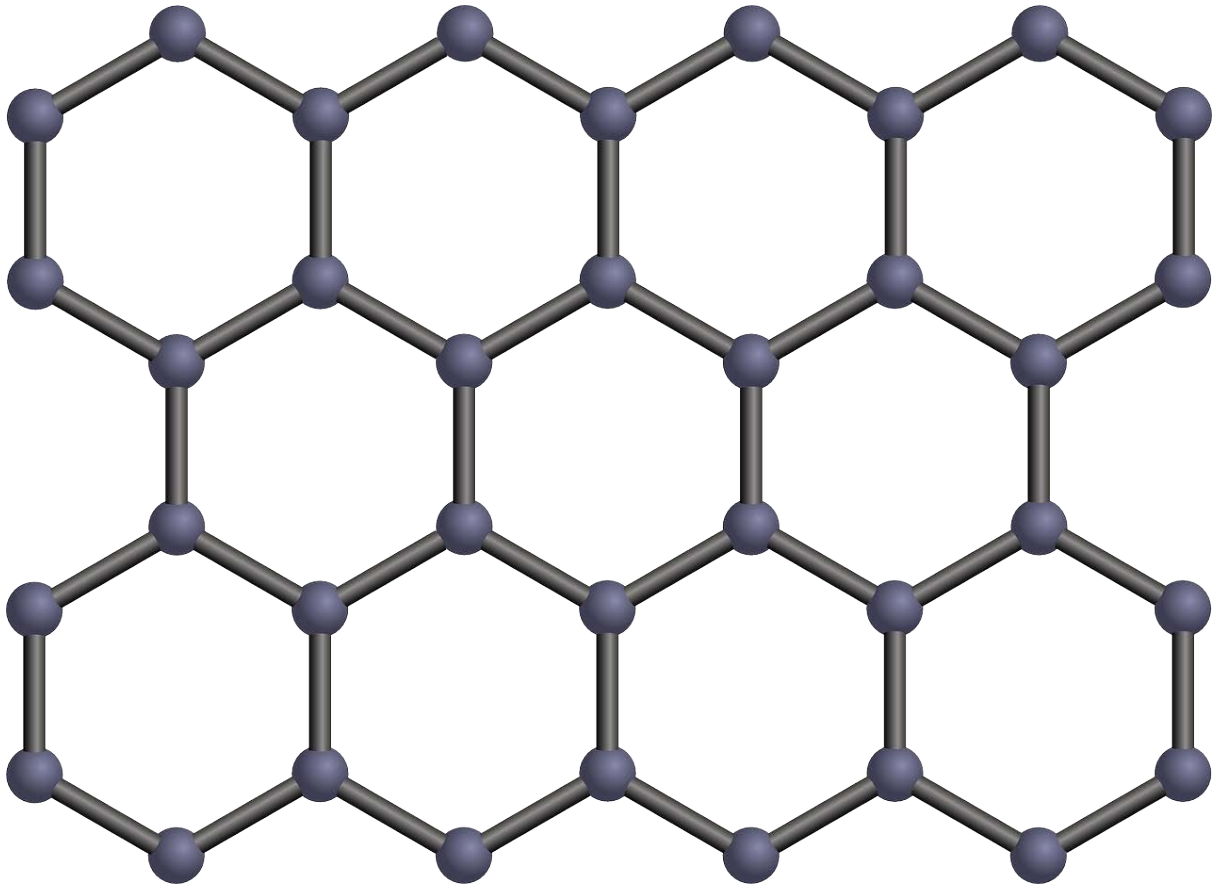




CHALMERS



Grafenbaserad antifoulingfärg

En litteraturstudie om effektivitet hos grafenbaserad antifoulingfärg i jämförelse med kopparbaserad färg

Examensarbete inom Sjöingenjörsprogrammet

David Preiholt

RAPPORTNR. SI-17/208

Grafen baserad antifoulingfärg

En litteraturstudie om effektivitet hos grafenbaserad antifoulingfärg i
jämförelse med kommersiella färger

David Preiholt

Institutionen för sjöfart och marin teknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige, 2017

Grafenbaserad antifoulingfärg

En litteraturstudie om effektivitet hos grafenbaserad antifoulingfärg i jämförelse med kopparbaserad färg

Graphene based antifouling coating

A literature study on the effectiveness of graphene based antifouling coating in comparison with copperbased coating

DAVID PREIHOLT

© DAVID PREIHOLT, 2017.

Rapportnr. SI-17/208

Institutionen för sjöfart och marin teknik

Chalmers tekniska högskola

SE-412 96 Göteborg

Sverige

Telefon + 46 (0)31-772 1000

Omslag:

Molekylär struktur utav grafen

Tryckt av Chalmers

Göteborg, Sverige, 2017

Grafenbaserad antifoulingfärg

En litteraturstudie om effektivitet hos grafenbaserad antifoulingfärg i jämförelse med kommersiella färger

DAVID PREIHOLT

Institutionen för sjöfart och marin teknik
Chalmers tekniska högskola

Sammanfattning

Grafen är ett nytt och intressant ämne och dess potential har bara börjat undersökas. Sedan upptäckten av grafen 2004 har man spekulerat kring dess användningsområden inom ett flertal industrier som läkemedels-, konstruktions- och elektronikindustrin. I denna litteraturstudie undersöks möjligheten att använda grafen i en antifoulingfärg och jämförs med kopparbaserad färg vilket är den vanligaste typen av antifoulingfärg idag. Grafen är en allotrop utav kol i en hexagon struktur vilket bildar ett lager som bara är ett atomlager tjockt. Grafen är det starkaste ämnet som någonsin uppmätts och har intressanta antibakteriella- och korrosionsskyddande egenskaper

Resultatet från litteraturstudien visar att grafen har flera av de egenskaper som krävs för att fungera bra som en antifoulingfärg, t.ex. så har olika studier på grafenlegeringar påvisat minskad korrosion och mindre bakteriepåväxt. Det finns endast få försök med grafen gällande effekt mot algpåväxt och påväxt av större marina organismer. Jämfört med kopparbaseradefärger så är det främst en miljömässig vinst som kan göras, då en minskning utav booster biocider och koppar till både de fria vattenmassorna och till sediment skulle gynna den marina miljön.

