

CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES ANTIINCRUSTANTES PARA O *LIMNOPERNA FORTUNEI* - MEXILHÃO DOURADO¹

Estael Araújo de Faria²
Bruno Versiani de Mendonça Ferreira³
José Roberto Tavares Branco⁴
Mônica de Cássia Souza Campos⁵
Márcia Divina de Oliveira⁶

Resumo

O Mexilhão Dourado ou *Limnoperna fortunei* é um organismo invasor que tem causado grandes prejuízos a sistemas de captação de água e usinas hidroelétricas, sendo que mais recentemente já causa danos ao deslocamento de embarcações fluvial em águas do Pantanal Matogrossense. No presente trabalho é feito um estudo em laboratório da relação entre força de aderência do Mexilhão Dourado com a energia livre de superfície e suas componentes, frente a vários materiais, escolhidos para se cobrir ampla faixa de energia de superfície e baixa componente ligação de hidrogênio, ai incluindo-se uma nova família de materiais compósitos, a base de resíduos industriais e urbanos, de baixo custo. Materiais com composição química a base de biocidas como TBT, cobre e zinco são eficazes como antiincrustantes para o Mexilhão Dourado, no entanto causam significativos danos ambientais e portanto se faz necessário o desenvolvimento de novos materiais. A partir dos dados de laboratório foi também realizado um estudo em campo O trabalho permitiu verificar relações entre força de desligamento e energias de superfície, tendo-se comprovado o alto desempenho do novo material compósito.

Palavras-chave: *Limnoperna fortunei*, Mexilhão Dourado, Superfícies antiincrustantes, Recobrimentos.

¹60º CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, a ser realizado nos dias 25 a 28 de julho de 2005, no Minas Centro em Belo Horizonte – MG.

²Estael Araújo de Faria, pesquisadora Bolsista - CETEC

³Bruno Versiani de Mendonça Ferreira, Bolsista de Iniciação Científica – FAPEMIG

⁴José Roberto Tavares Branco, pesquisador pleno – CETEC

⁵Mônica de Cássia Souza Campos, pesquisadora - CETEC

⁶Márcia Divina de Oliveira, pesquisadora - EMBRAPA

INTRODUÇÃO

O Mexilhão Dourado é um organismo invasor que chegou a América do Sul proveniente de águas de lastros de navios, sendo que na década de 90 já havia sido registrada sua ocorrência no Rio Grande do Sul no Brasil. Devido à falta de predadores naturais e boas condições ambientais ele se reproduz rapidamente causando grandes problemas econômicos e sociais para o país. Entre os sistemas mais afetados estão os sistemas de captação de água devido à obstrução de suas tubulações, usinas hidrelétricas que devem parar para efetuar limpeza, estruturas portuárias e embarcações, assim como; problemas de corrosão; perda de fluxo devido à fricção; aumento no gasto de energia para o bombeamento da mesma vazão. Atualmente no mercado existem vários tipos de recobrimentos antiincrustantes baseados na sua baixa energia de superfície ou no acréscimo de biocidas. Este trabalho descreve o estudo em laboratório do comportamento do Mexilhão Dourado com respeito a sua força de aderência, porcentagem de aderência, porcentagem de mortos com relação ao número de organismos testados, também uma comparação da força de aderência com a energia livre de superfície e suas componentes é feita para alguns materiais. Um estudo em campo de recobrimentos desenvolvidos em laboratório constituídos de um polímero que possui uma baixa energia livre de superfície misturados com pó de cobre considerado um biocida para o Mexilhão Dourado também foi realizado.

O Mexilhão Dourado se fixa através de uma proteína adesiva secretada, os biscoitos, que são responsáveis pela aderência em vários tipos de substratos. Assim sendo, as características adesivas desses organismos invasores sobre vários tipos de substratos devem ser analisadas para se obter uma melhor compreensão das propriedades físicas e químicas da superfície dos materiais que favorecem ou não a aderência dessa proteína as superfícies.

As propriedades que tem sido discutidas e podem afetar a força de ligação dos organismos incrustantes incluem:

1. energia livre de superfície do substrato^[1-14];
2. composição química do substrato^[14].

