται στις βελτιωμένες τους ιδιότητες και ταυτόχρονα το μικρό τους κόστος. Τα υβριδικά οργανικά-ανόργανα νανοσύνθετα συνδυάζουν τις ιδιότητες και των δύο υλικών και διαθέτουν προηγμένα χημικά, φυσικά και βιολογικά χαρακτηριστικά. Όταν αναμειγνύονται νανοσύνθετα με μεγάλα πολυμερή είναι δυνατόν να αναπτυχθούν περισσότερο τα βιοστατικά, θερμικά, αντιδιαβρωτικά, αυτοκαθαριστικά και αντιρρυπαντικά τους χαρακτηριστικά (Selim, 2017).

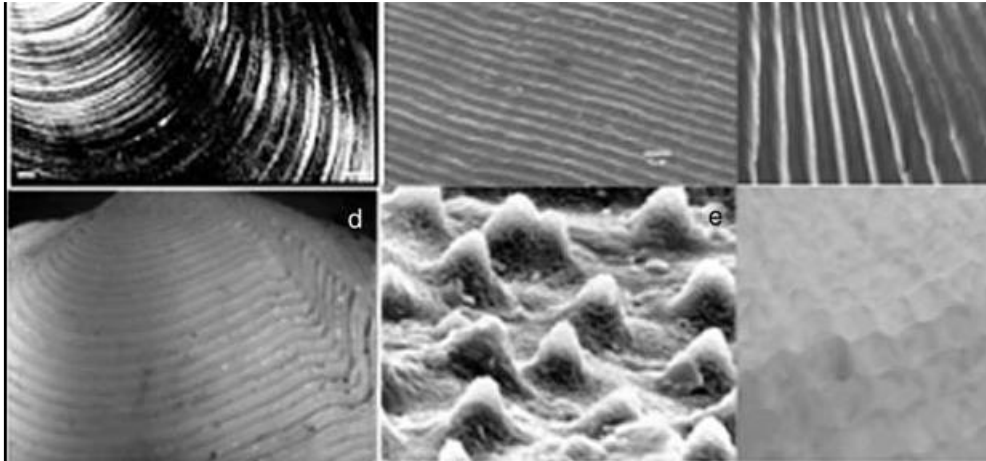
Τα ανόργανα νανοφθολύματα αποτελούν μια εναλλακτική πρόταση για υψηλής ποιότητας νανοσυνθετικές επικαλύψεις με βάση το PDMS. Νανοσωματίδια, όπως το SiO_2 , το Al_2O_3 , το Fe_3O_4 , το ZrO_2 και το TiO_2 , μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά τροποποίησης των μεμβρανών απελευθέρωσης ρύπανσης και να καταφέρουν να αναπτύξουν τις φυσικές, χημικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Όταν στο PDMS χρησιμοποιηθούν υδροφοβικά-νανοφιλικά υλικά, τότε η γωνία επαφής αυξάνεται, η τραχύτητα και η ελεύθερη επιφάνεια μειώνεται και η ιδιότητα αυτοκαθαρισμού βελτιώνεται. Αναφέρεται ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) στα υφαλοχρώματα σιλικόνης μπορεί να βελτιώσει τα αποτελέσματα σχετικά με την απόδοση απελευθέρωσης ρύπανσης χωρίς να αλλάξει σε μεγάλο βαθμό τις άλλες της ιδιότητες. Εάν προστεθούν νανοσωματίδια από φυσικό σепιόλιθο $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ σε εμπορικά PDMS, τότε το μέτρο ελαστικότητας και η σχετική επικάλυψη των ορισμένων ρυπαντών μπορεί να μειωθεί. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υδροφοβικότητα μεταβάλλεται, η επικάλυψη στρειδιών περιορίζεται κατά το ήμισυ μετά την προσθήκη μικρής ποσότητας MWCNT, ενώ τα νανοσύνθετα PDMS/MWCNT δεν έδειξαν να επηρεάζουν τις ιδιότητες των επιχρισμάτων. Η προσπάθεια εφαρμογής των φθοριούχων νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) για επικαλύψεις σιλικόνης αποτελούν σημαντική εναλλακτική λύση υψηλών απαιτήσεων για αποτελεσματική δράση, τόσο σε σχέση με την απελευθέρωση ρύπανσης, όσο και με την ικανότητα αυτοκαθαρισμού (Selim, 2017). Επίσης, μελετήθηκε η περίπτωση των PDMS που συνδυάζουν MWCNTs και

φθοριωμένα MWCNT σε διάφορες συγκεντρώσεις (Irani, 2013), οπότε φάνηκε ότι η παρασκευή και η επιτυχής εφαρμογή των συγκεκριμένων υλικών είναι εφικτή. Η εφαρμογή και των δύο αυτών δομικών τύπων νανοσωλήνων μπορούν να αλλάξουν αποτελεσματικά τις επιφανειακές ιδιότητες των νανوسύνθετων. Πιο συγκεκριμένα, το φθοριωμένο σύνθετο μοντέλο MWCNTs/σιλικόνης δείχνει να έχει καλύτερα αποτελέσματα στην απελευθέρωση ρύπανσης στα ύφαλα. Επιπλέον, μπορεί να περιορίσει την προσκόλληση στρεπιδιών σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τα καθαρά νανوسύνθετα μοντέλα MWCNTs / σιλικόνης (Selim, 2017).

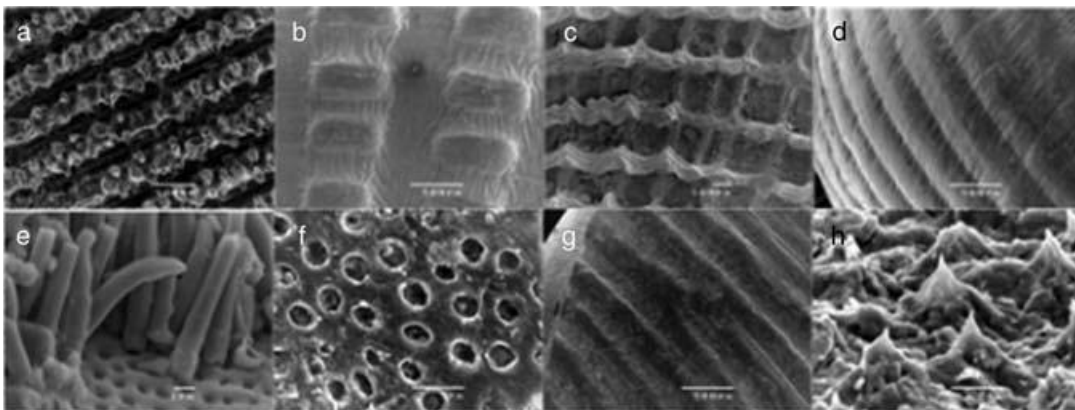
Έχουν αναπτυχθεί επίσης, πολλά νανوسύνθετα, τα οποία χαρακτηρίζονται από υπερυδροφοβικές ιδιότητες, και μεταξύ αυτών τρία σύνθετα επιχρίσματα πυριτίου με ενισχυμένη πολυσιλοξάνη/σιλικόνης με διαφορετικές δομικές φόρμουλες (Scardino, 2009). Τα τρία αυτά νανوسύνθετα υφαλοχρώματα επέδειξαν διαφορετικές τιμές στην τραχύτητα, και πιο συγκεκριμένα η πρώτη και δεύτερη έδειξαν τραχύτητα μικρο-νανο κλίμακας, ενώ η τρίτη επικάλυψη επέδειξε νανο-τραχύτητα και καλύτερη απόδοση στην απελευθέρωση ρύπανσης. Φάνηκε, δηλαδή, ότι βασικό στοιχείο για την πρόληψη του φαινομένου της ρύπανσης, δεν είναι μόνο η υδροφοβικότητα, αλλά επίσης, η επιφανειακή μορφολογία, το εύρος της τραχύτητας και το % του εγκλωβισμένου αέρα σε αυτές τις επικαλύψεις, όπως φαίνεται στις παρακάτω χαρακτηριστικές περιπτώσεις, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία σχετικά με την ανάπτυξη νέων δομών νανοδομημένων επιφανειών ή/και τροποποίηση επιφανειών για την πρόληψη της βιοσυσσώρευσης (Εικόνες 39-42) (Yebr, 2009).



Εικόνα 39. Νανοδημεμένες επιφάνειες αντιρρυπαντικών επικαλύψεων με μορφολογία μικρο- και νανο-κλίμακας (A) και καταγραφή της τραχύτητας αυτών (B)



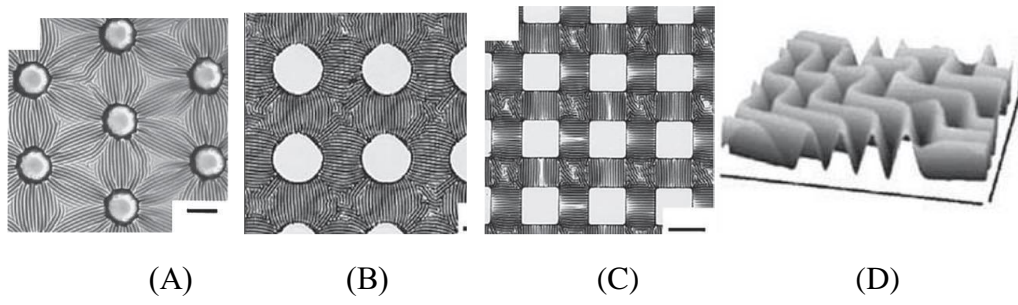
(A)



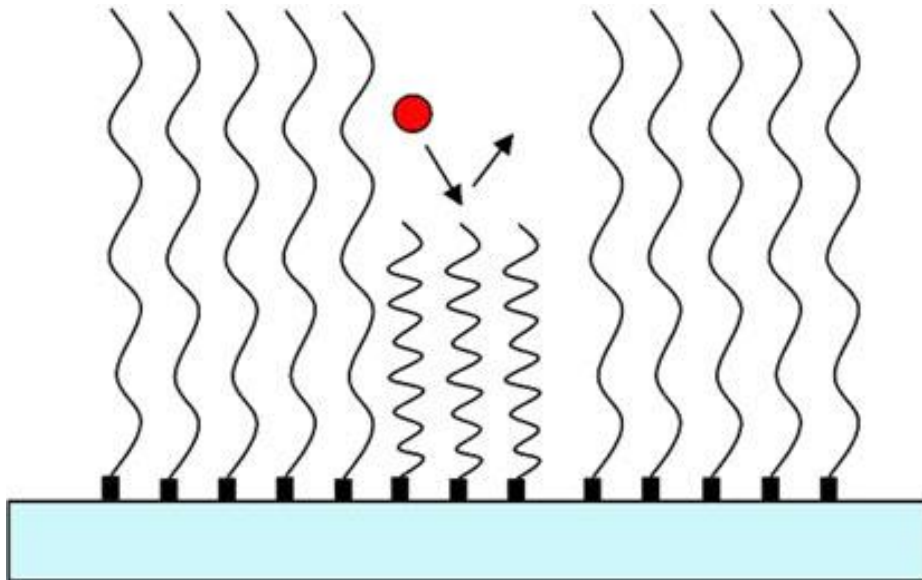
(B)

Εικόνα 40. (A): Μορφολογία βιομημητικών επιφανειών: a) the mussel *Mytilus galloprovincialis* b) *M. galloprovincialis* surface microtopography, ripples 2 μm apart c) laser ablated surface micro-ripples d) the bivalve *Tellina plicata* e) *T. plicata*, projections 2 μm apart f) laser ablated surface micro-projections.