Nyckelord: (antifouling, grafen, koppar, färg)

Abstract

Graphene is a new and intriguing material where its potential just has begun to be investigated. The material has been a major subject of discussion in areas such as paramedic, construction and electronics industries since its discovery 2004. This literature study contains an evaluation about the potential to use graphene in an antifouling coating. Further a comparison between copper based and graphene based antifouling coatings are performed to see the difference and the possible gains to change between those materials. Graphene is an allotrope of carbon in a hexagonal structure which makes a layer only one atom thick which have given the material some interesting characteristics. The material is the strongest ever measured, it has an antibacterial ability and have corrosion inhabitant ability.

Results from earlier studies shows that the characteristic features of graphene have an ability to make up and serve as a good antifouling coating but further testing of the coating is required. The comparison with copper based coatings shows foremost an environmental gain can be made

with graphene use, especially in the reduction of the amount of booster biocides and copper in the sediment and the free water masses which would favor the marine environment.

Keywords: (graphene, copper, antifouling)

Förord

Författaren skulle vilja tacka Lena Granhag handledaren för detta projekt för hjälp och guidning.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Sammanfattning	i
Abstract	i
Förord	iii
1 Inledning	1
1.1 Syfte.....	1
1.2 Frågeställning.....	2
1.3 Avgränsningar	2
2 Bakgrund och Teori	3
2.1 Fouling.....	3
2.2 Antifoulingfärg	3
2.3 Grafens kemiska och fysiska egenskaper	4
2.4 Grafen i antifoulingfärg.....	5
2.5 Kopparbaserad antifoulingfärg.....	6
3 Metod	8
4 Resultat	9
4.1 Grafenbaserad antifoulingfärg	9
4.1.1 Grafenbaserad antifoulingfärg korrosionsskyddande egenskaper.....	9
4.1.2 Grafenbaserad antifoulingfärg antibakteriella egenskaper.....	9
4.1.3 Grafenbaserad antifoulingfärgs algpåväxt och större påväxt organismer så som musslor och havstulpaner hämmande egenskaper	9
4.2 Jämförelse mellan kommersiella kopparbaserade antifoulingfärger och grafenbaserade för olika typer av påväxt	10
5 Diskussion	11
5.1 Grafenbaserad antifoulingfärg	11
5.2 För och nackdelar mellan koppar- och grafenbaserad antifoulingfärg	11
5.3 Metoddiskussion.....	12
6 Slutsatser	12
Referenser	13

Terminologi/Ordlista

Allotrop - en form av ett ämne t.ex. ozon är en allotrop av syre

Antifouling – mot påväxt

Biocider – ämne som kan döda levande organismer

Membranpotential- åsyftar på den elektriska spänningen mellan den intracellulära- och extracellulära miljön hos en cell

Exfoliering – skala av

Oxidativ stress – skada på celler som uppkommer på grund av oxidering

1 Inledning

Båtbottenfärger är idag och har tidigare också varit ett aktuellt och debatterat ämne inom den marina sektorn ända från vikingarnas tjärade båtar till tributyltenn (TBT)-förbudet och fram till dagens koppar- och silikonbaserade båtbottenfärger. Valet av båtbottenfärg är en viktig del för de flesta redare då det är en mycket kostsam process att måla om skroven och det är viktigt att ha en färg som skyddar skrovet från korrosion, påväxt och har en lång hållbarhet, samtidigt som den inte är skadlig för miljön.

Syftet med en båtbottenfärg är att hålla skrovet fritt från olika påväxttyper som havstulpaner, alger och bakterier. Problemen med påväxt leder ofta till att det väljs en färg som innehåller giftiga antifoulingsubstanser, vilket påverkar påväxttyperna på olika sätt. Båtbottenfärger har generellt påvisat en negativ effekt på den marina miljön. Ett exempel på en färg som har haft en stor påverkan är TBT som blev förbjudet på slutet av 1980-talet för fritidsbåtar och sedan 2008 gäller ett totalförbud mot ämnets användande i båtbottenfärg (Khondee, et al 2016). För att hitta nya lösningar på det problemet med påväxt på båtar och marina strukturer så har studier börjat göras om grafen kan användas som en antifoulingfärg.

Grafen är ett relativt nyupptäckt ämne, det upptäcktes 2004 och år 2010 fick upptäckarna Andre Geim och Konstantin Novoselov nobelpriset för sin upptäckt om grafen och dess egenskaper (Nobel Media, 2014). Ämnet Grafen är ett kolbaserat ämne i hexagonstruktur som bildar ett tvådimensionellt lager som är mycket starkt som kan verka som både vatten och luft avvisande, vilket ger ämnet vissa egenskaper som eftersöks för en lämplig båtbottenfärg

Idag är kopparbaserade antifoulingfärger de mest använda (Jones & Bolam, 2007). Användningen av dessa färger är godkända av kemikalieinspektionen, men då även kopparbaserade båtbottenfärger har en viss miljöpåverkan och därför söks det efter andra alternativ och det är viktigt att se till nya möjligheter. Denna studie undersöker två grundfrågor vad kan göra grafen till en lämplig antifoulingfärg och hur jämför sig en sådan färg med kopparbaserade antifoulingfärger.

1.1 Syfte

Syftet med denna litteraturstudie är att undersöka två frågor:

- (1) Vilka egenskaper hos grafen kan göra det till en lämplig antifoulingfärg?
- (2) Jämförelse av grafenbaserad antifoulingfärg med en kommersiell kopparbaserad färg gällande effektivitet mot olika typer av påväxt?

1.2 Frågeställning

För att uppnå syftet kommer studien utgå från två huvudfrågor med ett flertal delfrågor vardera:

Vilka egenskaper hos grafen kan göra det till en lämplig antifoulingfärg?

- Vilka korrosions skyddande egenskaper?
- Vilka antibakteriella egenskaper har grafen i sin nanostruktur?
- Vilka egenskaper har grafen som kan hindra påväxt av alger?
- Vilka egenskaper har grafen som kan hindra påväxt av större djurgrupper så som musslor och havstulpaner?

