

Estudo das características antiincrustantes de materiais

Estael Araújo de Faria

Engenheira Química, CETEC. E-mail: estael.faria@cetec.br

José Roberto Tavares Branco

Engenheiro Metalúrgico, CETEC. E-mail: jose.branco@cetec.br

Mônica de Cássia Souza Campos

Bióloga, CETEC. E-mail: monica.campos@cetec.br

Márcia Divina Oliveira

Bióloga, Embrapa - Pantanal. E-mail: mmarcia@cpap.embrapa.br

Maria Edith Rolla

Bióloga, CEMIG. E-mail: medith@cemig.com.br

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, vem causando danos ao deslocamento de embarcações fluviais em águas do Pantanal Mato-Grossense. No presente trabalho, foi feito um estudo, em laboratório e em campo, de materiais antiincrustantes. A relação entre a força de desligamento do mexilhão dourado e a energia livre de superfície foi avaliada. Foram selecionados materiais com baixa energia de superfície como polímeros e alta energia de superfície como materiais metálicos. Qualitativamente, o desempenho do aço inoxidável e o desempenho do cobre, testados em laboratório e em campo, se apresentaram, relativamente, consistentes entre si e com dados da literatura. E, com os dados obtidos, percebe-se que há relação entre energia livre de superfície e o caráter antiincrustante do *Limnoperna fortunei*, mas, até o momento, não se pode afirmar que se trate de uma correlação linear, pois pode ser que outros fatores dos materiais estejam influenciando no comportamento dos organismos. Os dados sugerem, ainda, que a componente ligação de hidrogênio apresenta o principal efeito em termos de energia livre de superfície.

Palavras-chave: *Limnoperna fortunei*, mexilhão dourado, superfícies antiincrustantes.

Abstract

The Golden Mussel or Limnoperna fortunei is an invading organism that has caused much damage to water supply systems and hydroelectric power plants, and more recently, it is also causing damage to boat transportation in the "Pantanal" waters of Mato Grosso. The present work, a laboratory and field study of the detachment force of the Golden Mussel, was carried on aiming at the understanding of its relationship with surface free energy and its components. The materials were chosen to cover an ample range of surface free energy, including materials with low surface energy, as polymers, and high surface energy, as the metallic materials. Qualitatively, the performance of stainless steel and copper, tested in the laboratory and field, are consistent with respect to literature results. A linear correlation between surface free energy and mussel detachment force was verified but with a poor correlation coefficient, the strongest effect being due to hydrogen bonds.

Keywords: *Limnoperna fortunei*, Golden Mussel, antifouling surfaces.

1. Introdução

A incrustação de organismos em embarcações fluviais, tubulações e outras estruturas de indústrias, que utilizam ou contactam águas de rios, em seus sistemas, tem provocado prejuízos econômicos, sociais e ecológicos. [Mansur et al., 2003].

Uma vez que a população de uma espécie exótica sobreviva a mudanças nas condições ambientais, ela poderá se multiplicar e, quando isso acontece, torna-se difícil e, algumas vezes, impossível a sua erradicação. Este é, por exemplo, o caso do mexilhão dourado, que é uma espécie invasora no Brasil. [Mansur et al., 2003].

O mexilhão dourado ou *Limnoperna fortunei* é originário da China e sudeste da Ásia, tendo sido detectado, pela primeira vez, em 1991, na desembocadura do Rio da Prata, especificamente, no balneário de Bagliardi, próximo de Buenos Aires, Argentina, e, no final da década de 90, ao sul do lago Guaíba, no Rio Grande do Sul. O mexilhão dourado é de pequeno porte, crescendo até, aproximadamente, 4cm, sendo de rápida reprodução. [Mansur et al., 2003].

Com a capacidade de se incrustar em várias superfícies submersas, como madeira, rocha, plástico e até vidro, essa espécie está causando graves problemas, sendo responsável por incrustações em estruturas portuárias e embarcações, assim como pela obstrução de tubulações de captação de água e, conseqüentemente, paradas forçadas das usinas afetadas para fins de limpeza. Problemas de corrosão, perda de fluxo devido à fricção, aumento no gasto de energia para o bombeamento da mesma vazão de água, aumento no custo de operação, etc. levando o Ministério do Meio Ambiente (MMA) a ações de alta prioridade. Em 22 de dezembro de 2003, editou-se a Portaria n.º 494, que criou uma força-tarefa nacional (FTN), composta por representantes de 7 ministérios e 13 entidades ligadas aos setores de geração de energia, abastecimento e meio ambiente, para pesquisá-lo e controlar a expansão do mexilhão dourado [Gama et al., 2003].