(B): Μορφολογία επιφανειών που υπάρχουν σε θαλάσσια είδη: a) *Diadema savignyi* scale – 100 μm b) *Gafrarium tumidum* scale – 500 μm c) *Nerita plicata* scale – 100 μm d) *Donax faba* scale – 500 μm e) *Gafrarium tumidum* scale – 1 μm f) *Lioconcha fastigata* scale – 5 μm g) *Semele crenulata* scale – 500 μm h) *Asaphis violascens* scale – 5 μm



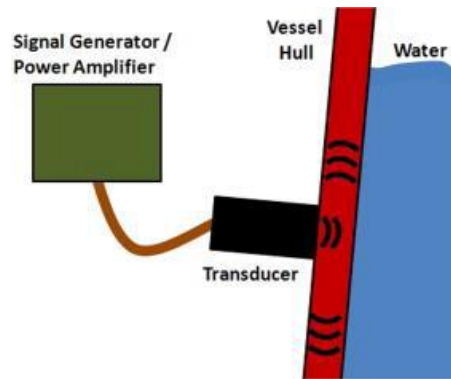
Εικόνα 41. Τροποποιημένες επιφάνειες PDMS (A), (B), (C), (D) (Bowden, 1999)



Εικόνα 42. Αντιρρυπαντική επικάλυψη από υδρόφυλο πολυμερές (κόκκινη σφαίρα=βιολογικά είδη, μαύρα τετράγωνα=συνδετικό υλικό, μαύρη γραμμή=πολυμερές) (Buskens, 2013)

- Σε ορισμένες περιπτώσεις, νανοσωματίδια μεταλλικών οξειδίων TiO_2 , Cu_2O και στοιχειακού Ag επέδειξαν εξαιρετικές βακτηριοκτόνες ιδιότητες που πηγάζουν από τη χημική τους δομή και την μεγάλη ενεργό επιφάνειά τους. Μελετήθηκε η χρήση νανوسύνθετων σιλικόνης Ag , $\text{PDMS}/\text{Cu}_2\text{O}$ και PDMS/TiO_2 σε διαφορετικές ποσότητες και έδειξε ότι η χρήση των νανوسύνθετων PDMS/Ag και $\text{PDMS}/\text{Cu}_2\text{O}$ είχαν βελτιωμένες ιδιότητες λόγω της καλής διασποράς, γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα την καλύτερη τραχύτητα και την υδροφοβικότητα της επιφάνειας, ενώ ταυτόχρονα είναι και φιλικά στο περιβάλλον. Τα νανوسύνθετα PDMS/Ag έδειξαν επίσης, καλύτερα αποτελέσματα αυτοκαθαρισμού και απελευθέρωσης ρύπανσης όταν μελετήθηκαν συγκριτικά με διάφορα άλλα συστήματα. Ανάμεσα στα μοντέλα που μελετήθηκαν, φάνηκε ότι το PDMS/Ag να έχει τα καλύτερα υδροφοβικά χαρακτηριστικά και την μικρότερη τραχύτητα και επιφανειακή τάση (Selim, 2015). Τα χαρακτηριστικά αυτά δοκιμάστηκαν και επιβεβαιώθηκαν στην Ερυθρά Θάλασσα, όπου επίσης, φάνηκε ότι η έκθεση των νανοσωματιδίων Ag στο υδατικό περιβάλλον αυξάνει σηματονικά την έκλυση ιόντων αργύρου (Selim, 2017).
- Μια άλλη ιδιαίτερη εναλλακτική λύση, που προτείνεται για την αποφυγή της βιορύπανσης, είναι η **χρήση του ηλεκτρικού ρεύματος**. Πρακτικά, στην περίπτωση αυτή, τα ύφαλα του πλοίου βάζονται με ένα μονωτικό (στο ηλεκτρικό ρεύμα) φιλμ και κατόπιν με στρώμα από αγωγίμο χρώμα με σκόνη από κάποιο μέταλλο, για παράδειγμα χαλκού, οπότε το αγωγίμο στρώμα φορτίζεται ηλεκτρικά και καθίσταται κάθοδος, ενώ τα ύφαλα λειτουργούν ως άνοδος στο ηλεκτρικό κύκλωμα που δημιουργείται. Τότε, μέσω της ηλεκτρόλυσης του θαλασσινού νερού τα ιόντα Cl^- δίνουν υποχλωριώδη ιόντα ClO^- , που έχουν τοξική δράση απέναντι σε διάφορους θαλάσσιους μικροοργανισμούς. Φάνηκε ότι η μέθοδος αυτή είναι αρκετά αποτελεσματική σε ρυμουλκά, πορθμεία και μικρά σκάφη μεταφοράς φορτίων, καθώς επίσης, και σε αγωγούς μεταφοράς νερού (Omae, 2003a,b).
- Μια διαφορετική και σύγχρονη μέθοδος είναι η μέθοδος της **ακουστικής αντιρρύπανσης** που αποτελεί μια εναλλακτική λύση στην πρόληψη της βιορύπανσης, χωρίς να είναι τοξική για το περιβάλλον (Εικόνα 43). Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σε αυτή την κατηγορία, διακρίνονται σε δύο τάξεις: είναι

η τάξη των *υπερηχητικών* και των *ακουστικών σπινθήρων* (γνωστοί και ως «παλμογράφοι»). Στις σχετικές έρευνες χρησιμοποιήθηκαν συσκευές εκπομπής μηχανικών κυμάτων σε μια κλίμακα συχνοτήτων 20 Hz–20 kHz και τοποθετήθηκαν στα κύττα των πλοίων για την πρόληψη της βιοσυσσώρευσης. Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, συνίστανται σε μια γεννήτρια σήματος, έναν ενισχυτή και έναν μετατροπέα. Έγινε χρήση πιεζοηλεκτρικών μορφοτροπέων και ταινιών, μαγνητοσυστολικών μορφοτροπέων και ακουστικών ηχείων (Legg, 2015), ενώ προτάθηκε και η χρήση συστοιχίας αυτών για την πιο οικονομική απόδοση του συστήματος. Κάποιες έρευνες περιλαμβάνουν την διερεύνηση της επίδρασης που έχουν οι υπέρηχοι στις πεταλίδες με την εφαρμογή υψηλών επιπέδων ισχύος. Σε μια αντίστοιχη έρευνα σχετικά με πεταλίδες, μελετήθηκαν συχνότητες σε μεγάλο εύρος τιμών και αναφέρθηκαν ότι οι χαμηλότερες είναι οι πιο αποτελεσματικές (Kitamura, 1995). Πρόσφατα, άλλες έρευνες ανέφεραν ότι ο ήχος γεννήτριας, σε συχνότητες εκπομπής αντίστοιχες με των πλοίων στα λιμάνια, μπορεί αντί να αποτρέψει τη βιολογική ρύπανση, να την διευκολύνει (Legg, 2015). Οι *ακουστικοί σπινθήρες*, που αναφέρονται και ως παλμογράφοι, δίνουν ακουστικά κύματα σε συχνότητες μεγάλου εύρους. Ένα σύστημα σπινθήρων μπορεί να δημιουργεί υψηλή τάση και να την αποθηκεύει σε πυκνωτή. Με την εφαρμογή μιας τάσης με αρκετά υψηλή τιμή, ικανής να προκαλέσει διάσπαση του νερού, δημιουργούνται συνθήκες, δημιουργίας κάποιου κύματος ακουστικού ερεθίσματος. Αναφέρεται ότι το αποτελεσματικό εύρος της θνησιμότητας και της αποτροπής βιοσυσσώρευσης από έναν αντίστοιχο σπινθήρα ήταν της τάξεως των 1,5 και 26 m αντίστοιχα, όταν εφαρμόστηκε για την πρόληψη της ρύπανσης των μυδιών Zebra σε έναν σωλήνα εισαγωγής νερού (διαμέτρου 0,76 m) από μια λίμνη γλυκού νερού (Schaefer, 2010).



Εικόνα 43. Σχηματική αναπαράσταση του ακουστικού συστήματος αντιρρύπανσης (Legg,2015)

- Τέλος, στις περιπτώσεις εκείνες, όπου το υφαλόχρωμα δεν είναι πλέον αποτελεσματικό, ή σε εκείνες τις περιπτώσεις, όπου είναι επιθυμητή η καθυστέρηση του δεξαμενισμού του πλοίου για την επαναβαφή του για κάποιο χρονικό διάστημα είτε μέχρι να προκύψουν κι άλλες προγραμματισμένες εργασίες, εφαρμόζεται η μέθοδος του υποθαλάσσιου μηχανικού καθαρισμού από εξειδικευμένους δύτες, και κατά προτίμηση κατά τη διάρκεια της φόρτωσης/εκφόρτωσης των πλοίων (Μανδαμαδιώτου, 2017, Κοτρίλα, 2015, Καρύδης, 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ

3.1. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Τα χρώματα χρησιμοποιούνται ευρέως στην καθημερινότητα του ανθρώπου, ενώ η παρουσία τους είναι συνεχής και οι χρήσεις τους πολυάριθμες, είτε για αισθητικούς είτε για καθαρά λειτουργικούς λόγους. Από την αρχαιότητα η παρουσία τους έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του σύγχρονου πολιτισμού (Τσαγκαράκη, 1985, Καρύδης, 2002, Oldring, 2003, Αθανασάκη, 2005, Πριονάς, 2015).

Αρχικά, είναι αναγκαίο να γίνει αναφορά στα συστατικά των χρωμάτων προκειμένου να κατανοηθούν οι έννοιες που σχετίζονται με τη βιομηχανία χρωμάτων και στη συνέχεια θα αναφερθούν οι χρήσεις τους και τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά.

Η εφαρμογή χρώματος στα διάφορα υποστρώματα (μέταλλα, ξύλο πλαστικά τσιμέντο συνθετικά υλικά) αποτελεί την πιο ευρέως διαδεδομένη μέθοδο προστασίας των επιφανειών κατά της διάβρωσης και γενικότερα της αποδόμησης ή φθοράς του υλικού. Επιπλέον χρησιμοποιείται για να προσδώσει γυαλάδα στο χρώμα και αντοχή στις συνθήκες που επικρατούν στη περιοχή της επιφάνειας που θα εφαρμοστεί η βαφή. Γενικότερα απαιτείται ένας συνδυασμός ιδιοτήτων για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα λαμβάνοντας υπόψη και την οικονομική πλευρά της εφαρμογής.

Αρχικά, σε οποιαδήποτε επιφάνεια πρόκειται να εφαρμοστεί ένα χρωματικό σύστημα πρέπει να είναι γνωστό ότι ένα επιτυχημένο τελείωμα της βαφής είναι αποτέλεσμα της προσεκτικής προετοιμασίας της επιφάνειας. Το αστάρι (primer) αποτελεί το πρώτο στρώμα που εφαρμόζεται πάνω σε μια επιφάνεια είτε μεταλλική είτε άλλης φύσεως και παρέχει πρόσφυση μεταξύ του κατώτερου στρώματος βαφής και της επιφάνειας που πρόκειται να επικαλυφθεί. Ενώ, το υπόστρωμα αποτελεί συνδετικό στρώμα μεταξύ του ασταριού και των στρώσεων φινιρίσματος είτε πρόκειται για υφαλόχρωμα είτε για βαφή φινιρίσματος.

Είναι γνωστό ότι η σωστή επιλογή του κατάλληλου προϊόντος για κάθε επίστρωση θα επηρεάσει μακροπρόθεσμα και το τελικό αποτέλεσμα, καθώς και τη διάρκεια του συνολικού συστήματος βαφής.

3.2. ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, τα χρώματα επιφανειών δημιουργούν έναν λεπτό στρώμα (υμένα) πάνω σ' αυτές τις επιφάνειες. Ο σκοπός της εφαρμογής τους είναι:

- η κάλυψη (αδιαφάνεια) της επιφάνειας
- η διακόσμηση (χρωματισμός ή αισθητική αναβάθμιση- τροποποίηση της εμφάνισης) της επιφάνειας
- η αντιδιαβρωτική προστασία και η προστασία της επιφάνειας από τη φθορά

Τα βασικά συστατικά των χρωμάτων επιφανείας είναι:

- Ο φορέας ή συνδετικό μέσον (binder)
- Οι διαλύτες (solvents)
- Τα πιγμέντα (pigments)
- Τα πρόσθετα (additives)

Τα παραπάνω συστατικά, ανάλογα με την περίπτωση, μπορεί να περιλαμβάνουν διαφορετικής σύστασης και κατηγορίας υλικά, στην κατάλληλη ποσότητα. Γενικά, καθένα από αυτά εξυπηρετεί ένα συγκεκριμένο σκοπό και έχει κάποια μοναδική δράση, τόσο στο υγρό χρώμα όσο και στη στερεή επικάλυψη. Τα συστατικά ενός χρώματος μπορούν να ταξινομηθούν ως πτητικά (volatile) και ως μη πτητικά (non-volatile).

Συνδετικό μέσο (Binder)

Η ρητίνη/ή οι ρητίνες, χαρακτηρίζεται και ως συνδετικό μέσο (binder) ή φορέας και αποτελεί την πρώτη ύλη που είναι υπεύθυνη για τη σύνδεση των χρωστικών – πιγμέντων και το σχηματισμό ενός ανθεκτικού συνεχούς υμένα, που είναι καλά συνδεδεμένος με την επιφάνεια.

Το συνδετικό μέσον μπορεί να αποτελείται από μια φυσική ρητίνη (Εικόνα 44) ή έλαιο, μετά από τροποποίηση ή όχι, μπορεί να είναι επίσης συνθετική ρητίνη, ή τέλος, ένα βερνίκι που προέρχεται από συνδυασμό των προηγούμενων συστατικών.

Με τον όρο ρητίνη εννοείται σχεδόν κάθε ουσία κάποιου ρευστού, που όταν στερεοποιηθεί, δημιουργεί ένα σκληρό βερνίκι ή υαλώδες επίστρωμα ως «φινίρισμα».



Εικόνα 44. Φυσική ρητίνη από πεύκο (ρετσίνι)

Συνήθως ο φορέας στη βιομηχανία χρωμάτων περιέχει μία ή περισσότερες συνθετικές ρητίνες. Παρακάτω σημειώνονται οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες συνθετικές ρητίνες:

- αλκυδικές,
- εποξειδικές,
- πολυουρεθάνης,
- ακρυλικές,
- βινυλικές,
- σιλικόνης,
- χλωριωμένου καουτσούκ,
- πολυεστέρες,
- εστέρες κυτταρίνης και άλλες.