Objetivo

Analisar a força de aderência e o comportamento do Mexilhão Dourado a vários materiais, desenvolvimento e estudo de um material constituído de um polímero com baixa energia superficial acrescentado de um biocida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais escolhidos para teste em laboratório foram o vidro, aço carbono SAE 1020, aço inox AISI 304, alumínio, cobre, latão, zinco, polietileno, PVC, teflon, polipropileno, poliuretano. Para o teste em campo os materiais foram cobre, e um novo compósito com base em material reciclado, processado em três níveis: CR1, CR2 e CR3.

Todos os corpos de prova foram produzidos a partir de chapas, com geometria retangular e dimensões 13,5 cm X 8 cm, e um furo para facilitar eventuais fixações, em 8 replicas. Antes dos ensaios as amostras foram limpas combinando-se jateamento, desengraxamento, limpeza ultrasônica, conforme o material.

O desempenho de diferentes materiais foi avaliado em Laboratório, justapondo-se 10 organismos por amostra, que tiveram sua movimentação limitada com uso de barbantes. Portanto, foram testados em Laboratório 80 organismos por tipo de material. Os organismos usados foram coletados no reservatório da Usina Binacional de Itaipu e mantidos em aquário com aeração e em água decolorada com a temperatura do ar em torno dos vinte a vinte e cinco graus Celcius, sendo a água trocada três vezes por semana para se evitar o acúmulo de excretas. A alimentação foi à base da alga *Selenastrum capricornutum* e alimento composto de ração de peixe fermentada e levedura dissolvida em água destilada.

O desempenho em campo foi verificado ao longo de um período de quatro meses no Pantanal Mato-grossense, em amostras mergulhadas no canal do rio Paraguai, local onde já foi registrada a invasão do *Limnoperna fortunei*, tendo-se utilizado 4 placas por material, 1 para o primeiro mês, outra para os dois primeiros meses, outra para os 3 primeiros meses e finalmente uma para o período todo.

A força de aderência foi medida utilizando-se uma balança com resolução de mg. Para as medidas um barbante amarrado a uma garra, que por sua vez é presa ao mexilhão, e' deslocado verticalmente para cima, permitindo um monitoramento visual da redução de carga sobre a balança. Ao se destacar um organismo da sua placa, a massa indicada pela balança e' anotada, aqui denominada massa mínima.

Diminuindo-se a massa do conjunto (placa + mexilhão) da massa mínima e multiplicando pela aceleração da gravidade pode-se calcular a tensão necessária para desprender o mexilhão ou a força de desligamento do mexilhão da placa. A força de desligamento pode ser calculada segundo a equação 1:

$$F_d = (M_{conj} - M_{mex} - M_{min}) * g \quad (1)$$

Onde

F_d = Força de desligamento (N)

M_{conj} = Massa da placa + massa do mexilhão (Kg)

M_{mex} = Massa do mexilhão (Kg)

M_{min} = Massa mínima registrada na balança durante o processo de tração (Kg)

g = Aceleração da gravidade (m^2/s)

A energia livre de superfície dos materiais e suas componentes de dispersão, polar e ligação de hidrogênio^[15] foram calculados a partir de medidas de ângulo de contato, conforme metodologia proposta anteriormente^[16]. Calcula-se o ângulo de contato para os materiais utilizados com um goniômetro pertinente (Contact Anglometer – modelo 1501 - Micromeritics Corporation S.A.) e medidas para três líquidos com componentes da tensão superficial conhecida, Tabela 1. Para os calculadas de acordo com a equação 2, que é a combinação estendida das equações de Fowkes e Young-Dupré^[16].

$$\frac{1}{2} (\gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h) * (1 + \cos\theta) = (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} + (\gamma_S^h \gamma_L^h)^{1/2} \quad (2)$$

Onde:

γ_S^d = Componente dispersiva do sólido (forças apolares);

γ_S^p = Componente polar do sólido (forças polares);

γ_S^h = Componente ponte de hidrogênio do sólido (forças das pontes de hidrogênio);

γ_L^d = Componente dispersiva do líquido (forças apolares);

γ_L^p = Componente polar do líquido (forças polares);

γ_L^h = Componente ponte de hidrogênio do líquido (forças das pontes de hidrogênio).