A fixação do mexilhão dourado é feita, principalmente, por intermédio de estruturas chamadas bissos, que se ligam a superfícies. Os mexilhões se fixam aos substratos, secretando, sobre suas superfícies, os bissos, produzidos a partir de glândulas localizadas no pé do organismo. Esses bissos constituem-se, principalmente, de colágeno, mas contêm polifenólicos hidrófilos, que são proteínas adesivas, entre as quais ocorre ligação cruzada por reação de oxidação-redução, envolvendo um catalisador de polifenol-oxidase [Brady et al., 2001].

Uma das formas de inibição da incrustação do mexilhão dourado é o revestimento de superfícies com tintas antiincrustantes. Assim sendo, para se alcançar maior eficácia, no combate à sua propagação, o conhecimento sobre a fixação desses organismos invasores e sobre a influência de propriedades de substratos deve ser aprofundado. Nesse trabalho, deseja-se obter uma melhor compreensão da influência que as propriedades físicas e químicas de superfícies de substratos relevantes têm sobre a aderência, a eles, do mexilhão dourado.

A partir do trabalho de revisão de Yebral et al., 2004, uma das principais propriedades que tem sido discutida e que pode afetar a força de ligação do *Limnoperna fortunei* é a energia livre de superfície do substrato [Adkins et al., 1996], [Becka et al., 1984], [Brady et al., 2001], [Callow et al., 1994], [Clint et al., 2001], [Holm et al., 1997], [Matsui et al., 2001], [Nagaya et al., 2001], [Ohkawa et al., 1999] e [Yang et al., 2000]. Na literatura, são sugeridas relações entre força de desligamento e energia superficial, indicando-se que, quanto mais baixa a energia superficial do substrato, menor a força de desligamento do *Limnoperna fortunei*, sendo que o organismo se liga, fortemente, às superfícies polares e, fracamente, às superfícies não polares [Matsui et al., 2001]. Assim sendo, esse trabalho tem, como objetivo, avaliar o desempenho de materiais com alta energia, de superfície, como os materiais metálicos, e materiais com baixa energia de superfície, como os materiais poliméricos, com relação à força de desligamento do mexilhão dourado.

2. Materiais e métodos

Os experimentos foram conduzidos com materiais com alta energia de superfície como vidro, alumínio, aço inoxidável AISI 304; materiais tóxicos ao mexilhão dourado, como zinco, cobre e latão, bem como materiais poliméricos com baixa energia livre de superfície (Polietileno, PET, PVC, Teflon, Polipropileno, Poliuretano) e aço carbono SAE 1020.

O cultivo em laboratório foi realizado conforme está apresentado a seguir.

O *Limnoperna fortunei*, depois de coletado, no reservatório da Usina Binacional de Itaipu, foi mantido em aquário com aeração e em água de clorada na temperatura do ar próximo dos vinte e cinco graus Celcius, sendo ela trocada três vezes por semana, para se evitar o acúmulo de excretas. Usaram-se alimentação à base da alga *Selenastrum capricornutum* e alimento composto (ração de peixe fermentada e levedura dissolvida em água destilada).

Os corpos-de-prova para a fixação de mexilhões foram cortados no tamanho de 13,5cm por 8cm, para, em seguida, serem limpos, com procedimento adequado para cada tipo de corpo-de-prova (jateamento para o aço carbono, desengraxamento para os materiais metálicos e vidro, limpeza ultra-sônica, para materiais metálicos, vidros e polímeros). Um barbante foi amarrado nas placas, que foram usados para se forçarem os organismos a se manterem sobre elas, conforme procedimento de Matsui et al., 2001.

O local escolhido para efetuar o experimento, em campo, foi o rio Paraguai, próximo à região de Corumbá, Estado de Mato Grosso do Sul, onde já há registro da infestação do mexilhão dourado.

Os corpos-de-prova foram amarrados dentro de garrafas PET perfuradas, que permitiram a passagem, por elas, de água do rio e o livre acesso de larvas do mexilhão às placas para ensaios, possibilitando a eles se fixarem nas placas, sem interferência de outros animais presentes no rio. As garrafas foram dispo-

tas entre 2 e 3 metros de profundidade, suspensas por um cordão. Quatro placas de cada material foram enviadas a campo e dispostas para o experimento no mês de agosto, durante 4 meses. A cada mês de setembro, outubro, novembro e dezembro, foi retirada uma das placas para contagem dos organismos aderidos.