Συχνά οι ρητίνες βρίσκονται διαλυμένες σε οργανικούς διαλύτες, ή σε υδατικές διασπορές, γαλακτώματα, υδατοδιαλυτές μορφές κτλ. Επίσης, ορισμένες συνθετικές ρητίνες έχουν ως βάση τα έλαια, κάποιες φυσικές ρητίνες ή και συνδυασμό των δύο. Περίπου μέχρι τη δεκαετία του '60 τα ξηραίνόμενα έλαια ήταν τα πιο κοινά συνδετικά μέσα στη χρωματοβιομηχανία. Είναι ουσίες που όταν εφαρμοστούν ως φιλμ, στεγνώνουν και δημιουργούν έναν ξηρό υμένα-«πέτσα». Ο λιναρόσπορος ή λινέλαιο

ήταν από τα πιο συνηθισμένα ξηραϊνόμενα έλαια, καθώς απαιτεί δύο με τρεις ημέρες για να στεγνώσει, ενώ άλλα, όπως το λάδι σόγιας μπορεί να χρειαστεί μέχρι και δέκα ημέρες.

Εποξικές ή Εποξειδικές Ρητίνες

Οι εποξικές ή εποξειδικές ρητίνες είναι και αυτές που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των χρωμάτων και υφαλοχρωμάτων αντίστοιχα.

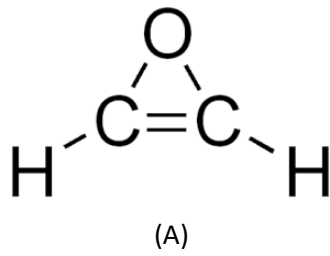
Οι εποξικές ρητίνες είναι παχύρρευστα ημιδιαφανή υγρά, υψηλού ιξώδους, που χρησιμοποιούνται είτε μόνα είτε σε συνδυασμό με άλλα για την παραγωγή σύνθετων ενισχυμένων υλικών. Οι τύποι των εποξικών ρητινών που χρησιμοποιούνται, ποικίλουν ανάλογα με τις απαιτούμενες ιδιότητες των υλικών που παράγονται, και ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής που ακολουθείται. Οι χρήσεις τους είναι πολυάριθμες και το τελικό προϊόν ανθεκτικό, δεν στρεβλώνει ούτε συρρικνώνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα, εξαιτίας των υψηλών μηχανικών αντοχών των συστημάτων αυτών. Αναφέρονται πολλά παραδείγματα σε πολλούς τομείς εφαρμογών, όπως ταχύπλοα σκάφη και άλλα.

Γενικότερα, οι εποξικές ρητίνες βασίζονται στην οργανική ένωση οξιρένιο (*oxirene*), (Εικόνα 45α) που περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, με τύπο C_2H_2O αλλά πρόκειται μάλλον για μια υποθετική οργανική ετεροκυκλική ένωση, καθώς δεν έχει διευκρινιστεί εάν μπορεί να υπάρξει ως αυτόνομη ένωση ή εάν δημιουργείται μόνο μια ασταθής μεταβατική κατάσταση, που υφίσταται μόνο για ορισμένα κλάσματα sec.

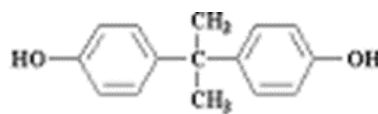
Στην πραγματικότητα πρόκειται για ένα ετεροκυκλικό αιθέρα, που περιέχει έναν τριμελή οξιρανικό δακτύλιο, δηλαδή έναν δακτύλιο που διαθέτει ένα (1) άτομο οξυγόνου και δύο (2) άτομα άνθρακα, που συνδέονται με έναν διπλό δεσμό.

Το μόριο του οξιρενίου παρουσιάζει μεγάλη ενέργεια γωνιακής παραμόρφωσης δεσμών, λόγω της αναγκαστικής παραμόρφωσης των γωνιών μεταξύ των δεσμών, όπως συναντάται και στο κυκλοπροπένιο, με συνέπεια τα οξιρένια να εμφανίζουν συνδυασμό στις ιδιότητες κυκλοπροπενίων και οξιρανίων. Τα οξιρένια αντιδρούν εύκολα με ηλεκτρονιόφιλα και πυρηνόφιλα αντιδραστήρια (αντιδράσεις 1,3-κυκλοπροσθήκης με διάνοιξη δακτυλίου), σχεδόν πάντα με διάσπαση ενός δεσμού C-O. Ο διπλός δεσμός είναι διαθέσιμος και για αντιδράσεις προσθήκης.

Οι συνηθέστερες ενώσεις για την παραγωγή εποξικών ρητινών είναι η επιχλωρυδρίνη (epichlorhydrin) και η δισφαινόλη-A (bisphenol A), (Εικόνα 45β).



Επιχλωρυδρίνη



Δισφαινόλη Α

B

Εικόνα 45. Οι χημικοί τύποι του οξιρενίου (A), και (B) της επιχλωρυδρίνης, της δισφαινόλης-Α, αντίστοιχα

Οι εποξικές ρητίνες θεωρούνται υγρά χαμηλού ιξώδους ή στερεά μεγάλου μοριακού βάρους και αν πολυμεριστούν με τον κατάλληλο σκληρυντή μπορούν να σχηματίσουν φιλμ στις επιφάνειες.

Στην πράξη, απαιτείται κατάλληλη επεξεργασία της επιφάνειας, για να είναι καθαρές, χωρίς υγρασία, και απαλλαγμένες από σκόνη, λάδια, σκουριά ή προϊόντα διάβρωσης, και άλλα σαθρά υλικά, που εμποδίζουν την πρόσφυση με την επιφάνεια, όπου θα εφαρμοστούν. Πριν την εφαρμογή τους, το υπόστρωμα υφίσταται κατάλληλη προετοιμασία με βούρτσισμα, τρίψιμο, αμμοβολή κλπ. και στη συνέχεια απομακρύνεται η σκόνη από την επιφάνεια.

Τα χρώματα, που χρησιμοποιούν ως συνδετικό μέσο τις εποξικές ρητίνες, αναφέρονται και ως χρώματα δύο συστατικών, με το πρώτο συστατικό να είναι η εποξική ρητίνη και το δεύτερο ο σκληρυντής, και αναμειγνύονται σε ορισμένες αναλογίες.

Για τον έλεγχο της ποιότητας των εποξειδικών ρητινών ισχύουν ειδικές προδιαγραφές A.S.T.M. (American Society for Testing and Material) που αφορούν ιδιότητες, όπως αντοχή, ιξώδες, μέτρο ελαστικότητας και άλλες. Επίσης, πρέπει να εξασφαλίζεται ότι

οι μηχανικές αντοχές του τελικού επιστρώματος είναι βελτιωμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες αντοχές της επιφάνειας, όπου θα εφαρμοστεί το υλικό αυτό.

Οι εποξικές ρητίνες χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βιομηχανία αλλά και στη ναυτιλία ως αστάρια (πρώτη στρώση επικάλυψης αλλά και ως ενδιάμεσα συνδετικά εξαιτίας της χαμηλής απόδοσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία.

Χρωστικές – Πιγμέντα (Pigments)

Τα πιγμέντα ή χρωστικές ουσίες είναι ξηρές σκόνες, που δεν διαλύονται στο συνδετικό υλικό αλλά διασπείρονται με κατάλληλες τεχνικές άλεσης. Προέρχονται από φυσικά μεταλλεύματα και συνηθέστερα από μεταλλικά οξείδια ή από οργανικές ενώσεις.

Χρησιμοποιούνται προκειμένου να ενισχύσουν δομικά ένα επίστρωμα, να το κάνουν πιο ανθεκτικό, αυξάνοντας τον χρόνο ζωής του, να παρέχουν ή να βελτιώσουν τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες, να του προσδώσουν καλυπτικότητα, χρώμα και στιλνότητα, προσφέροντας επομένως τα επιθυμητά αισθητικά αποτελέσματα.

Τα πιγμέντα πρέπει να είναι συμβατά με τα συνδετικά υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν επειδή μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοσή τους, ενώ θα πρέπει να παρουσιάζουν αντίσταση σε διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Η κατά όγκο συγκέντρωση των πιγμέντων (pigment volume concentration – PVC) σε ένα συνδετικό είναι καθοριστικής σημασίας για την απόδοση της επικάλυψης.

Γενικά, μπορεί να διατυπωθεί ότι τα πιγμέντα υπηρετούν τρεις (3) κύριες λειτουργίες:

- Οπτικές λειτουργίες, καθώς δίνουν στο χρώμα το επιθυμητό οπτικό αποτέλεσμα γυαλάδα και αδιαφάνεια
- Προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία στην οποία είναι ευαίσθητο το συνδετικό μέσο – ρητίνη
- Ενίσχυση για το ίδιο το χρώμα, καθώς βοηθούν το συνδετικό μέσο να αποκτήσει καλή πρόσφυση με την επιφάνεια.

Για να είναι αποτελεσματικό ένα πιγμέντο πρέπει να γίνει σωστά η διασπορά του εντός του διαλύτη και να βρίσκεται σε επαφή μαζί του. Ένας από τους λόγους που κατά την παραγωγική διαδικασία απαιτείται συνεχής ανάδευση όταν προστίθεται ένα πιγμέντο.

Εάν ένα πηγμέντο δεν διαλυθεί καλά τότε στο τελικό χρώμα θα υπάρχουν ατέλειες γι' αυτό εξάλλου χρησιμοποιούνται επίσης διαβρέκτες και παράγοντες διασποράς για να βελτιωθούν οι ιδιότητες αυτές των διαλυτών και των συνδετικών μέσων.

Διαλύτες (Solvents)

Οι διαλύτες είναι χημικές ενώσεις οι οποίες βρίσκονται συνήθως σε υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου. Οι διαλύτες διαλύουν τα στερεά και τα υψηλού ιξώδους συστατικά του συνδετικού μέσου (binder), παραμένουν στο χρώμα για όσο χρόνο βρίσκεται σε υγρή μορφή και μετά απομακρύνονται μέσω της εξάτμισης.

Έχουν ως ρόλο να μειώσουν τις ασυμβατότητες μεταξύ των συστατικών ενός χρώματος, να βελτιώσουν τη διαβροχή και διασπορά των πηγμένων και να ελέγξουν τη σταθερότητα και το ιξώδες της επικάλυψης (coating). Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης στην επιφάνεια οι διαλύτες πρέπει να εξατμίζονται το συντομότερο αφήνοντας το επιθυμητό φίλμ.

Αν δεν ληφθούν ιδιαίτερα μέτρα, οι διαλύτες εισέρχονται στην ατμόσφαιρα ως απόβλητα. Προκειμένου να προστατευτεί το προσωπικό που εφαρμόζει την επικάλυψη από την τοξικότητα κάποιων διαλυτών πολλές φορές λαμβάνονται επιπρόσθετα μέτρα, όπως εξαερισμός του χώρου ή εφαρμογή ειδικών προστατευτικών επικαλύψεων στο προσωπικό. Για την προστασία του περιβάλλοντος και των εργαζομένων προτείνονται επίσης άλλα μέτρα, όπως η ανάπτυξη νέων χρωμάτων με πολύ μικρές ή και καθόλου ποσότητες διαλύτη, κτλ.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία χρωμάτων περιλαμβάνουν τις παρακάτω κατηγορίες ενώσεων:

- Υδρογονάνθρακες: White spirit (υποκατάστατο νεφτιού), ξυλόλη, τολουόλη, νάφθες
- Αλκοόλες: Βουτανόλες, ισοπροπανόλη
- Εστέρες: Οξικός αιθυλεστέρας και βουτυλεστέρας κ.ά.
- Κετόνες: MIBK, MEK
- Γλυκολ-αιθέρες και άλλοι διαλύτες.
- Στους διαλύτες μπορεί να συμπεριληφθεί και το νερό, που αφορά τα υδατοδιαλυτά χρώματα.

Πρόσθετα (Additives)

Τα χρώματα περιέχουν, εξτός από τα βασικά συστατικά, ορισμένα άλλα συστατικά, τα λεγόμενα *πρόσθετα*, που προστίθενται σε μικρότερα ποσοστά, για να διευκολύνουν την παραγωγή τους και να εξασφαλίσουν το τελικό αποτέλεσμα με οικονομικό τρόπο.

Μερικά χαρακτηριστικά από την κατηγορία «πρόσθετα» είναι:

- *Τα πηκτικά, ρευστοποιητές και βελτιωτικά ροής:* παρέχουν το κατάλληλο ιξώδες, ώστε το χρώμα να μπορεί να εφαρμοστεί σωστά.
- *Οι διαβρέκτες:* σταθεροποιούν το χρώμα για να μην αποκολληθεί ή για να είναι κατάλληλου πάχους κατά την εφαρμογή του, ενώ ταυτόχρονα εξασφαλίζουν ότι οι χρωστικές-πιγμέντα θα παραμένουν σε διασπορά για υψηλή και ομοιόμορφη στιλπνοτητα και καλυπτικότητα. Ακόμη συντελούν στη διαβροχή της επιφάνειας που βάφεται, μειώνοντας την επιφανειακή τάση του χρώματος.
- *Τα μυκητοκτόνα – βιοκτόνα:* βοηθούν στην αποφυγή ανάπτυξης βακτηρίων για όσο χρόνο παραμένουν στην συσκευασία τους αλλά και μετά την εφαρμογή του χρώματος στην επιφάνεια.
- *Τα αντιαφριστικά:* διασπούν τις φυσαλίδες που σχηματίζονται στο χρώμα όταν αναμειγνύεται στο εργαστήριο κατά την παραγωγή και όταν εφαρμόζεται στην επιφάνεια.
- *Οι συνδιαλύτες, πλαστικοποιητές ή αντιπηκτικά:* συντελούν στο να μην καταστραφεί το χρώμα, όταν βρίσκεται σε χαμηλές θερμοκρασίες στην αποθήκη, αλλά και την ρητίνη-συνδετικό μέσο στη δημιουργία του φιλμ, κατά την εφαρμογή τους σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Ο ρόλος των προσθέτων είναι εξίσου σημαντικός με τα υπόλοιπα συστατικά. Είναι καθοριστικός κατά την παραγωγική διαδικασία καθώς με την παρουσία τους το χρώμα αποκτά τελικά τις επιθυμητές ιδιότητες και εξασφαλίζουν το επιθυμητό αποτέλεσμα με οικονομικό τρόπο.