Tabela 1. Energia livre de superfície dos líquidos que serão utilizados^[15].

Líquidos puros	γ_L^d (mJm ⁻²)	γ_L^p (mJm ⁻²)	γ_L^h (mJm ⁻²)
n-Hexacecano	27.6	0	0
Água	29.1	1.3	42.4
Etilenoglicol	30.1	0	17.6

RESULTADOS

Os valores médios de força de desligamento, a porcentagem de organismos mortos e organismos aderidos, bem como da energia livre por materiais estão apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Resultados obtidos para cada material

Material	Força média de desligamento(N)	Energia livre de superfície (mJ/m ²)	Porcentagem de mortos	Porcentagem de aderidos
Vidro	0,491	160,27	27,5	22,5
Aço Inox	0,243	*	2,5	27,5
Alumínio	0,114	*	21,7	26,7
Aço Carbono	0,070	*	2,5	7,5
Zinco	0	*	55	0
Cobre	0	*	81,7	0
Latão	0	*	51,7	0
PVC	0,232	75,96	23,8	25
Polielietileno	0,059	60,10	30	3,8
Polipropileno	0,027	33,94	28,8	11,3
Poliuretano	0,211	30,94	22,5	31,3
Teflon	0,198	19,53	31,3	17,5

* O aparelho que utilizamos e o método aplicado não tinham a capacidade para medir energias livres de superfície de materiais metálicos.

Tabela 3. Resultados das componentes da energia livre de superfície

Material	Componente dispersiva (mJ/m ²)	Componente polar (mJ/m ²)	Componente ligação de hidrogênio (mJ/m ²)
Teflon	18,3662	0,4286	0,7372
Poliuretano	22,5774	5,9506	2,4084
Polipropileno	25,8509	7,3042	0,7808
PET	21,62	24,34	3,23
Polielietileno	27,5997	32,3289	0,1685
PVC	27,5997	39,9862	8,3739
Vidro	21,83	0	138,43

Foram traçados gráficos para uma melhor visualização dos resultados. Os resultados dos testes em laboratório estão nas Figuras de 1 a 6.