Hur kan grafenbaserad antifoulingfärg jämföras med kommersiell kopparbaserad antifoulingfärg?

- Vilka miljömässiga vinster kan göras genom att byta till en grafenbaserad AF-färg?
- Vilka antibakteriella egenskaper har grafen jämfört med kopparbaserad färg?
- Vilka egenskaper har grafen som kan hemma påväxt av alger jämfört med kopparbaserad färg?
- Vilka egenskaper har grafen som kan hemma påväxt av större djurgrupper så som musslor och havstulpaner jämfört med kopparbaserad färg?

1.3 Avgränsningar

Studien kommer bara jämföra grafenbaserade färger med kopparbaserade färger då det är den mest använda färgen idag. Arbetet inkluderar en jämförelse av miljöpåverkan vid användning av grafenbaserade och kopparbaserade färger men tar inte med miljöpåverkan som produktionen av grafen och koppar har.

2 Bakgrund och Teori

För att kunna uppnå syftet måste ett flertal olika aspekter undersökas, vad en antifoulingfärg är och vilka egenskaper det är som eftersöks i en sådan färg. Det måste även klargöras vad grafen är, vilka egenskaper det ämnet har och vilka av de egenskaperna som är lämpade för en antifoulingfärg. Slutligen kommer bakgrund och teoridelen avslutas med att den relevanta faktan om kopparbaserad antifoulingfärg sammanfattas.

2.1 Fouling

Syftet med båtbottnfärger är att motverka påväxten (fouling) som sätter sig på skrov och undervattenstrukturer. Generaliserat finns det tre olika typer utav fouling bakteriell, alger och större djurgrupper så som musslor och havstulpaner. Bakterier är den minsta och den första typen av fouling som fäster vid skrov och liknande (Figur 1). Mikroorganismer med en storlek på 5 - 700 μm brukar även räknas in i bakterie gruppen då de också är de första att fästa vid skroven. Alger delas in i mikroalger som är upp till några 100 μm stora och makroalger som växer upp till stora grön-, röd- eller brunalger. Den största typen av fouling (större djurgrupper så som musslor och havstulpaner) tar längs tid att festa vid skrov då de flesta utav dessa organismer har flera olika stadier under sin uppväxt innan de fäster (Lejars Margailan & Bressy, 2012).

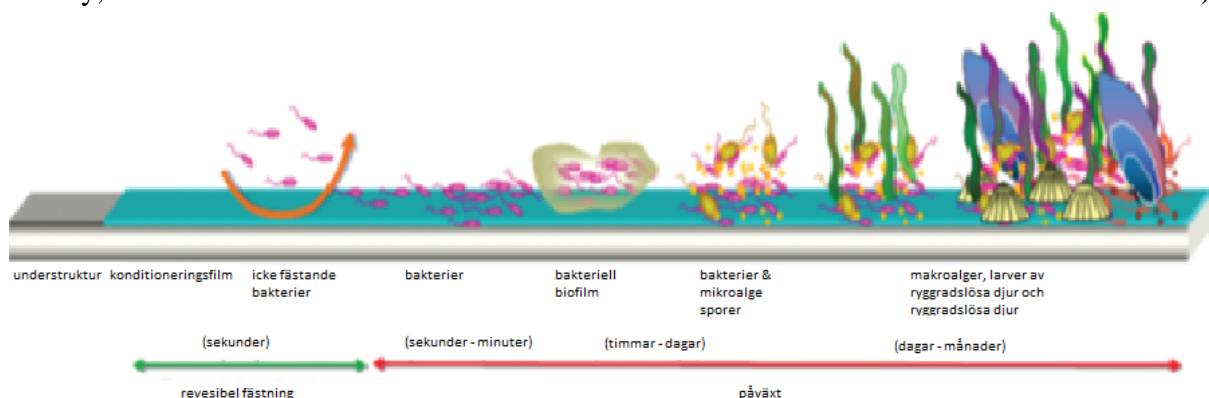


Fig 1 utvecklings process hos marin fouling (Copyright 2005 EDP Sciences).

2.2 Antifoulingfärg

Antifoulingfärger används idag inom den marina sektorn för att skydda undervattensstrukturer, så som båtskrov, broar och oljeriggas, från korrosion och påväxt av organismer. Korrosion leder till försvagningar i strukturen och funktionen försämras. Det är en väldigt kostsam process att motverka korrosion år 2010 uppmättes kostnaden för den amerikanska flottan till \$3,15 billion (CorrDefense, 2010). En annan stor kostnad för den marina industrin är påväxten av marina organismer vilket ökar friktionen ett skrov har igenom vattnet och leder till att mer bränsle kommer behövas för att för att transportera båten. Det finns några lösningar på detta problem ett av dem är att använda sig av en antifoulingfärg med giftiga komponenter för att avvisa påväxt. Detta kan leda till att omkring levande organismer så som bottenlevande och pelagiska organismer drabbas av gift exponering från färgen. Ett exempel på en antifoulingfärg som blev

förbjudet på grund av dess skadliga miljöpåverkan är Tri-Butyl-Tenn (TBT). Det skadliga effekterna upptäcktes då ostronpopulationerna i Frankrike minskade kraftigt på grund av TBT (Khondee, et al 2016) ledde till förbud mot användning på fritidsbåtar i slutet av 1980-talet. Sedan 2008 gäller ett totalförbud mot ämnets användande i båtbottnfärg. Detta beslut framgår i AFS-förordningen (Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 782/2003 av den 14 april 2003 om förbud mot tennorganiska föreningar på fartyg).