3.3. ΔΡΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ

- **Οργανοασπιτερικές ενώσεις με κυριότερο τον τριβουτυλοκασσίτερο (TBT):** Οι ενώσεις αυτές διαθέτουν ομοιοπολικό δεσμό C-μετάλλου. Καθώς ο Sn έχει υβριδισμό sp^3 , είναι δυνατόν να σχηματίσει μέχρι τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλα άτομα ή ομάδες. Μια απλοποιημένη μορφή των ενώσεων αυτών δίνεται στον γενικό τύπο R_nSnX_{4-n} , ($n = 1 - 4$), όπου R = αλκύλιο ή αρύλιο, X = ανιόν, π.χ. αλογονοανιόν, ανιόν οργανικού οξέος, υδροξείδιο.
- **Χαλκός - ενώσεις του χαλκού** (Μεταλλικός χαλκός, κράματα χαλκού, ανόργανες - οργανικές και αρωματικές ενώσεις του χαλκού)
- **Οργανικές βιοκτόνες ουσίες** (ετεροκυκλικές αμίνες, αρωματικά αλογονίδια, καρβαμιδικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως ζιζανιοκτόνα, μηκητοκτόνα και βακτηριοκτόνα)
- **Φυσικές βιοκτόνες ουσίες** (από φυτά και οργανισμούς, που αν και δεν είναι εύκολο να απομονωθούν ή να συντεθούν, αποτελούν πιο ασφαλείς και φιλικές λύσεις προς το περιβάλλον) (Omae, 2003a, Αθανασάκη, 2005).

3.4. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Τα χρώματα χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες ιδιότητες (φυσικές, χημικές και φυσικοχημικές), που μπορούν να επηρεάσουν την χρήση, την εφαρμογή του και την συμπεριφορά τους. Διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- Ιδιότητες υγρού χρώματος (πριν την εφαρμογή)
- Ιδιότητες κατά την εφαρμογή
- Ιδιότητες του ξηρού υμένα

Ιδιότητες υγρού χρώματος (πριν την εφαρμογή)

Οι κύριες ιδιότητες του χρώματος πριν την εφαρμογή του, δηλαδή μέσα στη συσκευασία του είναι:

- Ιξώδες: Το ιξώδες είναι η ιδιότητα που ενδιαφέρει περισσότερο τον εφαρμοστή του χρώματος (βαφέα), ιδιαίτερα εάν αυτό εφαρμόζεται με ψεκασμό, οπότε παιατείται

κατάλληλη αραίωση. Το ιξώδες μετριέται με κατάλληλα συστήματα, όπως το κύπελλο ροής, τα κύπελλα Ford (ASTM), DIN, BS, ΕΛΟΤ/ ISO και άλλα.

- Πυκνότητα, ειδικό βάρος.
- Σημείο ανάφλεξης: αφορά την ασφάλεια κατά την αποθήκευση και την μεταφορά των υλικών.
- Βαθμός λειοτριβήσης: αφορά το μέγεθος των κόκκων των στερεών.
- Περιεκτικότητα κατά βάρος ή κατ' όγκο: Η περιεκτικότητα στερεών κατ' όγκον δείχνει την % αναλογία του όγκου των στερεών (μη πτητικών) συστατικών στο συνολικό όγκο του χρώματος. Τα στερεά συστατικά του χρώματος, δηλαδή τα πιγμέντα και ο φορέας, είναι τελικά το υλικό που παραμένει στη βαμμένη επιφάνεια μετά την απομάκρυνση των διαλυτών και γενικά των πτητικών. Από την περιεκτικότητα κ.ο. σε στερεά υπολογίζεται η θεωρητική απόδοση του χρώματος.

Σημειώσεις:

- Η πρακτική απόδοση ενός χρώματος είναι αυτή που κυρίως ενδιαφέρει τον χρήστη. Δείχνει πόσα m² καλύπτει 1L του χρώματος για δεδομένο πάχος ξηρού υμένος.
- Στα χρώματα δυο συστατικών, όπως είναι τα εποξικά υπάρχει μια πολύ σημαντική ιδιότητα που λέγεται χρόνος ζωής μίγματος (pot life). Είναι ο χρόνος κατά τον οποίο το μίγμα των δυο συστατικών μπορεί να εφαρμοσθεί στην επιφάνεια προς βαφή χωρίς να έχει χάσει τις ιδιότητες του. Ο χρόνος αυτός είναι δεδομένος για κάθε είδος και εξαρτάται από την θερμοκρασία: μειώνεται όσο αυτή αυξάνει. Πρέπει να δοθεί προσοχή, διότι μερικές φορές, ιδίως σε χρώματα δυο συστατικών υδατικής βάσης, το μίγμα παραμένει υγρό και μετά την πάροδο του χρόνου ζωής, οπότε ξεγελά αυτόν που το εφαρμόζει. Στις περιπτώσεις αυτές πρέπει το μίγμα να αχρηστεύεται, έστω και αν φαίνεται σε καλή κατάσταση, διότι καθώς φαίνεται, έχει χάσει τις ιδιότητες του (πρόσφυση, αντοχές κτλ.)

3.5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ

Οι ιδιότητες που ενδιαφέρουν κατά την εφαρμογή του χρώματος είναι οι παρακάτω:

□ Ο χρόνος ξήρανσης: πρακτικά, έχει καθιερωθεί να εξετάζονται τρεις από τους οκτώ διαφορετικούς χρόνους ξήρανσης αυτούς, που αναφέρονται θεωρητικά:

- i. Ο χρόνος ξήρανσης κατά την επαφή, που είναι ο χρόνος κατά τον οποίον το χρώμα γίνεται κολλώδες και δεν είναι πλέον ρευστό. Στην πράξη αναφέρεται και ως “τράβηγμα”.
- ii. Ο χρόνος επιφανειακής ξήρανσης, δείχνει ότι το χρώμα δεν κολλά πλέον, αλλά ακόμα δεν είναι εντελώς ξηρό. Στην ελαφρά χάραξη αφήνει ίχνη.
- iii. Ο χρόνος πλήρους ξήρανσης, είναι εκείνος, που ο υμένας του χρώματος έχει πλήρως μορφωποιηθεί και δεν παραμορφώνεται εάν ασκηθεί πίεση με τον αντίχειρα καθώς τον περιστρέφουμε πάνω του.

Τονίζεται, επίσης, ότι οι χρόνοι ξήρανσης εξαρτώνται σε καθοριστικό βαθμό από τις συνθήκες εφαρμογής τους, όπως τη θερμοκρασία, την σχετική υγρασία, τον αέρα, ακόμα και το πάχος του υμένα κτλ. Συνήθως, στα φυλλάδια των κατασκευαστών γίνεται αναφορά στους χρόνους ξήρανσης σε ορισμένες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες (π.χ. 20, 23 ή 25°C) και σε συνθήκες υγρασίας (π.χ. 50% σχετική υγρασία), κάτω από σταθερές τις άλλες συνθήκες ατμόσφαιρας και πάχους ξηρού υμένα.

- iv. Στα χρώματα δυο συστατικών οι χρόνοι συνδέονται επίσης, και με την χημική αντίδραση για την πλήρη τους ωρίμανση (curing). Ως χρόνος πλήρους αντίδρασης (full curing) αναφέρεται εκείνος, που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση μεταξύ των συστατικών του χρώματος. Μετά από αυτό τον χρόνο η επιφάνεια που έχει βαφτεί, μπορεί να χρησιμοποιηθεί, όπως, π.χ. να εκτεθεί στο θαλασσινό νερό, να καταπονηθεί μηχανικά κτλ. Για τα χρώματα δυο συστατικών μπορεί να φθάσει και τις επτά ημέρες, ενώ νωρίτερα, το χρώμα δεν διαθέτει ακόμη όλες τις επιθυμητές του ιδιότητες (χημικές, μηχανικές κτλ).

□ Βαθμός ευκολίας ή δυσκολίας εφαρμογής: δεν ορίζεται ακριβώς με όρους φυσικοχημικούς, αλλά είναι πολύ σημαντική για τον εφαρμοστή του χρώματος (βαφέα) και ελέγχεται συνήθως με ορισμένα πρότυπα.

□ «Δάκρυσμα»: με τον όρο αυτό αναφέρεται το πιθανό «τρέξιμο» του χρώματος, όταν το πάχος του υγρού υμένα του ξαπερνά ένα ορισμένο όριο.

□ Συμβατότητα χρώματος με την επιφάνεια (compatibility): θεωρείται η συμβατότητα με εκείνη την επιφάνεια του υλικού που πρόκειται να βαφτεί (μέταλλο, ξύλο, τσιμέντο), ή το προηγούμενο υλικό πάνω στο οποίο θα εφαρμοστεί το χρώμα (δηλαδή το υπόστρωμα, αστάρι ή προηγούμενο χρώμα). Η συμβατότητα ενός χρώματος με ένα άλλο είναι σημαντική ιδιότητα και φυσικά, αναφέρεται η συμβατότητα μεταξύ ξηρών στρωματων, καθώς ένα τα δύο χρώματα δεν είναι συμβατά, τότε το χρώμα θα αποκολληθεί.

Σε κάθε σύστημα χρωμάτων εφαρμόζεται συνήθως ένας τύπος για όλες τις στρώσεις (π.χ. εποξικό), ενώ όταν προτείνονται συστήματα που περιλαμβάνουν διαφορετικά είδη χρωμάτων σε κάθε στρώση, όπως π.χ. υποστρώματα εποξικό και τελικό πολουρεθάνης, τότε θα πρέπει πριν την εφαρμογή τους να ελέγχεται η συμβατότητα μεταξύ τους, και βεβαίως, αυτό ισχύει και κατά την συντήρηση της βαφής. Συνήθως, τα τεχνικά φυλλάδια των χρωμάτων αναφέρουν μερικά είδη τους με τα οποία είναι συμβατό το καθένα από αυτά.

□ Πάχος υγρού υμένα: Πρόκειται για ένα φυσικό μέγεθος, που μετριέται πρακτικά κατά την εφαρμογή ενός χρώματος, χωρίς να αποτελεί ακριβώς για μια ιδιότητά του. Η μέτρηση του είναι σημαντική, καθώς από αυτό καθορίζεται και το πάχος του ξηρού υμένα που θα δημιουργηθεί, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Για τη μέτρηση αυτή, υπάρχουν πολλοί τρόποι με βάση διάφορα πρότυπα, ενώ για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται μικρές, εύχρηστες και πολύ οικονομικές συσκευές.

3.6. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΞΗΡΟΥ ΥΜΕΝΑ

Οι ιδιότητες αυτές είναι πολύ σημαντικές για τον χρήστη (εφαρμοστή - βαφέα) και περιλαμβάνουν τις παρακάτω:

□ Απόχρωση: η οποία αφορά μόνο τα τελικά χρώματα. Υπάρχει κάποιο δείγμα για σύγκριση, το οποίο συνοδεύει την προδιαγραφή ή γίνεται αναφορά σε κάποιο από τα διεθνή πρότυπα χρωματολογία π.χ. RAL, B.S., U.S. Federal standard κτλ. ή σε χρωματολόγιο της κατασκευάστριας εταιρείας.

Η απόχρωση συνήθως αποδίδεται κωδικά με κάποιους αριθμούς. Ανάμεσα στα συστήματα αριθμητικής έκφρασης της απόχρωσης, τα πιο συνηθισμένα είναι: CIE

(LAB) με τις τιμές των L^* , a^* και b^* , CIE γεωμετρικό με τις τιμές των L^* , Cab^* και οι χρωματικές συντεταγμένες X, Y, Z.

□ Στιλπνότητα: Είναι η ένδειξη της γυαλάδας του ξηρού υμένα και μετριέται με ειδικές συσκευές (στιλπνόμετρα των 60° , 20° ή 85°), ανάλογα με τα πρότυπα που εξετάζονται, αλλά η γωνία 60° χρησιμοποιείται συνήθως. Για ευρύτερη γκάμα μετρήσεων και για μετρήσεις με μεγαλύτερη ακρίβεια, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η γωνία 20° για τα πολύ στιλπνά χρώματα, καθώς και η γωνία 85° για ματ χρώματα. Είναι πολύ σημαντικό για ένα χρώμα να μπορεί να διατηρεί σταθερή τη στιλπνότητά του.