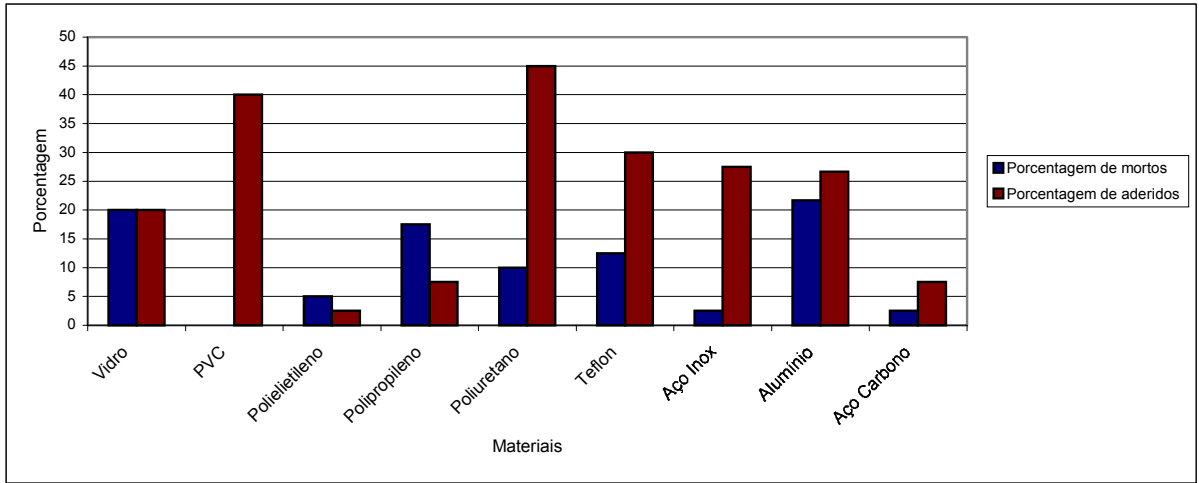


Figura 1. Porcentagem de organismos mortos e organismos aderidos x Materiais

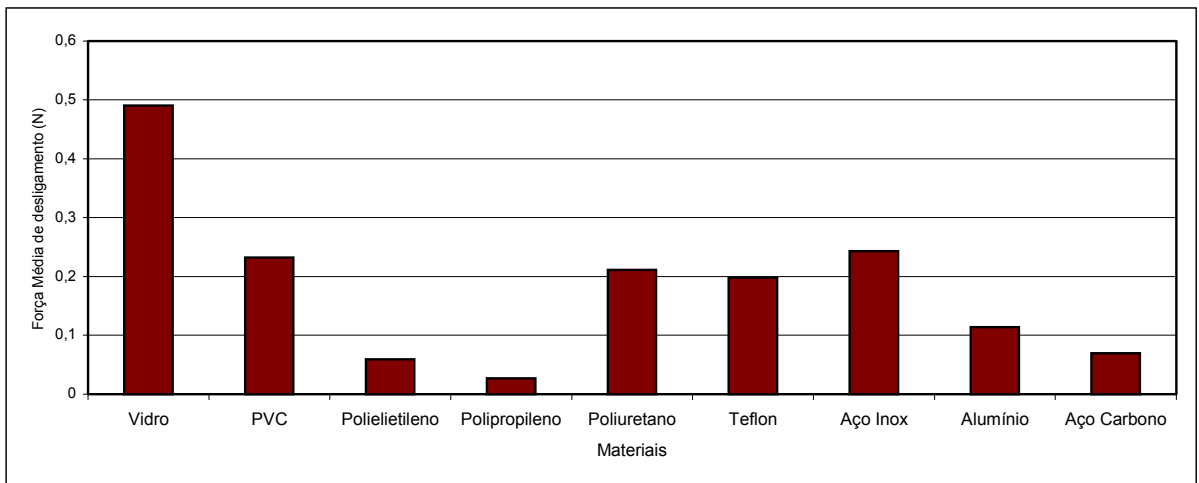


Figura 2. Força Média de desligamento x Materiais

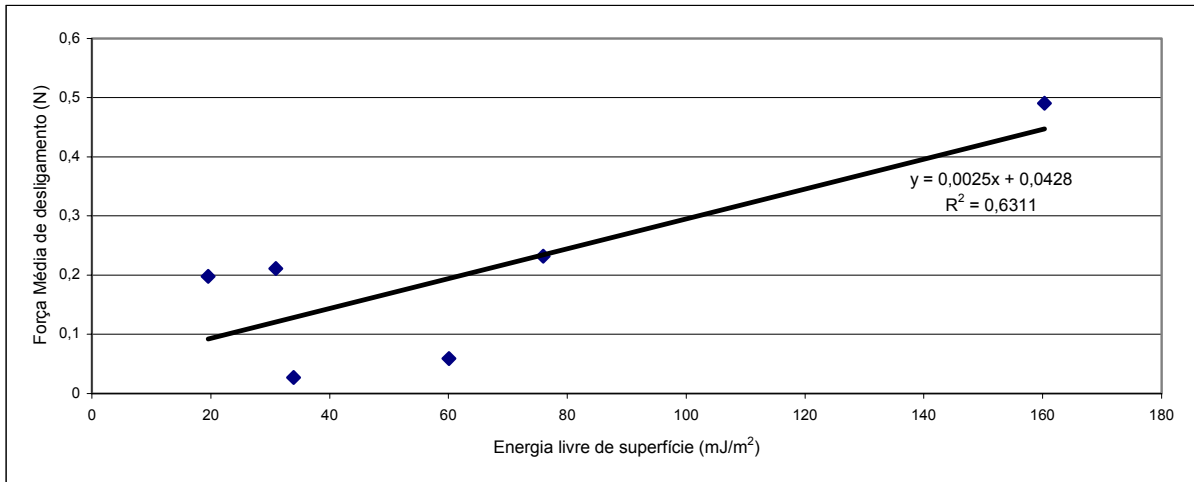


Figura 3. Energia livre de superfície x Força Média de desligamento

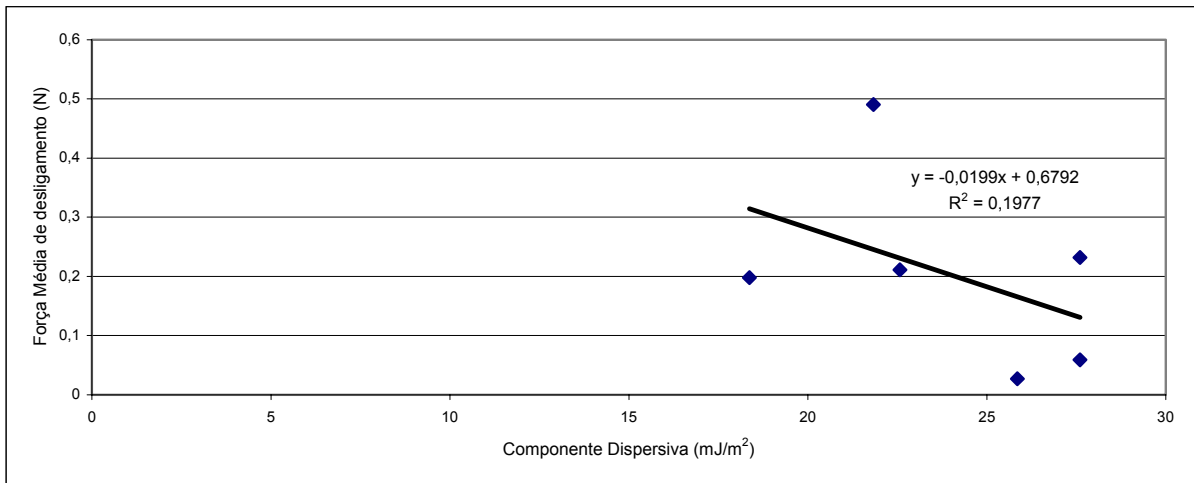