En antifoulingfärg som innehåller kemikalier och används för att motverka att alger, musslor och havstulpaner sätter sig på skrovet klassas som bekämpningsmedel utav kemikalieinspektionen i Sverige. Syftet med detta är för att kunna reglera och skydda miljön då dessa produkter kan skada/påverka andra växter och djur utöver de som är målgruppen att bekämpa (Kemikalieinspektionen, 2013). Kraven för en optimal antifoulingfärg är svåra att uppnå då det är många aspekter som spelar in. En optimal antifoulingfärg bör vara antikorrosiv, miljömässigt acceptabelt, ha lång hållbarhet, ekonomiskt lönsam, kompatibelt med underliggande system, motståndskraftigt mot nötning/biologisknedbrytning och erosion, ha förmågan att skydda även utanför färgens drift profil och ha en len yta för att undvika turbulens. En optimal antifoulingfärg bör inte vara: giftig för miljön, långlivad i miljön, dyrt och kemiskt instabilt (Chambers, Stokes, Walsh & Wood, 2006).

Moderna antifouling färger fungerar oftast via en självpoleringsprocess där färgen är uppbyggd i lager där antifouling biociderna är inbakade. Själva processen bygger på att färgen vittrar lager för lager vilket blottställer nytt färglager som kan motverka påväxt. Processen leder till att skrovet hålls relativt rent och att ny färg är i kontakt med vattnet. Men detta leder även till vittrad färg släpps ut i de fria vattenmassorna. Vittringen är en grundorsak till att antifoulingbiocider släpps ut i vattnet. (Kiil, Weinell, Pedersen & Dam-Johansen, 2002)

2.3 Grafens kemiska och fysiska egenskaper

Grafen är en allotrop¹ av kol med en hexagon struktur som sedan dess upptäckt 2004 (Ananda, et al, 2012) varit ett stort ämne för experiment och diskussion och där användningsområden för ämnet har börjat undersökas. År 2010 vann Andre Geim och Konstantin (Novoselov University of Manchester Storbritannien), nobelpriset i fysik för sina upptäckter med grafen och dess teoretiska användnings områden (Nobel Media, 2014). Grafen är ett väldigt tunt ämne, det är lika tjockt som en kolatom (Nine, Cole, Tran, & Losic, 2015). Ett lager grafen bildar en så tät barriär att helium som är den minsta gasatomen inte kan komma igenom (Nobel Media, 2014). Grafen har många unika egenskaper och användningsområden inom allt från elektronik tack vare sin termiska konduktivitet (över $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) till skyddsbeläggningar, skyddsbarriärer och förstärka andra material (Nine, Cole, Tran, & Losic, 2015). Vid ett test av grafens elastiska egenskaper och inneboende brotthållfastheten, utav ett fristående monoskikt grafen membra, blev resultatet enligt Young's modul (en modell där materials styvhet testas) $E=1050$ gigapascal (GPa) vilket kan jämföras med rostfritt stål AISI 302² som har en styvhet på $E=180$ GPa (The Engineering ToolBox, 2012). Den inneboende brotthållfastheten för grafen uppmättes till 130

¹ En förening med mer atomer än i naturlig form t.ex. ozon är en allotrop av syre

² AISI 302 är ett namn på en specifik typ av rostfritt stål.

gigapascal vilket betyder att grafen är det starkaste ämnet som någonsin uppmätts (Lee et al 2008).

För att utvinna grafen så finns det i idag två metoder som Zang et al, 2013 beskriver i sin artikel om framtagning utav grafen, den första där man monterar och ”odlar” grafen från kolrika molekyler. Genom att låta kolatomer från de molekylerna falla av och bind sig till grafen lagret. Via denna process kan molekylstrukturen hos grafen och storleken noggrant byggas upp men denna metod är dock långsam och passar dåligt för massproduktion. Den andra metoden för grafen produktion går ut på att man exfoliering av grafit med hjälp av syror så att minimala grafen flingor bildas. Dessa grafen flingor kan sedan oxideras för att bilda grafenoxid.

För att applicera grafen på en önskad yta har flera metoder framtagits, men de utgår från två principer torr applicering och våt applicering. Under torr applicering är det främst chemical vapor disposing (CVD) som används. Vilket går ut på via snabb termisk bearbetning där organiskt material, såsom naftalen, koronen, antracen, och polyakrylnitril appliceras över en metallstruktur. Som omvandlas till en flerlagrig grafenlegering med hjälp av en pyrolysisprocess vid 1000° C. En annan metod är torr applicering där ett grafenskikt appliceras genom att spraya grafenpulver med en plasma bildande gas vilket bildar en hinna med hjälp av värmen och hastigheten från plasman. Våt applicering är något enklare och bygger på grafenoxidfärg som kan appliceras via doppning, sprayning och penslar på färgen (Nine, Cole, Tran, & Losic, 2015).

Grafens har även visat antikorrosiva egenskaper (Prasai, Tuberquia, Harl, Jennings, & Bolotin, 2012). Vid ett test på koppar och nickel där det placerades ett lager grafen via CVD fick de fram resultatet att erosionshastigheten minskade på testmetallen. Studien visade att ett lager grafen på en kopparfilm eroderade filmen 7 gånger långsammare. Först upptäckte man korrosion i sprickor där grafen-lagret inte täckte, vilket dock kunde undvikas genom applikation av flera lager grafen för att få en bättre täckning. Vid ett försök där det applicerades fyra lager grafen via CVD så kunde forskarna uppnå en förminskad erosionshastighet med 20 gånger. Övriga slutsatser som presenteras i studien var att det inte spelar någon roll om ytan där grafen önskas applicera är jämn eller skrovlig eller vilken typ av metall det är (Prasai, Tuberquia, Harl, Jennings, & Bolotin, 2012). I en studie gjord av Krishnamoorthy et al (2014) testas grafenoxids (GO) antikorrosiva förmågor genom att applicera ett skyddande lager av GO på en järnplåt som sedan fick ligga i en 10 % saltsyra lösning i 24 timmar. Resultatet utav försöket blev att den korrosions motverkande effektivitet uppmättes till 88,70%.

2.4 Grafen i antifoulingfärg

Ett flertal strategier för att utveckla en organisk och en oorganisk grafenbaserad antifoulingfärg har föreslagits. En av dessa är en så kallad ”nonstick method” eller ”självrengörande” som via nanostruktur bildar en speciell yta för att förhindra att fouling fäster vid skrovet (Nine, Cole, Tran, & Losic, 2015).