□ Καλυπτικότητα: Δείχνει το βαθμό στον οποίο μπορεί να καλύψει το υπόστρωμα και διαφοροποιείται από την απόδοση του χρώματος και μετριέται σε ορισμένη απόδοση ή σε ορισμένο πάχος υμένους.

□ Λευκότητα: έχει ενδιαφέρον μόνο για τα λευκά χρώματα και κυρίως αναφέρεται σε διακοσμητικά και οικοδομικά χρώματα ή όταν βάφονται συγκεκριμένης χρήσης αντικείμενα, όπως ηλεκτρικές συσκευές κτλ., οπότε η λευκότητα και η διατήρησή της αποτελούν σημαντικές ιδιότητες.

□ Ευκαμψία - Ελαστικότητα: Ανάλογα με το πρότυπο δοκιμών, γίνεται μέτρηση ή σύγκριση της ελαστικότητας, όπως αναφέρεται παρακάτω.

- i. Δοκιμή κάμψης γύρω από άξονα (κυλινδρικό ή κωνικό),
- ii. Δοκιμή κοίλανσης, όπου στο δοκίμιο σχηματίζεται με πολύ μικρή ταχύτητα μία κοίλανση, και
- iii. Δοκιμή πίπτοντος βάρους, που δημιουργείται όπως προηγουμένως στην κοίλανση, αλλά με απότομη πτώση βάρους.

□ Σκληρότητα: Δείχνει την αντίσταση ενός υλικού στη χάραξη μέσω ενός σκληρού και αιχμηρού αντικειμένου (διεισδυτής) και μετριέται με διάφορες μεθόδους.

□ Μέτρηση απόσβεσης ταλαντώσεων εκκρεμούς

□ Χάραξη

□ Αυλάκωση

□ Πρόσφυση: η πιο πρακτική μέθοδος για τον έλεγχο της πρόσφυσης είναι η μέθοδος της σταυροειδούς εγκοπής.

□ Αντοχή στις καιρικές συνθήκες: Ο έλεγχος των χρωματισμένων επιφανειών πραγματοποιείται είτε με φυσική έκθεση στις καιρικές συνθήκες ή με κατάλληλες συσκευές (συσκευές επιταχυνόμενης γήρανσης).

- Αντοχή σε διάφορα περιβάλλοντα και ειδικές συνθήκες. Ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής, πραγματοποιούνται οι κατάλληλες δοκιμές, όπως π.χ. στα υφαλοχρώματα πραγματοποιείται εμβάπτιση του δοκιμίου σε θαλασσινό νερό για ορισμένο χρονικό διάστημα και μετά ελέγχεται το προϊόν.
- Αντοχή σε διάφορα υγρά: μελετάται η αντοχή ανάλογα με τις απαιτήσεις του τελικού χρήστη.
- Αντοχή στην τριβή.

Γενικά, η αξία προσδιορισμού της κάθε ιδιότητας καθορίζεται από τις συνθήκες κάθε φορά, στις οποίες πρόκειται να εκτεθεί το κάθε χρώμα κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του. Επομένως, πρακτικά, για να γίνει ο έλεγχος καθεμιάς από αυτές τις ιδιότητες θα πρέπει να ακολουθούνται τα κατάλληλα πρότυπα του ΕΛΟΤ ή άλλα, και να γίνεται χρήση των απαραίτητων και κατάλληλων οργάνων και συσκευών.

3.7. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ

Οι κυριότερες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα υφαλοχρώματα εξαρτώνται από τα παρακάτω:

- Το συνδετικό μέσον που περιέχει
- Τον τύπο της δραστικής ουσίας και την συγκέντρωσή της
- Τον ρυθμό διάχυσης της δραστικής ουσίας στο περιβάλλον
- Την αποτελεσματικότητα της δραστικής ουσίας να αντιμετωπίσει την βιοσυσσώρευση

Γενικά, η δραστηριότητα του υφαλοχρώματος καθορίζεται με βάση την περιεκτικότητα του στη δραστική ουσία, αλλά και τον ρυθμό διάχυσης αυτής στο θαλάσσιο περιβάλλον. Συνήθως, ο χρόνος ζωής των υφαλοχρωμάτων επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Συχνότητα ανάγκης εφαρμογής του υφαλοχρώματος
- Πάχος επιστρώματος που απαιτείται
- Ταχύτητα κίνησης σκάφους/πλοίου
- Συνθήκες του θαλάσσιου περιβάλλοντος
- Συνδετικό μέσον που χρησιμοποιείται
- Ποσότητα δραστικής ουσίας που περιέχει το υφαλόχρωμα

3.8. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΛΟΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ

Η προετοιμασία της μεταλλικής επιφάνειας αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την επιτυχή εφαρμογή και αποτελεσματικότητα ενός συστήματος επίστρωσης. Η κατάλληλη προετοιμασία αποσκοπεί στην απομάκρυνση των ακαθαρσιών και στην αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, εξασφαλίζοντας έτσι την ισχυρή πρόσφυση αυτής με το σύστημα επίστρωσης (Καμπέρη, 2004, Πριονάς, 2015).

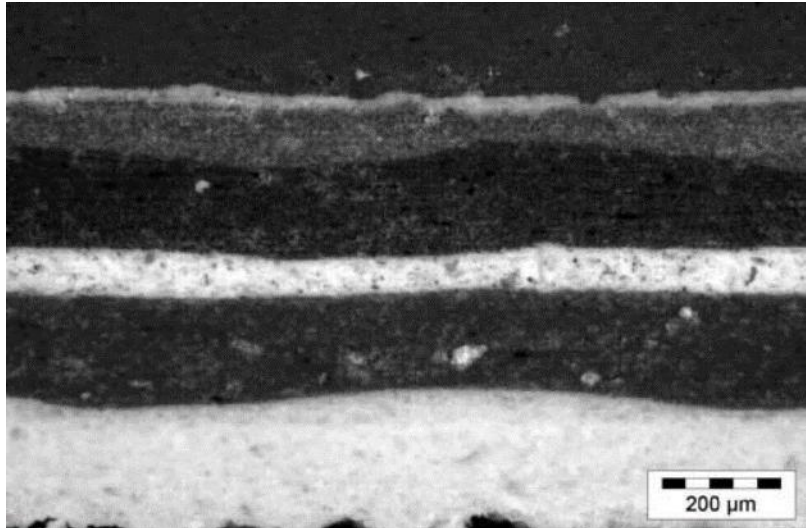
Οι κυριότερες μέθοδοι προετοιμασίας των χαλύβδινων επιφανειών είναι οι εξής:

- Απολίπανση
- Μηχανικός καθαρισμός
- Καθαρισμός με ψηγματοβολή
- Καθαρισμός με φλόγα
- Χημικός καθαρισμός – Εμβάπτιση σε οξέα

3.9. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ

Ανάλογα με το χρώμα και την επιφάνεια, επιλέγεται ο κατάλληλος τρόπος εφαρμογής του χρώματος. Οι κυριότεροι τρόποι εφαρμογής των υφαλοχρωμάτων είναι με το πινέλο, το ρολό ή με ψεκασμό (σπρέι ή εκνέφωση).

Η εφαρμογή με το πινέλο ή το ρολό θεωρείται χρονοβόρα και ακριβή, ενώ απαιτεί επίσης, αρκετό κόπο από τον εφαρμοστή ειδικά, εάν πρόκειται για μεγάλες επιφάνειες. Το αποτέλεσμα δεν διαθέτει μεγάλη ομοιομορφία, αλλά είναι κατάλληλη για περιοχές με δύσκολη γεωμετρία (γωνίες, αιχμές, κτλ.) ή εκεί όπου δεν επιτρέπεται η βαφή με ψεκασμό (λόγω ανεπάρκειας εξαερισμού, κτλ.). Η μέθοδος με ψεκασμό εφαρμόζεται σε μεγαλύτερες επιφάνειες και είναι ταχύτερη, απαιτεί φυσικά κατάλληλο εξοπλισμό και συνθήκες εργασίας, αλλά εξασφαλίζει μεγαλύτερη ομοιομορφία και μεγαλύτερη οικονομία σε χρώμα και υλικά (Καμπέρη, 2004).



Εικόνα 46. Εικόνα από κάθετη τομή από βαφή πολλαπλής επίστρωσης σε γάστρα πλοίου (Yebara 2009)

3.10. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΤΟΝ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΠΟΥ ΕΠΙΣΤΡΩΘΗΚΑΝ ΜΕ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΚΤΕΘΗΚΑΝ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΣΕ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

1. **Παχυμέτρηση:** Το πάχος της επίστρωσης παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά και την απόδοση της. Για το λόγο αυτό θα πρέπει η επίστρωση να είναι ομοιόμορφη και να διαθέτει ένα ελάχιστο πάχος σύμφωνα με τα πρότυπα που ακολουθούνται και τις ανάγκες της εφαρμογής. Για την μετρηση του πάχους απαιτείται να έχει διαμορφωθεί (ωριμάσει) και στεγνώσει πλήρως η εφαρμοζόμενη επίστρωση. Οι μετρήσεις γίνονται με διάφορα ειδικά όργανα, που βασίζονται σε διάφορες αρχές λειτουργίας (Καρύδης, 2002, Overview, 2012).
2. **Εκτίμηση της μορφολογίας της επιφάνειας:** Η αξιολόγηση της μορφολογίας της επιφάνειας μπορεί να γίνει αρχικά με παρατήρηση δια γυμνού οφθαλμού ή μέσω της εικόνας (φωτογραφίας) των δοκιμίων σε φυσικό μέγεθος, και στη συνέχεια μέσω οπτικού μικροσκοπίου σε κατάλληλη μεγέθυνση (X50, X100 κτλ.). Η εκτίμηση του % ποσοστού της επιφάνειας που έχει επικαλυφθεί από

μικροοργανισμούς (ή % ποσοστό αφθονίας οργανισμών στην επιφάνεια των δοκιμίων) μπορεί να γίνει με την κατάλληλη επεξεργασία της εικόνας των δοκιμίων με εξειδικευμένα προγράμματα, όπως το πρόγραμμα Image J 1.50 b software και της εξέτασης των εικόνων τους μέσω του οπτικού μικροσκοπίου σε μεγεθύνσεις X50 και X100 για την ποσοτική καταγραφή των αποτελεσμάτων σε διάφορους χρόνους έκθεσης στη θάλασσα και την μελέτη της ταχύτητας της ανάπτυξης αυτών στις συγκεκριμένες συνθήκες που μελετώνται.

3. **Ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανάλυσης:** Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον πιο ολοκληρωμένο έλεγχο των οργανικών επιστρωμάτων, καθώς παρέχουν με μεγάλη αμεσότητα και ακρίβεια ποσοτικά αποτελέσματα σχετικά με τις ιδιότητες των οργανικών επιστρώσεων αλλά και του μεταλλικού υποστρώματος. Δίνουν πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες τους, την ακεραιότητα του φιλμ, τον ρυθμό και τον μηχανισμό διάβρωσης των μεταλλικών υποστρωμάτων στα οποία έχουν εφαρμοστεί, πολύ πριν αυτά να γίνουν ορατά σε μακροσκοπικό επίπεδο (Κουλουμπή, 2010). Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) και η ανάλυση ηλεκτροχημικού θορύβου (ENM) είναι δύο σημαντικές μη καταστρεπτικές μέθοδοι, που μπορούν να συμβάλλουν στη μελέτη των οργανικών επικαλύψεων, ωστόσο απαιτούν εξειδικευμένο και ακριβό εξοπλισμό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με βάση την μελέτη και την κατανόηση των όρων, των εννοιών και της θεωρίας που σχετίζεται με τα υφαλοχρώματα, σχεδιάστηκε μια μεθοδολογία εφαρμογής σε μεταλλικό υπόστρωμα και στη συνέχεια, μια σειρά δοκιμών των υφαλοχρωμάτων σε θαλάσσιο περιβάλλον σε στατικές συνθήκες.

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής σε συνεργασία με το Ναυπηγείο της Ελευσίνας. Για το πρακτικό μέρος της εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν 20 μεταλλικά δοκίμια (μαύρη λαμαρίνα του εμπορίου) και 4 τύποι διαφορετικών υφαλοχρωμάτων, όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια της εργασίας.

4.2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Φάση 1^η: Καθαρισμός των δοκιμίων

Αρχικά, πριν εφαρμοστούν οι επιστρώσεις, δηλαδή το αστάρι, και στη συνέχεια, τα υφαλοχρώματα, έπρεπε η μεταλλική επιφάνεια να καθαριστεί προσεκτικά, προκειμένου να απαλλαγεί από τυχόν οξειδία, ακαθαρσίες και ξένα σώματα, σκόνη, γράσα, κτλ. Ο απαραίτητος επιφανειακός καθαρισμός των δυο όψεων των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με γυαλόχαρτο τύπου P500, οπότε τελικά η επιφάνεια είναι λεία και καθαρή από τυχόν οξειδία. Στη συνέχεια, ξεπλύθηκε με ακετόνη και τη χρήση βαμβακιού και λευκού απορροφητικού χαρτιού για την πλήρη απομάκρυνση των υπολειμμάτων λιπαρών υλών και ξένων σωμάτων. Μετά τον καθαρισμό, τα δοκίμια στέγνωσαν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η διαδικασία του καθαρισμού απαιτεί την αυστηρή τήρηση όλων των απαραίτητων μέτρων ασφαλείας και τη χρήση ατομικών μέσων προστασίας (ειδικά γάντια, φόρμα, μάσκα), όπως και έγινε στην παρούσα μελέτη. Ακολούθησε η αρίθμηση για την αρχειοθέτηση των δοκιμίων.