Figura 4. Componente dispersiva x Força Média de desligamento

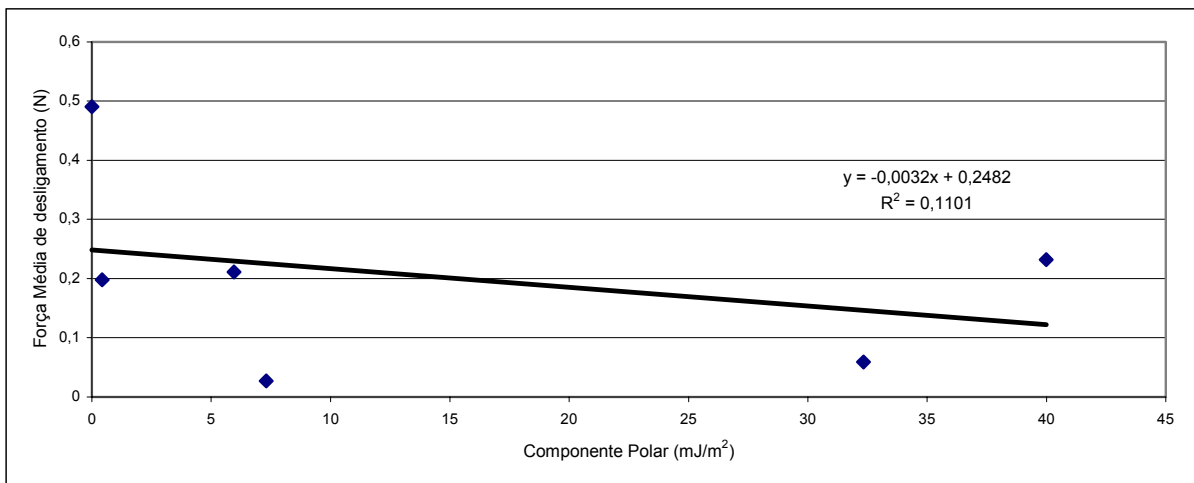


Figura 5. Componente polar x Força Média de desligamento

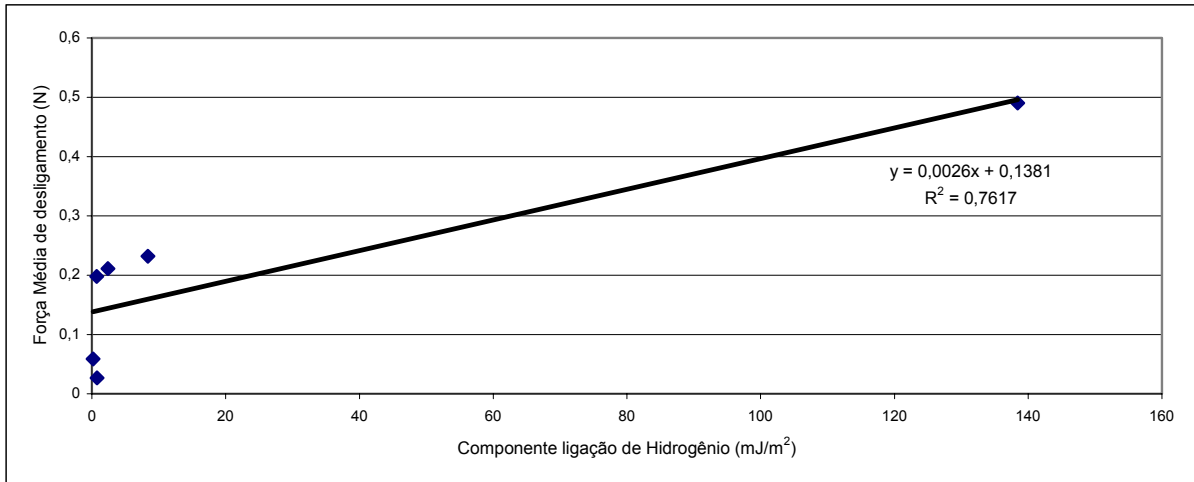


Figura 6. Componente de ligação de hidrogênio x Força Média de desligamento

Os resultados dos testes realizados em campo podem ser visualizados pela Figura 7.