En annan strategi är att använda sig av grafenoxid (GO) baserad nanofärg där minimala ”flingor” av GO är den aktiva substansen i färgen. Vid en studie som gjorts på GO undersöktes de antibakteriella egenskaperna med slutsatserna att GO-nanofärg effektivt motverkar bakteriell utveckling på den behandlade ytan (Krishnamoorthy et al 2014). Den bakteriella delen i undersökningen gjordes via ”micro-dilution” metod där man ser hur mycket en population av bakterier minskar genom att räkna antalet bakterier med hela och antalet trasiga cellmembran. De bakterier som användes i försöket var *E. coli*, *P. aeruginosa* och *S. aureun*. Resultatet efter 24 timmars test upptäcktes det en minskning på 76, 73 och 69 % för respektive grupp av bakterierna. Efter 48 timmar var resultatet 94, 88 och 85 % minskning för respektive grupp av bakterierna (Krishnamoorthy et al 2014).

Vid en studie av Chen et al (2014) där en liknande GO-färg undersöktes fick de resultatet att nära 90 % av bakterierna som testades dog och försöket gjordes på fyra olika sorters bakterier. Studien undersöker även hur väl GO kan skydda mot svampsporer där dödligheten uppmättes till 80 % vid test på tre olika typer av svampsporer. Resultatet till varför GO har en sådan effektivitet mot bakterier och svampsporer är en mekanisk störning i cellmembranet vilket inducerar en minskning av den bakteriella membranpotential och läckage av elektrolyter hos svampsporererna (Chen et al 2014).

De gjorde ytligare ett test på GO-nanofärg i marin miljö för att se hur färgen reagerade gentemot marin påväxt i form av bakteriell biofilm. Detta test gjordes genom att två plåtar en med GO-nanofärg och en test plåt utan någon behandling sänktes ned i en lagun i närheten av Jeju Sea vilket ligger söder om Sydkorea i Östkinesiska havet. Efter tre veckor undersöktes plåtarna och fick fram resultatet att, test plåten hade fått en signifikant mängd påväxt, och den GO-behandlade plåten inte visade någon märkbar påväxt. Slutsatsen utav denna studie var att grafenoxid fungerar som en aktiv ytbeläggning mot korrosion och bakteriell påväxt. Vidare drog författarna slutsatsen att det är ofgiftigt och har en minimal påverkan på miljön på grund av att färgen är fri från giftiga material så som biocider (Krishnamoorthy et al 2014).

Grafenbaserad ytbeläggning berikad med titandioxid där ”anti-settlement” funktion har testats för applikationer inom marinastukturer, bioreaktorer, avsaltningssystem och avfallsvattenhantering. Där har ytbeläggningen påvisat egenskaper emot deposition av damm, marina salter, mikroorganismer, protein och celler på ytor. Tester har även visat att titandioxid berikad grafen ger en superhydrofobisk ytbehandling och har även självrengörande egenskaper (Ananda, et al, 2012).

2.5 Kopparbaserad antifoulingfärg

Idag är koppar (Cu) den vanligaste komponenten i antifoulingfärg. (Jones & Bolam 2007) där mängden koppar i färgen varierar stort vilket leder till att olika färger påverkar marint liv olika mycket. I Sverige så har kemikalieinspektionen ansvar för bekämpningsmedel vilket båtbottnfärger klassas som (Kemikalieinspektionen, 2013). Problemet med koppar som biocid i en antifoulingfärg är samma anledning som får det att fungera. Meningen med biociden är att den ska vara giftig för de organismer som vill sätta sig på skrovet, men detta leder ofta till att

det påverkar andra organismer än de som vill sätta sig på skroven. Det är även svårt att veta till vilken omfattning antifoulingbiocider påverkar oönskade organismer då det sällan görs sådana undersökningar (Bao et al 2008). Men kopparföreningar från antifoulingfärg har en påvisad effekt på miljön främst vid bebodda kustnära områden, då dessa områden tenderar till att ha en ökad båttrafik (Schiff, Diehl, & Valkirs, 2004). Kopparföreningar försämrar neurala processer, proteinfunktion och försämrar en arts förmåga att uppfatta kemiska substanser som signaler smak och lukt (Schiff, Diehl, & Valkirs, 2004).

Men det är inte bara kopparen i färgen som är skadlig, utan det är vanligt att så kallade bosterbiocider tillsätts i färgen för att utöka färgen antifouling potential (Voulvoulis, Scrimshaw & Lester, 1999). I regel finns det två olika sorters biocider, metall och ickemetall deras funktion varierar men syftet med dessa är att förhindra påväxt. Kopparbiocider är mest effektiva mot större organismers (musslor och havstulpaner), men koppartåligheten är väldigt individuellt från art till art men alger och bakterier har påvisat en större resistens förmåga, därför tillsätts ofta bosterbiocider (Voulvoulis, Scrimshaw & Lester, 1999).

För att förstå hur och till vilken omfattning koppar biocider påverkar har en studie gjorts på zebrafiskars utveckling från ägg till fisk under olika koncentrationer utav kopparförening. I studien framkom att under normala förhållanden ($0\mu\text{g Cu/l}$) var alla embryon kläckta efter 96 timmar efter befruktning (teb). Embryon exponerade med $8\mu\text{g Cu/l}$ tog det 120 teb för 94,7 % övriga 5,3 % dog, för embryon utsatta för $64\mu\text{g Cu/l}$ kläcktes bara 47,2 % och 52,8 % dog. Dessa data visar att oxidativ stress kan spela roll i toxicitet och de avvikelser och missbildningar som observerades i fisklarverna minskar chansen överlevnad i förorenade vattensystem. (Almond & Trombetta, 2016).