Φάση 2^η: Αστάρωμα δοκιμίων (αντιδιαβρωτική προστασία και υπόστρωμα για βαφή)

Σε αυτή τη φάση εφαρμόστηκε η πρώτη επίστρωση επάνω στα καθαρισμένα δοκίμια. Η επίστρωση αυτή ήταν το αστάρι (primer) και η εφαρμογή του είχε σκοπό την εξασφάλιση αφενός μεν της αντιδιαβρωτικής προστασίας της μεταλλικής επιφάνειας κι αφετέρου την τροποποίηση της επιφάνειας για καλή πρόσφυση, εφόσον το αστάρι δρα ως συνδετική επίστρωση για το υφαλόχρωμα, που θα εφαρμοστεί στην επόμενη φάση. Ως υλικό χρησιμοποιήθηκε ένα αστάρι του εμπορίου (Underwater Primer 26030 Hempel), που προορίζεται για υποβρύχια χρήση, στεγνώνει γρήγορα και περιέχει νιφάδες αλουμινίου.

Φάση 3^η: Βαφή και λήψη εικόνων των βαμμένων δοκιμίων

Η βαφή των δοκιμίων έγινε με την εφαρμογή 4 διαφορετικών εμπορικών τύπων υφαλοχρωμάτων (Εικόνα 47). Η επιλογή τους βασίστηκε στη διαφορετική τεχνολογία, σύνθεση και μηχανισμό δράσης τους, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 8).



Εικόνα 47. Υλικά και βαφή των δοκιμίων

Πίνακας 8. Οι εμπορικοί τύποι υφαλοχρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία.

Εμπορική ονομασία	Περιγραφή	Ιδιότητες και Χρήσεις
1. Hempel's hard racing TelCel 7688W	<p>Υφαλόχρωμα Περιέχει βιοκτόνο (θειοκυανικό χαλκό και πυριθειόνη ψευδαργύρου). Στερεά κ.ο. 54±1% Ενδεικτικό πάχος ξηρής μεμβράνης: 40 μm</p>	<p>Είναι υψηλής απόδοσης, σκληρό αντιρρυπαντικό, εξασφαλίζει μειωμένη τριβή και αυξημένη ταχύτητα. Εφαρμογή σε γιοτ, πλοία, ναυπηγεία. Για σκάφη από υαλόνημα, ξύλο, κόντραπλακέ, χάλυβα και αλουμίνιο. Για βάρκες ισχύος και ιστιοφόρα.</p>
2. Hempel's milleNCT 71890	<p>Υψηλής απόδοσης αυτολειαινόμενο αντιρρυπαντικό. Στερεά κ.ο.56±1%</p>	<p>Για σκάφη από υαλόνημα, ξύλο, κόντρα πλακέ, χάλυβα.</p>
3. Aquaterras 2000, Nippon Paint Marine	<p>Καινοτόμα σύνθεση, χωρίς βιοκτόνα. 37±2% volume solids. 70-140 μm.</p>	<p>Hydrophilic & hydrophobic microdomain structures and hydrolysis reaction. For general ocean-going ships.</p>
4. Ecomar AF 100, Wilckens	<p>Υφαλόχρωμα με βάση το χλωριωμένο ελαστικό, χωρίς κασσίτερο με οξείδιο του χαλκού. Recommended DFT/WFT 50-90 μm. Στερεά κ.ο. 55%.</p>	<p>For normal intervals between dockings with unique effect of surface smoothness and long-life protection of ship's bottom and boottop against fouling.</p>

Όπως είναι ήδη γνωστό, η εφαρμογή των υφαλοχρωμάτων μπορεί να γίνει με ψεκασμό (σπρέι) ή με τη χρήση ρολού. Στη συγκεκριμένη εργασία, για την εφαρμογή του ασταριού και των υφαλοχρωμάτων χρησιμοποιήθηκαν ρολό. Η εφαρμογή των υλικών αυτών έγινε ξεχωριστά για κάθε πλευρά των δοκιμίων, αφού εξασφαλίστηκε ότι το χρώμα στέγνωσε πλήρως, ώστε να μην δημιουργηθούν στη συνέχεια ατέλειες. Ταυτόχρονα, μετρήθηκε το πάχος του υγρού χρώματος, διαδικασία που είναι απαραίτητη για να διαπιστωθεί εάν υπάρχει ομοιομορφία στο πάχος των επιστρώσεων, καθώς τυχόν διαφορές ανάμεσα στις επιστρώσεις των δοκιμίων, ενδέχεται να επηρεάσουν τη συμπεριφορά των υφαλοχρωμάτων όταν αυτά βυθιστούν στο θαλασσινό νερό μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε ειδικό πιστοποιημένο εργαλείο υπολογισμού πάχους υγρού χρώματος (wet film thickness), που μετρά το πάχος (microns) ανά χέρι εφαρμογής χρώματος (Εικόνα 48).

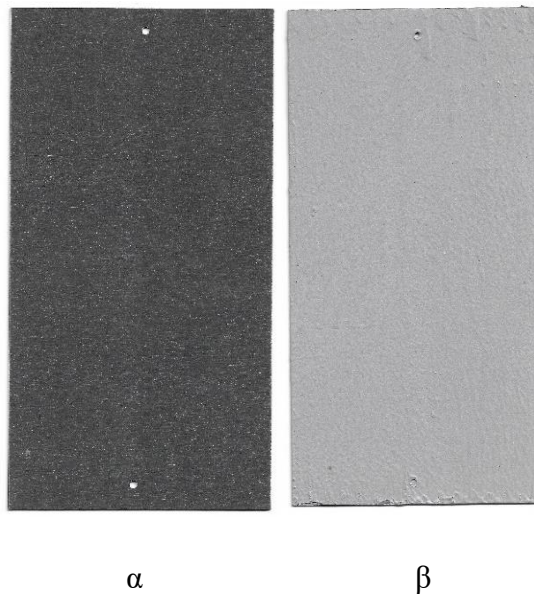


Εικόνα 48. Μέτρηση πάχους υγρού χρώματος

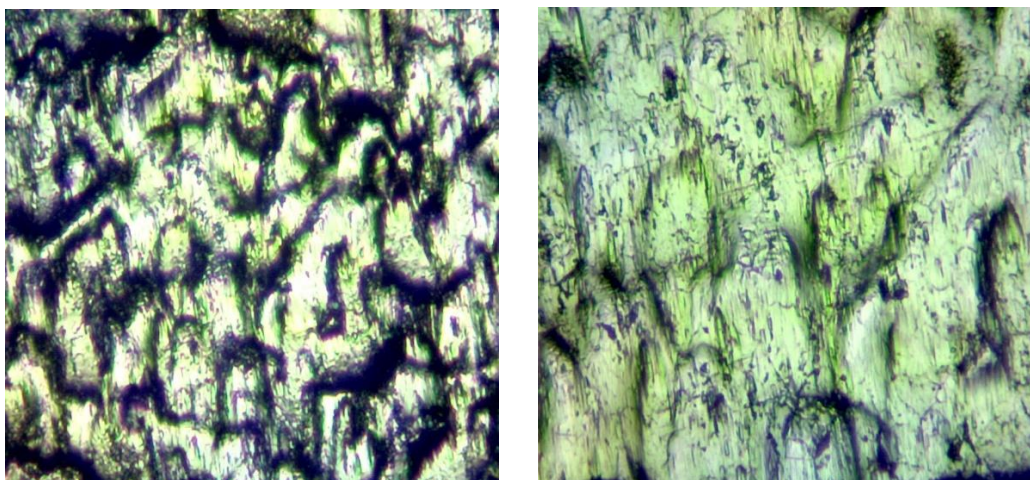


Εικόνα 49. Τα δοκίμια στην τελική μορφή τους μετά την βαφή

Μετά το στέγνωμα των βαμμένων δοκιμίων, ελήφθησαν φωτογραφίες ολόκληρης της βαμμένης επιφάνειας αυτών (Εικόνα 49) και εικόνες σε μεγέθυνση από το μικροσκόπιο (Εικόνες 50, 51), ώστε να κρατηθεί αρχείο και να μπορούν να γίνουν οι κατάλληλες συγκρίσεις μετά την έκθεση των δοκιμίων στο θαλασσινό νερό.



Εικόνα 50. Φωτογραφία του αρχικού δείγματος (μετά τον καθαρισμό)(α), και μετά την εφαρμογή του ασταριού (β)



Εικόνα 51. Εικόνες από το αρχικό δείγμα στο οπτικό μικροσκόπιο α: (μεγέθυνση X50) και β: (μεγέθυνση X100)

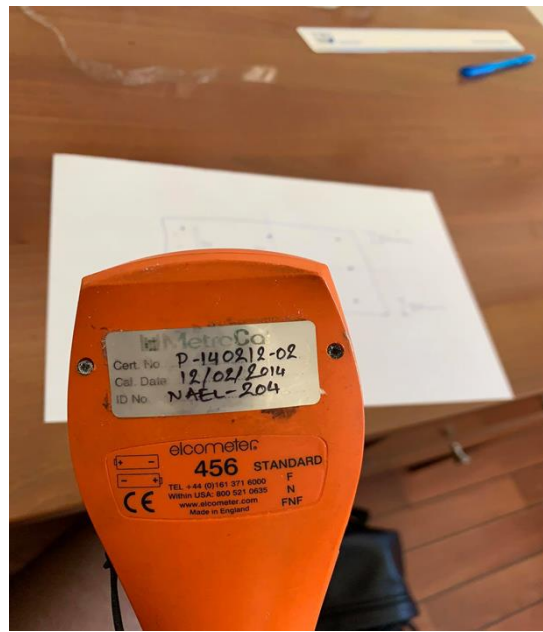
Φάση 4^η: Εμβάπτιση των δοκιμίων στο θαλασσινό νερό

Η 4^η φάση του πειραματικού μέρους της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του Ναυπηγείου της Ελευσίνας. Για το σκοπό αυτό, αρχικά κατασκευάστηκε ένα πλαίσιο (Εικόνα 52) για να τοποθετηθούν τα δοκίμια σε σταθερή θέση και να βυθιστούν στο θαλασσινό νερό σε στατικές συνθήκες.

Πριν τη βύθισή τους στο νερό, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του πάχους του ξηρού υμένα του χρώματος των δοκιμίων με ειδικό όργανο (παχύμετρο τύπου Elcometer F 456), όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες (Εικόνες 53, 54).



Εικόνα 52. Η κατασκευή του πλαισίου για την τοποθέτηση των δοκιμίων



Εικόνα 53. Το παχύμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του πάχους χρώματος



Εικόνα 54: Η διαδικασία της μέτρησης

Αφού μετρήθηκε το πάχος των δυο όψεων (Α και Β) σε όλα τα δοκίμια, έγινε η καταγραφή των τιμών σε πίνακα (Πίνακας 9). Στη συνέχεια τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο πλαίσιο (Εικόνα 55) και ακολούθησε η βύθισή τους μέσα στο θαλασσινό νερό για τη μελέτη της συμπεριφοράς των διαφορετικών υφαλοχρωμάτων (Εικόνες 56, 57).

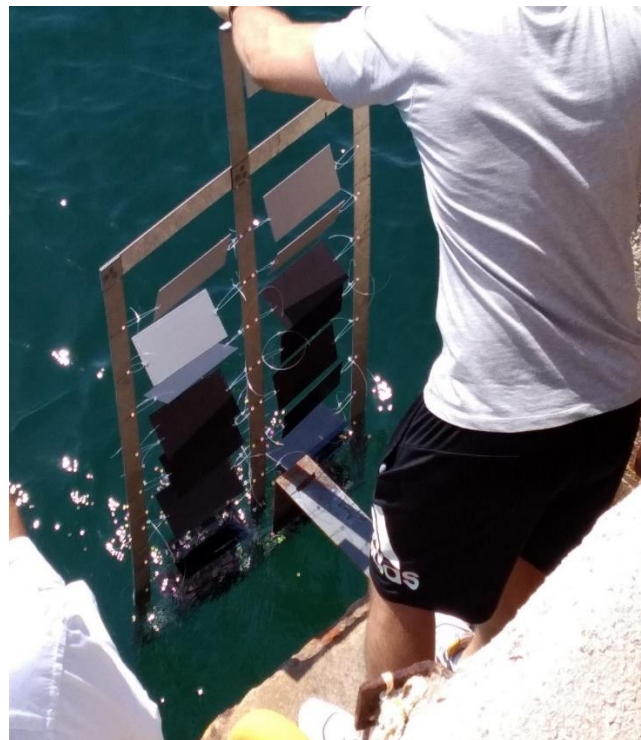
Πίνακας 9. Μετρήσεις του πάχους υφαλοχρωμάτων (μm) σε διάφορες θέσεις στα δοκίμια σύμφωνα με το σχέδιο

	ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΔΟΚΙΜΙΟ	ΑΣΤΑΡΙ	ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑ 1	ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑ 2	ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑ 3	ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑ 4
	3.6	62.8	154	79	92	139
	2.5	55.2	127	78	89	120
	3.3	63.3	126	101	93	115
	2.3	62.7	129	84	104	135
	2.8	50.3	140	102	103	137
	2.7	62.2	127	81	94	101
	3.2	58.1	130	103	97	112
	3.1	63.1	153	102	105	122
	2.8	71.6	140	95	99	144
	3.2	67.8	143	87	106	142
M.0 (μm)	2.95	61.71	136.9	91.2	98.2	126.7





Εικόνα 55. Τα δοκίμια της μελέτης στην τελική τους μορφή, τοποθετημένα στο πλαίσιο, πριν τη βύθισή τους στο θαλασσινό νερό.