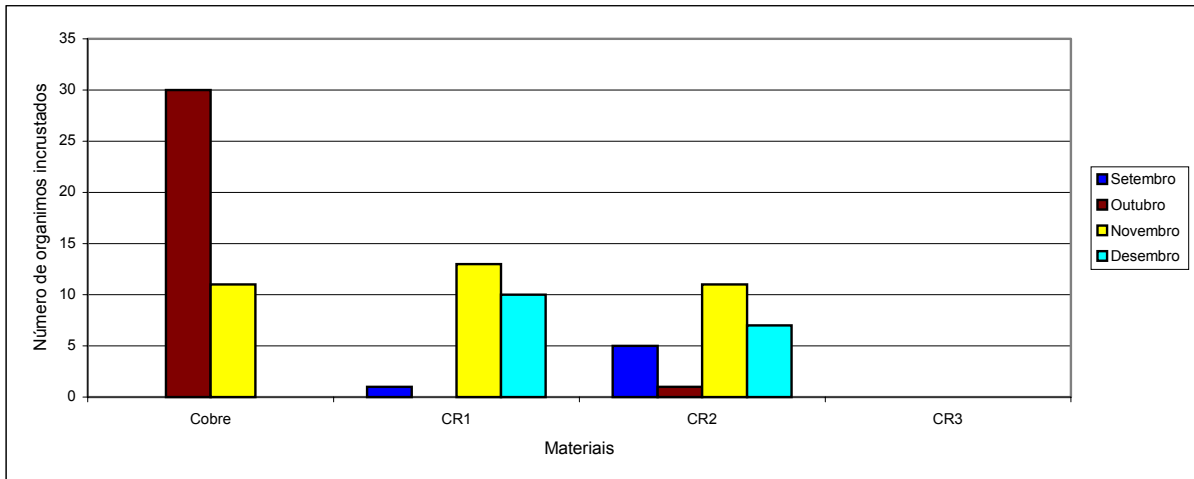


Figura 7. Número de organismos incrustados x Materiais

DISCUSSÃO

Verificou-se em laboratório que os materiais cobre, zinco e latão são antiincrustantes, pois são constituídos de materiais considerados biocidas conforme relata YEBRA et al.^[1] e também devido a grande porcentagem de mortos e baixa aderência conforme mostra a Figura 1.