Mängden koppar som läcker ut från en antifoulingfärg är beroende på vilken färg det är och mängden koppar i färgen. Anti-fouling Olympic 86 951 (AO), är en färg med 39 % koppar och är till för båtar större än 12 meter, denna färg är även godkänd utav svenska kemikalieinspektionen (Kemikalieinspektionen, 2002). Vid en undersökning i Stockholms universitet upptäcktes det att färgen AO släppte $13 \pm 1.8\mu\text{g cm}^{-2}\text{d}^{-1}$, (milligram koppar per kvadratcentimeter och dygn) i bräckt vatten med en salthalt på 7 ‰ (Ytreberg, Karlsson, & Eklund, 2010). En annan studie som gjorts i England hänvisade till att den genomsnittliga hastigheten som koppar släpper från en antifoulingfärg är $16,12\text{--}25,55\mu\text{g cm}^{-2}\text{d}^{-1}$ och att den totala mängden koppar som används på båtar i England under ett år kan upp mätas till 311 769 kg (Boxall, Comber, Conrad, Howcroft, & Zaman, 2000).

Mängden koppar i den fria vatten massan i hamnar och marinor undersöktes i en studie från San Diego. Studien visade att mängden varierade mycket från hamn till hamn och vid vilken djup som provet togs. Det största uppmätta värdet var $21\mu\text{g Cu/l}$ och minsta var $1,1\mu\text{g Cu/l}$ och det uppmätta medelvärdet var $8,5\mu\text{g CU/l}$ (Schiff, Brown, Diehl & Greenstein, 2007). I en annan studie där mängden koppar undersöktes i den fria vattenmassan och i sedimentet i engelska hamnar och marinor uppmättes i Hamble Estuary ett snitt på $2,43\mu\text{g Cu/l}$ och $59,5\text{ mg/kg}$ torkat sediment. Även i denna studie varierade resultatet mycket beroende på sommar

och vinter, och vart i marinan/ hamnen provet är taget (Boxall, Comber, Conrad, Howcroft & Zaman, 2000)

3 Metod

För att svara på de forskningsfrågorna har en faktasökning genomförts, en lista på sökord och sökmotorer följer nedan. För att hitta flera studier har de artiklar som hittades via fakta sökning referenser undersökts. Sedan följde en djupare och mer specifik sökning in i de två ämnena grafenbaserad och kopparbaserad färg, där fakta analyserades om de var relevanta för denna litteraturstudie.

Artiklar och kunskap om grafen behövde samlas in från andra forskningsområden än antifouling då det inte fanns så mycket publicerat material om grafen inom detta område. Grafen är ett nytt ämne som analyseras friskt inom många olika områden såsom elektronik där man undersöker om man kan göra bättre batterier och böjbar elektronik, inom konstruktion som ett förstärkande ämne för att bygga lättare och starkare konstruktioner, inom läkemedelsindustrin som en antibakteriellt skydd och som filter (Nine et al 2015). Så för att svara på frågorna så får fakta och resultat från olika forskningsområden samlas ihop för att kunna avgöra grafens egenskaper och om ämnet är relevant som en antifoulingfärg

Faktan införskaffades via Chalmers bibliotekets databas och via Google Scholar. De sökorden som användes var; "graphene", "antifouling", "antifouling paint" "Graphene paint", "copper based antifouling paint", "(Copper contrations) and (marine)" många intressanta och användbara artiklar hittades även genom att följa upp de refererade artiklar som har återfanns i artiklar och texter.

4 Resultat

4.1 Grafenbaserad antifoulingfärg

4.1.1 Grafenbaserad antifoulingfärg korrosionsskyddande egenskaper

Singellager av Grafen har påvisar goda antikorrosiva egenskaper upp till 7 gånger långsammare erosion jämfört med en obehandlad yta (Prasai, Tuberquia, Harl, Jennings, & Bolotin, 2012, Nine, Cole, Tran, & Losic, 2015). Grafen skikt med flera lager har på visar bättre antikorrosiva förmågor upp till 20 gånger bättre då täckningen blir bättre (Prasai, Tuberquia, Harl, Jennings, & Bolotin, 2012). Grafenoxids antikorrosiva egenskaper har även undersökts och där uppmättes den korrosions motverkande effektivitet uppmättes till 88,70% (Krishnamoorthy et al 2014).

4.1.2 Grafenbaserad antifoulingfärg antibakteriella egenskaper

Grafenoxid fungerar som en aktiv ytbeläggning mot bakteriell påväxt (Chen et al 2014, Krishnamoorthy et al 2014). Genom en mekanisk förstöring utav cellmembranet motverkar grafenoxid bakteriell påväxt (Chen et al 2014, He et al 2015) om mot svamp påväxt (Chen et al 2014).

4.1.3 Grafenbaserad antifoulingfärgs algpåväxt och större påväxt organismer så som musslor och havstulpaner hämmande egenskaper

Vid ett försök som gjorts av Krishnamoorthy et al (2014) där grafenoxidbaserad antifoulingfärgs egenskaper testades i Jeju Sea söder om Sydkorea i östkinesiska havet. Försöket utfördes genom att måla plåtar för att sedan placera dessa i Jeju Sea lagunen i tre veckor för att sedan undersöka till vilken grad bakteriell biofilm hade bildats på de behandlade plåtarna. Resultatet blev att de behandlade plåtarna påvisade ingen bakteriell biofilm hade bildats.

4.2 Jämförelse mellan kommersiella kopparbaserade antifoulingfärger och grafenbaserade för olika typer av påväxt

Typ	Antibakteriell	Motverkar alger	Motverkar större organismer	Miljöpåverkan
Grafenbaserade	Grafen har visat goda antibakteriella egenskaper ³⁴	NA	NA	Har inga påvisade negativa effekter för miljön ⁵
Kopparbaserade	Generellt bakterier kan vara toleranta mot koppar, booster biocider behövs ⁶	Generellt Alger kan vara toleranta mot koppar, booster biocider behövs ⁷	Generellt Fungerar bra för att förhindra påväxt av havstulpaner ⁸	När koncentrationen av fria kopparjoner når ett visst gränsvärde blir det giftigt (varierar för olika organismer) ⁹¹⁰