Εικόνα 56. Η διαδικασία βύθισης των δοκιμίων στο θαλασσινό νερό στις εγκαταστάσεις του Ναυπηγείου



Εικόνα 57. Τα δοκίμια στερεωμένα στο πλαίσιο και βυθισμένα στο θαλασσινό νερό

4.3. ΣΧΟΛΙΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η καταγραφή της μεθοδολογίας δοκιμών υφαλοχρωμάτων σε θαλάσσιο περιβάλλον σε στατικές συνθήκες. Πραγματοποιήθηκε προετοιμασία των δοκιμών και ακολούθησε η πειραματική διαδικασία της προτεινόμενης μεθοδολογίας με σκοπό την μελέτη της συμπεριφοράς των διαφορετικών υφαλοχρωμάτων έναντι της βιοσυσσώρευσης για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Η σύγκριση των υφαλοχρωμάτων προτείνεται να γίνει μεταξύ της αρχικής και τελικής μορφολογίας της βαμμένης επιφάνειας των δοκιμών για διάφορους χρόνους έκθεσης. Περιλαμβάνει αφενός μεν την λήψη φωτογραφιών από την επιφάνεια των δοκιμών σε φυσικό μέγεθος για την διαπίστωση της ύπαρξης ή όχι και του βαθμού κάλυψης της επιφάνειας από βιορυπαντές, και αφετέρου την ανάλυση της εικόνας των δοκιμών αυτών μέσω του λογισμικού Image J 1.50 b software (παραπομπή <https://imagej.net/ImageJ>) και της εξέτασης των εικόνων τους μέσω του οπτικού μικροσκοπίου Leitz Laborlux I5 σε μεγεθύνσεις X50 και X100 για την ποσοτική καταγραφή των αποτελεσμάτων σε διάφορους χρόνους έκθεσης στη θάλασσα.

Η προσπάθεια που πραγματοποιήθηκε και η μεθοδολογία που προτείνεται, αποτελεί μια βάση για μελλοντική μελέτη και εφαρμογή σε επόμενες διπλωματικές και ερευνητικές εργασίες, με αντικείμενο τα σύγχρονα υφαλοχρώματα (κατηγορίες, σύσταση, εφαρμογές και απόδοση αυτών σε διάφορες συνθήκες).

ΕΠΙΛΟΓΟΣ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Αντικείμενο και σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εκτενής καταγραφή των διαφόρων τύπων υφαλοχρωμάτων, η μελέτη και η κατανόηση του μηχανισμού δράσης τους, καθώς και η αναλυτική παρουσίαση των συστατικών των ιδιοτήτων, του τρόπου εφαρμογής και αξιολόγησης των υφαλοχρωμάτων.

Αξίζει να αναφερθεί ότι εκτός από τη θεωρητική μελέτη, έγινε μια προσπάθεια να προετοιμαστεί και να υλοποιηθεί πιλοτικά, η εφαρμογή ορισμένων ενδεικτικών τύπων υφαλοχρωμάτων του εμπορίου, με σκοπό τον καλύτερο σχεδιασμό της μεθοδολογίας για τις δοκιμές έκθεσης βαμμένων δοκιμίων μέσα θαλασσινό νερό σε στατικές συνθήκες και στη συνέχεια, την αξιολόγησή τους ως προς τη βιορύπανση.

Επομένως, η εργασία αυτή μπορεί να αποτελέσει ένα πρώτο βήμα και να λειτουργήσει ως αφετηρία για τον πιο πλήρη σχεδιασμό, αλλά και την υλοποίηση περαιτέρω πειραματικών μελετών και έρευνας με αντικείμενο τα σύγχρονα υφαλοχρώματα και προστατευτικές επιστρώσεις σε θαλάσσιο περιβάλλον και κάτω από στατικές ή σε συνθήκες κίνησης των επιφανειών σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης. Η μελέτη της επίδρασης των επιστρώσεων στη γεωμετρία των επιφανειών των δοκιμίων θα μπορούσε να αποτελέσει, επίσης, ένα άλλο σημαντικό πεδίο για περαιτέρω έρευνα.

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

Αθανασάκη Κ., Κοκκώνης Ε., 2005. Μεταπτυχιακή διπλωματική διατριβή, Εκτίμηση της συνδυασμένης επίδρασης Cu και συνθετικών οργανικών ενώσεων σε φυτοπλαγκτόν, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.

Γατίδου, 2005, Διδακτορική διατριβή, Ανάπτυξη μεθόδων προσδιορισμού βιοκτόνων ουσιών των υφαλοχρωμάτων, μελέτη της τοξικότητάς τους και ανίχνευσή τους στο περιβάλλον. Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.

Καρακολίδης Α., 2018, Ανάπτυξη υφαλοχρώματος με αντιβιορυσπαντικές ιδιότητες, Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Πριονάς Ε. 2015. Μελέτη αντιρρυσπαντικών συστημάτων επίστρωσης σε υπόστρωμα ναυπηγικού χάλυβα έπειτα από εφαρμογή δοκιμών γήρνασης. Διπλωματική διατριβή, Σχολή Ναπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Καμπέρη Μ., (2004). Τα υφαλοχρώματα και το Κόστος στους στις Ναυτιλιακές Εταιρείες, Διπλωματική διατριβή, Τμήμα Ναυτιλίας και Επιχειρηματικών υπηρεσιών, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.

Κοτρίλα Α.-Μ., Ναυτιλία και περιβάλλον, Εκδόσεις Κάλλιπος, 2015.
<http://hdl.handle.net/11419/5478>

Μανδαμαδιώτου Β., Διπλωματική διατριβή, 2017. Βελτιστοποίηση της αντιμετώπισης της βιολογικής ρύπανσης από πλοία και υποθαλάσσιες κατασκευές, Τμήμα Ναυτιλίας και Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Πειραιά.

Καρύδης, Π.Α. 2002. Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου. *Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ*.

Κουλουμπή Ν., 2010. Διάβρωση και προστασία, Εκδ. ΕΜΠ, Αθήνα.

Τσαγκαράκη Καπλάνογλου, Ε., Προστασία από τη διάβρωση, Χρώματα – Βερνίκια, ΟΕΔΒ, 1985.

Τσελέντης, Β. (2008). Διαχείριση θαλασσίου περιβάλλοντος και ναυτιλία. Αθήνα: Εκδόσεις Σταμούλη.

- ABS (2013). Ship Energy Efficiency Measures, Status and Guidance. <http://www.eagle.org/eagleExternalPortalWEB/ShowProperty/BEA%20Repository/References/Capability%20Brochures/ShipEnergyEfficiency> (ανακτήθηκε Μαρτ. 2020)
- Alchetron, <https://alchetron.com/Amphibalanus-1688990-W> (ανακτήθηκε Φεβρ. 2020)
- Allison, D. (2003). The Biofilm Matrix. *Biofouling*, 19(2), 139-150. doi:10.1080/0892701031000072190
- Almeida E., Diamantino T.C., O. de Sousa, (2007). Marine paints: the particular case of antifouling paints. *Prog. Org. Coat.*, 59, 2-20.
- Anwar N., 2011. *Ballast Water Management: Understanding the Regulations and the Various Treatment Technologies* (2nd ed.). Edinburgh, UK, Witherby Publishing Group.
- Bacha, A. and Méghabar R. (2014). Development of coatings marine antifouling based on perfluorinated surfactants synthesis and physicochemical study. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 4, 87-97.
- Barua, P., Mitra, A., Banerjee, K. & Chowdhury, M.S.N. (2011). Seasonal variation of heavy metals accumulation in water and oyster (*Saccostrea cucullata*) inhabiting central and western sector of Indian Sundarbans. *Environ. Res. J.*, 5(3) 121–130. doi:10.3923/erj.2011.121.130
- Bianchi, C. N, Morri, C. (2000). Marine Biodiversity of the Mediterranean Sea: Situation, Problems and Prospects for Future Research. *Marine Pollution Bulletin* 40(5), 367-376. DOI: 10.1016/S0025-326X(00)00027-8
- Borgerson, S. G. (2008). Arctic Meltdown: The Economic and Security Implications of Global Warming. *Foreign affairs (Council on Foreign Relations)* 87(502), 15-19.
- Bowden, N., Brittain, S., Evans, A.G., Hutchinson, J.W., Whitesides, G.M. (1998). Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer. *Nature*, 393, 146–149.
- Bowden, N., Huck, W.T.S., Paul, K.E., Whitesides, G.M. (1999). The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 75, 2557–2559.
- Brady, R.F. (1999). Properties which influence marine fouling resistance in polymers containing silicon and fluorine. *Progress in Organic Coatings*, 35, 31–35.
- Braithwaite, R.A., McEvoy, L.A. (2005), Marine biofouling on fish farms and its remediation. *Advances in Marine Biology*, 47, 215-252.

- Brooks, S. & Waldo, M. (2009). The use of copper as a biocide in marine antifouling paints. In C. Hellio, D. Yebra (eds.), *Advances in antifouling coatings and technologies* (pp. 492-521). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Buskens, P. (2013). A brief review of environmentally benign antifouling and foul-release coatings for marine applications. *J. Coat. Technol. Res.* 10(1), 29–36. <https://doi.org/10.1007/s11998-012-9456-0>
- Cazenave, A., Nerem, R.S. (2004). Present-day Sea Level Change: Observations and Causes, *Reviews of Geophysics* 42(3), 131-144. DOI: 10.1029/2003RG000139
- Caprari, J.J., Slutzky, O., Pessi, P.L., Rascio, V. (1986). A study of the leaching of cuprous oxide from vinyl antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*, 13, 431-444.
- Capurro, L.R.A. (1970). *Oceanography for Practising Engineers*. In D.E. Griffith (Ed.). New York, Barnes & Noble, Inc.
- Chambers, L.D., Stokes, K. R., Walsh F. C. & Wood R. J. K. (2006). Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface & Coatings Technology*, 201, 3642–3652.
- Champ, M.A. (2003). Economic and environmental impacts on ports and harbors from the convention to ban harmful marine antifouling systems. *Mar Poll Bull*, 46, 935–940.
- Chandler, K.A. (1985). *Marine and Offshore Corrosion* (1st ed.). London, Butterworths-Heinemann.
- Candries, M. (2000). Paint systems for the marine industry. *Notes to complement the external seminar on antifouling*. Department of Marine Technology, University of Newcastle-upon-Tyne. http://www.oocities.org/maxim_candries/Candries-Paint-Review.pdf (ανακτήθηκε Φεβρ. 2020)
- Chapman, J., Hellio, C., Sullivan, T., Brown, R., Russell, S., Kitteringham, E., Le Nor, L., Regan, F. (2014). Bioinspired synthetic macroalgae: Examples from nature for antifouling applications. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 86, 6-13.
- Corbett, J., & Fischbeck, P.S. (1997). Emissions from Ships. *Science*, 278 (5339), 823-824. doi:10.1126/science.278.5339.823
- Dafforn, K.A., Lewis, J.A., Johnston, E.L. (2011). Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin* 62, 453–465.
- Dawson, A. (2008). Rates and Mechanisms of Climate Change: Implications for Ports and Harbours, University of Aberdeen. *World Maritime University (WMU)*. 7 (2), 467-476.