Dentre os materiais poliméricos ressalta-se o polietileno e o polipropileno pela sua baixa força de aderência, baixa porcentagem de mortalidade e aderência com relação ao número de organismos testados, conforme podemos visualizar através das Figuras 1 e 2.

A baixa aderência em aço carbono e sua baixa força média de desligamento do organismo no material no curto espaço de tempo do teste feito em laboratório podem ser devido a rápida formação de óxido de ferro neste material, impedindo a fixação dos biscoitos na superfície do aço carbono, Figura 1 e 2.

Foi verificada a existência de uma correlação linear entre energia livre de superfície e força média de desligamento, sendo que e' maior o efeito da componente ligação de hidrogênio, Figuras 3 a 6, em acordo com resultados anteriores^[14].

Nos testes realizados em campo verificou-se que nos compósitos com material reciclado e um biocida, o material obtido foi mais eficiente como antiincrustante do que estes materiais isolados, Figura 7, onde CR1 é material constituído apenas do material reciclado.

Ressalta-se que o produto que apresentou maior desempenho e' um compósito processado a partir de componentes poluidores do ambiente,

CONCLUSÃO

Verificou-se uma correlação linear entre energia livre de superfície e o caráter anti-incrustante do *Limnoperna fortunei*, medido pela força de desligamento desse organismo. Verificou-se ainda que a componente ligação de hidrogênio apresenta o principal efeito em termos da energia livre de superfícies.

Um novo material a base de resíduos poluidores foi processado com sucesso e apresentou em campo alto desempenho anti-incrustação do *Limnoperna fortunei*.

Agradecimentos

Rogério Antônio Xavier Nunes, pesquisador MSc. do CETEC, Ao CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais; CEMIG – Companhia Energética de Minas Gerais, EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, FAPEMIG ao CNPq e ANEEL.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 YEBRA, D. M.; Kill S.; Dam-Johansen K., Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings, **Progress in Organic Coatings**, v.50, p.75-104, 2004.
- 2 ADKINS, J.; MERA A.; ROE-SHORT M.; PAWLIKOWSKI G. e BRADY R., Novel Non-toxic Cotings designed to resist marine fouling, **Progress in Organic Coatings**, v.29, p.1-5, 1996.
- 3 NAGAYA, K.; MATSUI, Y.; OHIRA, H.; YUASA, A.; YAMAMOTO, H.; OHKAWA, K. e MAGARA, Y, Attachment strength of an adhesive nuisance mussel, *Limnoperna fortunei*, against water flow, **Biofouling**, v.17(4): p. 263-274, 2001.
- 4 OHKAWA, K.; NISHIDA, A.; HONMA, R.; MATSUI, Y.; NAGAYA, K.; YUASA, A. e YAMAMOTO, H., Studies on fouling by the freshwater mussel *Limnoperna fortunei* and the antifouling effects of low energy surfaces, **Biofouling**, v.13(4), p. 337-350, 1999.
- 5 BECKA, A. e LOEB, G., Ease of removal of barnacles from various polymeric materials. **Biotechnol. Bioeng.**, v.26, p.1245-1251, 1984.
- 6 VAIDYA, A. e CHAUDHURY, M. K., Synthesis and Surface Properties of Environmentally Responsive Segmented Polyurethanes, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.249, p.235-245, 2002.