Tabell 1. Jämförelse mellan Koppar- och grafenbaseradfärg

³Chen et al 2014

⁴ Krishnamoorthy et al 2014

⁵ Krishnamoorthy et al 2014

⁶ Voulvoulis, Scrimshaw & Lester, 1999

⁷ Voulvoulis, Scrimshaw & Lester, 1999

⁸ Fay et al 2010

⁹ Almond & Trombetta, 2016

¹⁰ Schiff, Diehl, & Valkirs, 2004

5 Diskussion

5.1 Grafenbaserad antifoulingfärg

För att kunna avgöra om Grafen är ett lämpligt ämne i en antifoulingfärg måste man se till vilka egenskaper som gör en sådan färg bra. Chambers, Stokes, Walsh & Wood, (2006) beskriver de egenskaper en bra antifoulingfärg bör vara är antikorrosiv, antifouling, miljömässigt acceptabelt, lång hållbarhet, ekonomiskt lönsam, kompatibelt med underliggande system, motståndskraftigt mot nötning/biologisknedbrytning och erosion, ha förmågan att skydda även utanför färgens drift profil och ha en len yta för att undvika turbulens. Som resultatet har visat så har grafen goda korrosionsskyddande egenskaper. (Prasai, Tuberquia, Harl, Jennings, & Bolotin, 2012, Nine, Cole, Tran, & Losic, 2015, Krishnamoorthy et al 2014).

Det är svårare att svara på gäller grafens antifoulingegenskaper. Grafen har på visat goda egenskaper att motverka bakteriellpöväxt (Chen et al 2014, Krishnamoorthy et al 2014, He et al 2015) däremot så har inte ämnet testas i någon större omfattning mot andra fouling organismer som alger och större organismer såsom musslor och havstulpaner.

Grafen anses av många vara ett av framtidens material (Nine, Cole, Tran, & Losic, 2015) och då grafen endast består utav kolatomer anses det vara ett ämne som kan produceras i stora kvantiteter så länge en bra metod utvecklas. Resonemanget hos författarna går att grafen anses ofarligt för miljön då det endast består utav kolatomer och inte innehåller några biocider (Krishnamoorthy et al 2014) men då det är ett relativt nytt ämne har detta inte undersökts i någon större utsträckning.

Grafen är ett är ett nytt ämne och de tidiga metoderna för produktion av rent grafen har visat sig svårt då det kräver flera moment och vacuum och mängden grafen som kan produceras via denna metod ofta inte är större än 1mm^2 (Zang et al, 2013). Nya metoder för produktion av grafen undersöks dock ständigt för att förbättra processen. Det är lättare att producera grafenoxid i större kvantiteter och det är även denna variant av grafen som har använts mest i ytbeläggningsstudier då det är en relativt billig variant och kan appliceras via enkla metoder som färg. Vid framtagning utav grafenoxid så kräver det en del starka syror vilket kan anses problematiskt (Zang et al, 2013). För att en grafenbaseradfärg ska anses vara relevant måste priset på sådan produkt likna de redan befintliga produkterna på marknaden och den måste fylla samma funktion eller vara bättre.

5.2 För och nackdelar mellan koppar- och grafenbaserad antifoulingfärg

Vid jämförelse mellan koppar- och grafenbaserade antifoulingfärger visar resultatet tydliga fördelar och nackdelar mellan produkterna. Grafen påvisade mycket goda antibakteriella egenskaper, vilket kopparbaserade produkter måste ofta tillsätta booster biocider för att uppnå en liknande effekt (Fay et al 2010). Detta resultat leder till den andra fördelen hos grafenbaserad antifoulingfärg vilket är den miljömässiga vinsten som kan göras. Almond & Trombetta, (2016) bevisade i sin studie hur koncentrationen utav koppar i vattnet påverkar omkring levande

organismer. Grafenbaserade antifoulingfärger som har påvisat en godtycklig antifoulingpotential kan leda till en minskning utav kopparbaserade färger vilket i sin tur kan leda till en miljömässig vinst.

5.3 Metoddiskussion

Valet av litteraturstudie som metod för denna studie anses vara den mest relevanta metoden för att uppnå svaret på de forskningsfrågor som ställts. Då grafen är ett så pass nytt ämne anses inte en enkätbaserad studie relevant då antalet användare är lågt. Det som dock hade gjort studien mer relevant och intressant är om en fältstudie genomförts för att praktiskt kunna se till grafens antifouling egenskaper. Men då författaren inte hade tillgång eller möjlighet till detta och perioden för examensarbetet låg innan den optimala tiden för en sådan undersökning föll detta bort.

Kopparbaserade färger är ett väldokumenterat ämne främst inom miljösektorn, där man ser till de negativa effekterna som färgen har på miljön. Då det inte finns någon forskning om grafenbaserad färgs negativa effekter så blir resultatet automatiskt något vinklat eftersom det inte gjorts forskning i någon större utsträckning på grafens negativa miljöeffekter och det inte antas ha några eftersom grafen saknar en aktiv substans såsom biocider vilket kopparbaseradefärger innehåller (Krishnamoorthy et al 2014).

För att kunna svara på den andra forskningsfrågan (Hur kan grafenbaserad antifoulingfärg jämföras med kommersiell kopparbaserad antifoulingfärg?) så måste liknande information om grafenbaserad färg och kopparbaserad färg hittas för att en relevant liknelse ska kunna göras. Men då det inte finns någon kommersiell grafenbaserad antifoulingfärg än så får jämförelsen göras mellan de grafenfärger som har framtagits och den kommersiella kopparfärgen detta är givetvis inte optimalt men det ger en viss överskådlig bild.

6 Slutsatser

Som resultatet visar har grafen påvisat flera goda egenskaper som antifouling färg. Men för att uppnå någon spridning och kommersialisering måste grafenbaserad antifoulingfärg leverera liknande eller bättre egenskaper jämfört med redan existerande antifoulingfärger i hållbarhet, pris, antifouling potential och miljömässigt acceptabelt. Även om grafenbaserade färger har påvisat goda resultat i många utav dessa aspekter, saknas ännu en del forskning och tester för att fylla upp alla krav. Det som främst bör undersökas är hur väl en grafenbaserad antifoulingfärg skydda mot alger och större organismer så som musslor och havstulpaner. Även om produktionen av grafen ständigt utvecklas och blir billigare är priset på en kommande antifouling produkt med grafen ännu ett stort frågetecken.