- Demirel, Y.K., Khorasanchi, M., Turan, O., Incecik, A. (2013). On the importance of antifouling coatings regarding ship resistance and powering. *Low Carbon Shipping Conference*, London.
- Eguchi, S., Harino, H., Yamamoto, Y. (2010). Assessment of antifouling biocides contaminations in Maizuru Bay, Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 58, 684-693.
- Emanuel, K., (2005). Increasing destructiveness of tropical cyclones over the past 30 years. *Nature*, 436 (41) 4, 686-688. doi:10.1038/nature03906
- Evans, S.M, Birchenough, A.C. and Bancari, M.S. (2000). The TBT ban: out of the frying pan into the fire? *Mar. Pollut. Bull.*, 40, 204–211.
- Fernandes, J.A., William, W.L.C., Jennings, S., Butenschön, M., De Mora, L., Frölicher, T.L., Barange, M., Grant, A. (2013). Modelling the effects of climate change on the distribution and production of marine fishes: accounting for trophic interactions in a dynamic bioclimate envelope model. *Global Change Biology*, 19, 2596-2607.
- Fernandes, J.A., Santos, L., Vance, Th., Fileman, T., Smith, D.S., Bishop, J.D.D., Viard, F., Queirós, A. M., Merino, G., Buisman, E., C. Austen, M. (2016). Costs and benefits to European shipping of ballast-water and hull-fouling treatment: Impacts of native and non-indigenous species. *Marine Policy*, 64, 148-155.
- Gollasch, S. (2002). The importance of ship hull fouling as a vector of species introductions into the North Sea. *Biofouling*, 18, 105-121.
- Gómez, N. and Licursi, M. (2001). The Pampean Diatom Index (IDP) for assessment of rivers and streams in Argentina. *Aquat. Ecol.*, 35 (2), 173-181.
- Hall, L.W.Jr, Giddings, J.M., Solomon, K.R. & Balcomb, R. (1999). An Ecological Risk Assessment for the Use of Irgarol 1051 as an Algaecide for Antifoulant Paints. *Critical Reviews in Toxicology*, 29(4), 367-437.
- Harino, H. & Yamamoto, Y. (2010). Assessment of antifouling biocides contaminations in Maizuru Bay, Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 58, 684-693.
- Higaki, Y., Kobayashi, M., Murakami, D. and Takahara, A. (2016). Anti-fouling behavior of polymer brush immobilized surfaces. *Polym. J.*, 48(4), 325–331.
- Image J 1.50 b software, <https://imagej.net/ImageJ> (ανακτήθηκε Απρ. 2020)
- IMO (1999). Antifouling Systems: Moving towards the Non-Toxic Solution. <http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/AntifoulingSystems/Documents/FOULING2003.pdf> (ανακτήθηκε Φεβρ. 2020).
- IMO (2005). Antifouling Systems. International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships. London: IMO.

- IMO (2008). Summary of the status of conventions as at 31 May 2007. <http://www.imo.org/> (ανακτήθηκε Φεβρ. 2020).
- IMO, International Marine Organization, Marine Environment, Biofouling, <http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Biofouling/Pages/default.aspx> (ανακτήθηκε Ιούν. 2020)
- Irani, F., Jannesari, A., Bastan, S. (2013). Effect of fluorination of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on the surface properties of fouling-release silicone/MWCNTs coatings. *Prog. Org. Coat.*, 76 (2–3), 375-383.
- Kiil, S., Weinell, C.E., Pedersen, M.S., Dam-Johansen, K., Arias Codolar, S. (2002). Dynamic simulations of a selfpolishing antifouling paint exposed to seawater. *Journal of Coatings Technology*, 74(929), 45–54.
- Kingshott, P., Thissen, H., Griesser, H.J. (2002). Effects of cloud-pointgrafting, chain length, and density of PEG layers on competitiveadsorption of ocular proteins. *Biomaterials*, 23, 2043 – 2056.
- Kitamura, H., Takahashi, K., Kanamaru, D. (1995). Inhibitory effect of ultrasonic waves on the larval settlement of the barnacle *Balanus amphitrite* in the laboratory. *Marine fouling*, 12(1), 9-13.
- Krishnan, S., Ayothi, R., Hexemer, A., Finlay, A., Sohn, K.E., Perry, R., Ober, C.K, Kramer, E.J., Callow, G.A & Fischer, D.A. (2006). Anti-biofouling properties of comblike block copolymers with amphiphilic side chains. *Langmuir*, 22, 5075–5086.
- Kumar, S., Sasikumar, A. (2010). Studies on novel silicone/phosphorus/sulphur containing nano-hybrid epoxy anticorrosive and antifouling coating. *Progress in Organic Coatings*, 68, 189-200.
- Legg, M., Yücel, M.K., Garcia de Carellan, I., Kappatos, V., Selcuk, C., Gan, T.H. (2015). Acoustic methods for biofouling control: A review. *Ocean Engineering*, 103, 237-247.
- Lejars, M., Margailan, A., Bressy, C. (2012). Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings. *Chemical Reviews*, 112, 4347-4390.
- Lowe, S., O'Brien-Simpson, N.M. and Connal, L.A. (2015). Antibiofouling polymer interfaces: poly (ethylene glycol) and other promising candidates. *Polymer Chemistry*, 6(2), 198- 212.

Lundberg, P., Lynd, N.A., Zhang, Y.N., Zeng, X.H., Krogstad, D.V., Paffen, T., Malkoch, M., Nystrom, A.M., Hawker, C.J. (2013). pH-triggered self-assembly of biocompatible histamine-functionalized tri-block copolymers. *Soft Matter*, 9, 82–89.

Khung, Y.L., Y., Narducci, D., (2015). Surface modification strategies on mesoporous silica nanoparticles for anti-biofouling zwitterionic film grafting. *Advances in Colloid and Interface Science*, 226 (B), 166-186.

<https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.10.009>

McCarthy, S.A., Khambaty, F.M. (1994). International dissemination of epidemic *Vibrio cholerae* by cargo ship ballast and other nonpotable waters. *Applied and Environmental Microbiology*, 60, 2597-2601.

MEPC.207(62)

[http://www.imo.org/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/Marine-Environment-Protection-Committee-\(MEPC\)/Documents/MEPC.207\(62\).pdf](http://www.imo.org/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/Marine-Environment-Protection-Committee-(MEPC)/Documents/MEPC.207(62).pdf)

(ανακτήθηκε Μάρτ. 2020)

MEPC.1/Circ.792

<http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Biofouling/Documents/MEPC.1-Circ.792.pdf> (ανακτήθηκε Μάρτ. 2020)

MEPC.1/Circ.811

<http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Biofouling/Documents/MEPC.1-Circ.811.pdf> (ανακτήθηκε Μάρτ. 2020)

Mielczarski, J. A., Mielczarski, E., Galli, G., Morelli, A., Martinelli, E., & Chiellini, E. (2010). The surface-segregated nanostructure of fluorinated copolymer-poly(dimethylsiloxane) blend films. *Langmuir*, 26(4), 2871–2876.

Misdan, N., Ismail, A.F., Hilal, N. (2016). Recent advances in the development of (bio)fouling resistant thin film composite membranes for desalination. *Desalination*, 380, 105-111. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.06.001>

Muthukumar, T., Aravinthan, A., Lakshmi, K., Venkatesan, R., Vedaprakash, L., Doble, M. (2011). Fouling and stability of polymers and composites in marine environment. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 276-284.

Nicholls, R., Marinova, N., Lowe, J.A., Brown, S., Vellinga, P., Gusmao, D., Hinkel, J. and Tol, R.S. (2011). Sea-level rise and its possible impacts given a ‘beyond 4°C world’ in the twenty-first century. *Phil. Trans. R. Soc. A* 369, 161–181. doi:10.1098/rsta.2010.0291

- Nurioglu, A.G., Catarina, A., Esteves, C. (2015). Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications. *Royal Society of Chemistry*, 3, 6547-6570.
- Occhipinti, A. (2002). Susceptibility to invasion: assessing scale and impact of alien biota in the Northern Adriatic. *CIESM Workshop Monographs*. 20, 69–73.
- Oldring, Peter K.T. (2003). Coatings, Colorants and Paints.
<https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/lacquer>
 (ανακτήθηκε Μάρτ.2020)
- Olsen, S.M. (2009). *Controlled release of environmentally friendly antifouling agents from marine coatings*, Ph.D. dissertation, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark.
- Omae I. (2003a), General aspects of tin-free antifouling paints. *Chemical Reviews*, 103, 3431-3448.
- Omae, I. (2003b). Organotin antifouling paints and their alternatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 17, 81-105.
- The European Council of producers and importers of paints, printing inks and artists' colours - CEPE Guidance developed by the CEPE Antifouling Working Group (2012). Efficacy evaluation of antifouling products. Conduct and reporting of static raft tests for antifouling efficacy. <https://www.cepe.org/wp-content/uploads/2018/01/Efficacy-evaluation.pdf> (ανακτήθηκε Μάρτ. 2020)
- Overturf, C.L., Wormington, A.M., Blythe, K.N., Gohad, N.V., Mount, A.S., Roberts, A.P. (2015). Toxicity of noradrenaline, a novel anti-biofouling component, to two non-target zooplankton species, *Daphnia magna* and *Ceriodaphnia dubia*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 171, 49-54.
- Pérez, M.C., Stupak, M.E., Blustein, G., Garcia, M. (2009). Organic alternatives to copper in the control of marine biofouling. In C. Hellio, D. Yebra (Eds.), *Advances in antifouling coatings and technologies* (1st edition, pp. 554-567). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Perrings, C., Mooney, H., Williamson, M. (2010). *Bioinvasions & Globalization: Ecology, Economics, Management and Policy*. Oxford, UK, Oxford University Press.
- Pickard, G.L., Emery, W.J. (1982). *Descriptive Physical Oceanography: An Introduction*, Oxford, UK, Pergamon Press.
- Rittschof, D., Orihuela, B., Harder, T., Staflien, S., Chisholm, B., Dickinson, G.H. (2011). Compounds from silicones alter enzyme activity in curing barnacle glue and

model enzymes. *PLoS ONE*, 6 (2), e16487.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0016487>

Sapozhnikova, Y., Wirth, E., Schiff, K., Brown, J., Fulton, M. (2007). Antifouling pesticides in the coastal waters of Southern California. *Mar Poll Bull*, 54, 1972–1978.

Scardino, A.J., Zhang, H., Cookson, D.J., Lamb, R.N., de Nys, R. (2009). The role of nano-roughness in antifouling. *Biofouling*, 25 (8), 757-767.

Schaefer, R., Claudi, R., Grapperhaus, M. (2010). Control of zebra mussels using sparker pressure pulses. *J. Am. Water Works Assoc.*, 102 (4), 113-122.

Schernewski, G., Schippmann, B., Walczykiewicz, T. (2014). Coastal bathing water quality and climate change – A new information and simulation system for new challenges. *Ocean Coastal Management*, 101 (2014), 53-60.

Schultz, M.P. (2007). Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering. *Biofouling*, 23, 331–341.

Schultz, M., Bendick, J., Holm, E., & Hertel, W. (2011). Economic impact of biofouling on a naval surface ship. *Biofouling*, 27(1), 87-98. doi:10.1080/08927014.2010.542809.

Selim, M.S., El-Safty, S.A., El-Sockary, M.A., Hashem, A.I., Abo Elenien, O.M., EL-Saeed, A.M. (2015). Tailored design of Cu₂O nanocube/silicone composites as efficient foul-release coatings. *RSC Adv*, 5 (26), 19933-19943.

Selim, M.S., Shenashen, M.A., Sherif, A. El-Safty, Higazy, S.A., Selim, M.M., Isago, H., Elmarakbi, A. (2017). Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings. *Progress in Materials Science*, 87, 1-32.

Silva, E.R., Ferreira, O., Ramalho, P.A., Azevedo, N.F., Bayon, R., Tgartua, A., Bordado, J.C., Calhorda, M.J. (2019). Eco-friendly non-biocide-release coatings for marine biofouling prevention. *Science of the Total Environment* 650 (2019) 2499–2511.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.010>

Stafford, S.L. (2007). Should you turn yourself in? The consequences of environmental self-policing. *Journal of Policy Analysis and Management*, 26 (2), 305-326.

<https://doi.org/10.1002/pam.20249>

Stein, J., Truby, K., Wood, C.D., Takemori, M., Vallance, M., Swain, G., Kavanagh, C., Kovach, B., Schultz, M., Wiebe, D. (2003). Structure–property relationships of siliconebiofouling-release coatings: effect of silicone networkarchitecture on pseudobarnacle attachment strengths. *Biofouling*, 19, 87–94.

Wang, P., Zhang, D., Lu, Z. (2015). Slippery liquid-infused porous surface bio-inspired by pitcher plant. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 136, 240-247.

- Webster, P.J., Holland, G.J., Curry, J.A., Chang, H.-R. (2005). Changes in Tropical Cyclone Number, Duration, and Intensity in a Warming Environment. *Science*, 309 (5742), 1844-1846. DOI: 10.1126/science.1116448
- Xie, Q., Zeng, H., Peng, Q., Bressy, C., Ma, C., & Zhang, G. (2019). Self-Stratifying Silicone Coating with Nonleaching Antifoulant for Marine Anti-Biofouling. *Advanced /Materials Interfaces*, 6(13), 1–9. <https://doi.org/10.1002/admi.201900535>
- Xu, W., Ma, C., Ma, J., Gan, T., and Zhang, G., (2014). Marine Biofouling Resistance of Polyurethane with Biodegradation and Hydrolyzation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 4017– 4024.
- Yebra, D.M., Kiil, S., Dam-Johansen, K. (2004). Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50, 75–104.
- Yebra, D.M., Kiil, S., Dam-Johansen, K. Weinell, C. (2005). Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: Rosin-based systems. *Progress in Organic Coatings*, 53, 256–275.
- Yebra, D.M. (2009). *Advances in marine antifouling coatings and technologies* (1st ed.). Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited.
- Zhang, Z.P., Song, X.F., Cui, L.Y. and Qi, Y.H. (2018). Synthesis of Polydimethylsiloxane-Modified Polyurethane and the Structure and Properties of Its Antifouling Coatings. *Coatings*, 8, 157.
- Zhou, W., Li, W., Wang, J-Q., Qu, Y., Yang, Y., Xie, Y., Zhang, K., Wang, L., Fu, H., and Zhao, D. (2014). Ordered Mesoporous Black TiO₂ as Highly Efficient Hydrogen Evolution Photocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 26, 9280–9283. <https://doi.org/10.1021/ja504802q>