O cálculo da força de desligamento em laboratório foi feito a partir de medidas realizadas com auxílio de uma balança. Durante a medida, um barbante amarrado, em uma garra, é preso ao mexilhão e deslocado, verticalmente, em direção oposta ao organismo, enquanto se observa, no display da balança, antes do desligamento, o valor mínimo da massa indicada, durante o processo de tracionamento. Diminuindo a massa do conjunto (placa + mexilhão) da massa mínima e multiplicando o valor pela aceleração da gravidade, pode-se calcular a tração necessária para desprender o mexilhão do substrato onde ele se fixou, ao que se denomina a força de desligamento do mexilhão, Eq. 1:

$$Fd = (M_{conj} - M_{mex} - M_{min}) * g \quad \text{Eq.1}$$

Onde:

Fd = 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).

Mediu-se o ângulo de contato das placas testadas, utilizando-se um goniômetro (Contact Anglometer - modelo 1501 - Micromeritics Corporation S.A.). Para a determinação de diferentes componentes da energia de superfícies, usaram-se três líquidos com componentes da tensão superficial conhecidos, Tabela 1. Para os cálculos, utilizou-se a equação de Owens et al., 1969, Eq.2:

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

Não foi medido a força de desligamento dos organismos, em campo, devido a seu pequeno comprimento de concha, o que dificulta muito o ensaio de tração.

3. Resultados

Nas Figuras 1 a 6, estão apresentados os resultados obtidos.

A cada mês foi contado, em laboratório, o número de organismos aderidos às placas, tendo-se trabalhado com o valor médio, por mês, no período de quatro meses (outubro a dezembro de 2004) (Figura 7).

4. Discussão

Observou-se que vidro, aço inoxidável, alumínio, PVC, poliuretano e teflon não se apresentaram como bons materiais antiincrustantes, em laboratório, visto que, com eles, obtiveram-se valores mais elevados de força média de desligamento e maior porcentagem de organismos aderidos, em relação aos outros materiais testados. A baixa força de desligamento, para o aço carbono, e a baixa porcentagem de organismos, que se fixaram a ele, podem ser devido à oxidação que esse material sofre, quando em contato com a água, sendo que os produtos dessa reação são fracamente ligados ao substrato de aço. Materiais que formam óxidos, que são biocidas para o mexilhão dourado como o zinco, cobre e latão, não tiveram qualquer aderência a esses

Tabela 1 - Energia livre de superfície dos líquidos que foram utilizados, Matsuil et al. (2001).

Líquidos puros	$\gamma_L^d (mJm^{-2})$	$\gamma_L^p (mJm^{-2})$	$\gamma_L^h (mJm^{-2})$
n-Hexacecano	27.6	0	0
Água	29.1	1.3	42.4
Etilenoglicol	30.1	0	17.6

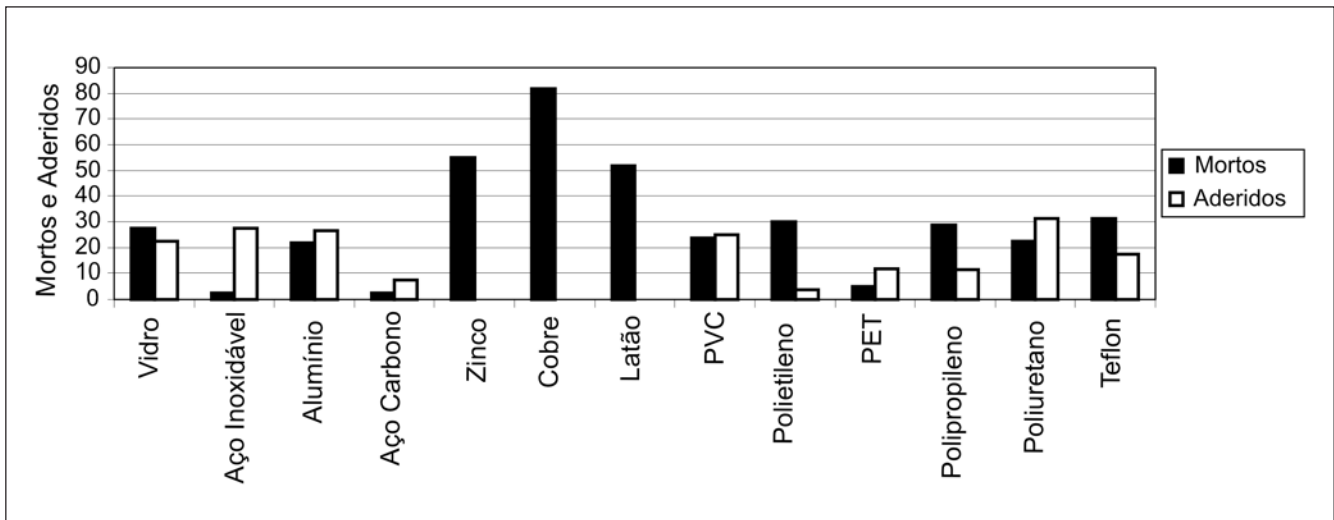


Figura 1 - Porcentagem de organismos mortos e organismos aderidos versus materiais em experimentos, em laboratório.