Referenser

- Anandan S, Narasinga Rao T, Sathish T, Rangappa D, Honma I, Miyauchi M, Superhydrophilic Graphene-Loaded TiO₂ Thin Film for Self-Cleaning Applications. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 5, 207–212.
- Almond KM, Trombetta LD. (2016). The effects of copper pyrithione, an antifouling agent, on developing zebrafish embryos. Volume 25, Issue 2, pp 389–39
- Bao V, Leung K, Qiu J, Lam M (2011) Acute toxicities of five commonly used antifouling booster biocides to selected subtropical and cosmopolitan marine species. Mar Pollut Bull 62(5):1147–1151
- Boxall ABA, Comber SD, Conrad AU, Howcroft J, Zaman N. Inputs, monitoring and fate modelling of antifouling biocides in UK estuaries. Mar Pollut Bull 2000; 40:898 – 905.
- Chambers LD, Stokes KR, Walsh FC, Wood RJK. Modern approaches to marine antifouling coatings. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3642–3652
- Chen J., Peng H, Wang X, Shao F, Yuan Z. Han H., Graphene oxide exhibits broad spectrum antimicrobial activity against bacterial phytopathogens and fungal conidia by intertwining and membrane perturbation Nanoscale, 2014, 6, 1879–1889.
- CorrDefense. (2010) DoD Estimates the Annual Cost of Corrosion for Navy Ships. hämtad: 2017-05-12 från: http://corrdefense.nace.org/corrdefense_fall_2012/DoD_1.asp
- Fay F, Linossier I, Carteau D, Dheilley A, Silkina A, Vallée-Réhel K. Booster biocides and micro fouling. Biofouling Volume: 26 Issue: 7 Page: 787-798. 2010
- Geim AK. Graphene: status and prospekt Science, new series vol. 324 no 5934 (jun.19,2009) pp 1530-1534
- He J, Zhu X Qi Z, Wang C, Mao X, Zhu C, HE Z, Li M, Tang Z. Killing Dental Pathogens Using Antibacterial Graphene Oxide. 2015 Volume: 7 Issue: 9 Page: 5605-5611
- Jones B, Bolam T, copper speciation survey from Uk marinas, harbors and Estuaries, Mar Pollut Bull 2007; 54:1127–38
- Kemikalieinspektionen. (2013). Båtbottenfärger – om du måste måla. hämtad 2017-02-22 från: <http://www.kemi.se/hitta-direkt/bekampningsmedel/biocidprodukter/vanliga-typer-av-biocidprodukter/batbottenfarger--om-du-maste-mala>
- Kemikalieinspektionen. (2002) Hemple's Antifouling olympick 86 951. Hämtad 2017-03-14 från: <http://webapps.kemi.se/BkmRegistret/Kemi.Spider.Web.External/Produkt/Details?produktId=10907&produktVersionId=10910>

- Khondee P, Srisomsap C, Chokchaichamnankit D, Svasti J, Simpson RJ, Kingtong S. Histopathological effect and stress response of mantle proteome following TBT exposure in the Hooded oyster *Saccostrea cucullata* Volume 218, November 2016, Pages 855–862
- Kiil S, Weinell C.E, Pedersen M.S, Dam-Johansen K. MATHEMATICAL MODELLING OF A SELF-POLISHING ANTIFOULING PAINT EXPOSED TO SEA WATER: A PARAMETRIC STUDY. Trans IChemE, Vol 80, 2002
- Krishnamoorthy K, Jeyasubramanian K, Premanathan M, Subbiah G, Suk Shin H, Jae Kim S, Graphene oxide nanopaint, CARBON 06/2014 volume 72
- Kwan CK, Sanford E, Long J. Copper Pollution Increases the Relative Importance of Predation Risk in an Aquatic Food Web. 2015 PLOS ONE 10(8): e0136006. doi: 10.1371/journal.pone.0136006
- Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, Science New Series vol. 321 no. 5887 (Jul. 18, 2008) pp. 385-388
- Lejars M, Margailan A, Bressy C. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings. Chemical reviews Volume: 112 Issue: 8 Page: 4347-4390. 2012
- Nine MJ, Cole MA, Tran DNH, Losic D. Graphene: a multipurpose material for protective coating J. Mater Chem. A 2015, 3, 12580–12602
- Nobel media. (2014). Pressmeddelande: Nobelpriset i fysik 2010. hämtad 2017-02-28 från: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press-sv.html
- Nooralian Z, Gashti P, Ebrahimi I, Fabrication of a multifunctional graphene/polyvinylphosphonic acid/cotton nanocomposite via facile spray layer-by-layer assembly, 2016
- Mayavan S, Siva T, Sathiyarayanan S. Graphene ink as a corrosion inhibiting blanket for iron in an aggressive chloride environment. RSC Adv., 2013, 3, 24868–24871.
- Pixabay (2013). hämtad 2017-04-25 från: <https://pixabay.com/en/graphene-graphite-benzene-chemistry-161773/>
- Prasai D, Tuberquia JC, Harl RR, Jennings GK, Bolotin KI, Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating ACS nano 2012 6(2) pp 1102-1108
- Schiff K, Brown J, Diehl D, Greenstein D. Extent and magnitude of copper contamination in marinas of the San Diego region, California, USA. Volume 54, Issue 3, March 2007, Pages 322–328

Schiff K, Diehl D, Valkirs A. Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels. *Mar Pollut Bull.* 2004; 48(3): 371–377.

The Engineering ToolBox. (2012) Modulus of Elasticity or Young's Modulus - and Tensile Modulus for common Materials hämtad 2017-03-14 från: http://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html

Voulvoulis N, Scrimshaw M.D, Lester J.N. Alternative Antifouling Biocides. *APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY* Appl. Organometal. Chem. 13, 135–143 1999

Ytreberg E, Karlsson J, Eklund B. Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater, *Science of the Total Environment*, 2010, Volume 408, Issue 12

Zhang C, Lv W, Xie X, Tang D, Liu C, Yang Q Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production. *Carbon* 0008-6223 Volume: 62 Page: 11-24. 2013