- 7 CLINT, J.H. e WICKS, A.C., Adhesion under water: surface energy considerations, **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.21, p.267-273, 2001.
- 8 BRANDY, R. F. Jr., A fracture mechanical analysis of fouling release from nontoxic antifouling coatings, **Progress in Organic Coatings**, v.43, p.188-192, 2001.
- 9 EDWARDS, D.P.; NEVELL, T. G.; PLUNKETT, B. A. e OCHILTREE, B. C., Resistance to Marine Fouling of Elastomeric Coatings of Some Poly(dimethylsiloxanes) and Poly(dimethyldiphenilsiloxanes), **International Biodeterioration & Biodegradation**, p.349-359, 1994.
- 10 BULLOCK, S.; JOHNSTON, E. E.; WILLSON, T.; GATENHOLM, P. e WYNNE, K. J., Surface of a Filled Polydimethylsiloxane- Based Alkoxysilane- Cured Elastomer: RTV11, **Journal of Colloid and Interface Science** , v.210, p.18-36, 1999.
- 11 YANG, Q.; DING, J., Shen Z. Investigation on fouling behaviors of low-energy surface and fouling fractal characteristics, **Chemical Engineering Science**, v.55, p.797-805, 2000.
- 12 LÜNING, J.; ION, Y. D. e STÖHR, J., Importance of structural order for the low surface energy of perfluoroalkyl substituted polymethacrylates, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v.121, p.265-279, 2001.
- 13 HOLM, E.; CANNON, G.; ROBERTS, D.; SCHMIDT, A.; SUTHERLAND, J. e RITTSCHOF, D., The influence of initial surface chemistry on development of the fouling community at Beaufort, North Carolina. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v.215, p.189-203, 1997.
- 14 MATSUI, Y.; NAGAYA, K.; YUASA, A.; NARUTO, H.; YAMAMOTO, H.; OHKAWA, K. e MAGARA, Y., Attachment strength of *Limnoperna fortunei* on substrates, and their surface properties, **Biofouling**, v.17 (1), p.29-39, 2001.
- 15 KITAZAKI, Y. e HATA, T., Extension of the Fowkes equation and the estimation of surface tension of polymer solid. *J Adhesion, Soc Japan* (in Japanese), v.8, p.131-141, 1972, em MATSUI, Y.; NAGAYA, K.; YUASA, A.; NARUTO, H.; YAMAMOTO, H.; OHKAWA, K. e MAGARA, Y., Attachment strength of *Limnoperna fortunei* on substrates, and their surface properties, **Biofouling**, v.17 (1), p.29-39, 2001.
- 16 OWENS, D. K.; WENDT, R. C, Estimation of the surface free energy of polymers, *J Appl Polymers Sci*, v.13, p.1741-1747, 1969 em MATSUI, Y.; NAGAYA, K.; YUASA, A.; NARUTO, H.; YAMAMOTO, H.; OHKAWA, K. e MAGARA, Y., Attachment strength of *Limnoperna fortunei* on substrates, and their surface properties, **Biofouling**, v.17 (1), p.29-39, 2001.

CHARACTERIZATION OF SURFACES ANTIFOULINGS FOR LIMNOPERNA FORTUNEI - GOLDEN MUSSEL ¹

Estael Araújo de Faria ²
Bruno Versiani de Mendonça Ferreira ³
José Roberto Tavares Branco ⁴
Mônica de Cássia Souza Campos ⁵
Márcia Divina de Oliveira ⁶

Abstract

The Golden Mussel or *Limnoperna fortunei* is an invading organism that has caused great damages to the water systems captation and hidroelectric power companies and more recently also to transportation on boats in the waters of the “Pantanal” of Matro Grosso. In the present work a laboratory scale study of the detachment force of the Golden Mussel in laboratory was carried on aiming the understanding or its relationship with the free surface energy and its components. Materials with wide range of low surface energy, low component hydrogen bounds were tested, including a new one under investigation, based on low cost industrial and urban residues. Materials with biocides, like TBT, copper and zinc are effective as antifoulings for the Golden Mussel however with a high environmental cost. Based on the laboratore, which indicates the benefits of low surface energy materials for anti-fouling, results field tests were implemented and it was shown that The new composite materials were very effective to avoid the attachment of the Golden Mussels.

Key-words: *Limnoperna fortunei*, Golden Mussel, antifoulings surfaces, coating.

¹60° CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, a ser realizado nos dias 25 a 28 de julho de 2005, no Minas Centro em Belo Horizonte – MG.

²*Estael Araújo de Faria, pesquisadora Bolsista - CETEC*

³*Bruno Versiani de Mendonça Ferreira, Bolsista de Iniciação Científica - FAPEMIG*

⁴*José Roberto Tavares Branco, pesquisador pleno – CETEC*

⁵*Mônica de Cássia Souza Campos, pesquisadora - CETEC*

⁶*Márcia Divina de Oliveira, pesquisadora - EMBRAPA*