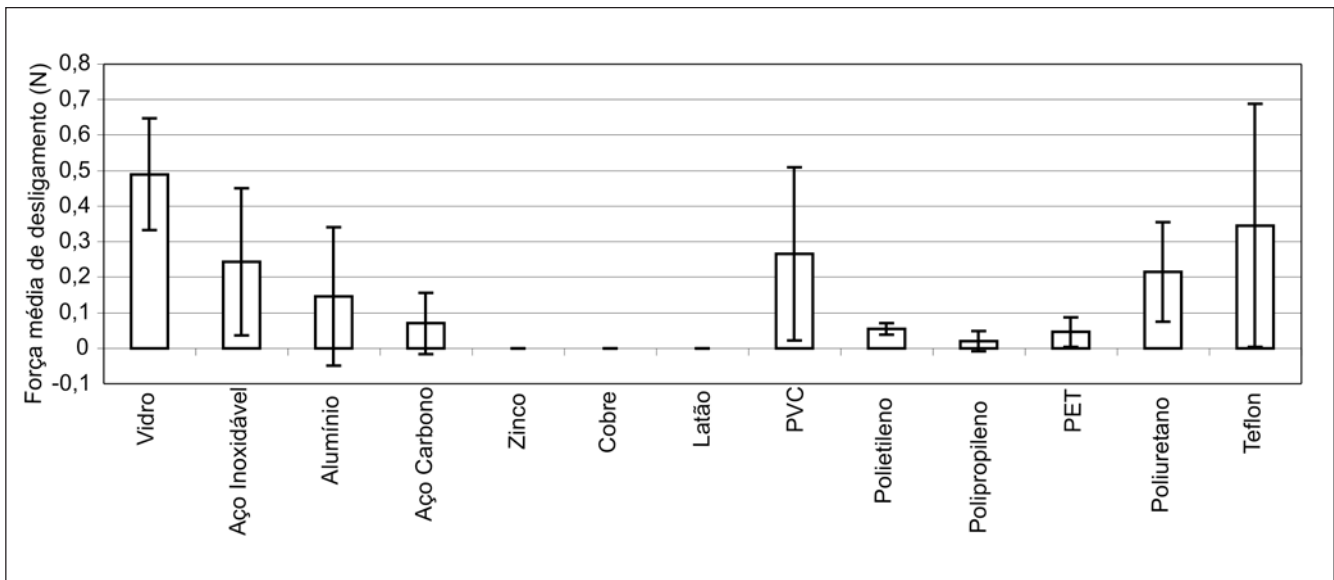


Figura 2 - Força média de desligamento versus materiais em experimentos, em laboratório.

materiais, tendo-se constatado, também, ser alta a mortalidade dos organismos frente a esses óxidos, principalmente para as placas de cobre. Materiais, como o polietileno e o PET, obtiveram uma baixa aderência, em laboratório, e, também, uma baixa força de desligamento, destacando-se, aqui, por serem materiais não tóxicos.

As forças médias de desligamento obtidas estão abaixo dos valores obtidos por Matsui et al. (2001). Os organismos utilizados por Matsui tinham entre 2 e 3cm de comprimento da concha e, portanto, notou-se, também, uma diferença notável na força de desligamento de organismos ligados ao teflon, em comparação com os resultados de Matsui, que observou, para esse material, uma força média de desligamento mais baixa com relação aos outros materiais.

Correlações lineares, entre energia livre de superfície e a força de desligamento do molusco, foram calculadas, inclusive de suas componentes dispersiva, polar e de ligação de hidrogênio, Figuras 3, 4, 5 e 6. Verifica-se que há correlações fracas, sendo ela maior entre a energia livre de superfície e sua componente ligação de hidrogênio. Portanto depreende-se que materiais com alta energia de superfície tendem a propiciar maior aderência para o *Limnoperna fortunei*, para o que se verifica ser mais relevante a componente relativa a ligações de hidrogênio. O coeficiente de correlação linear, obtido para a força de desligamento do molusco versus energia de superfície e suas componentes, é menor que o verificado com dados apresentados na literatura [Matsui et al., 2001]. Essa diferença pode ser devido à saúde dos organismos que foram utilizados em laboratório.

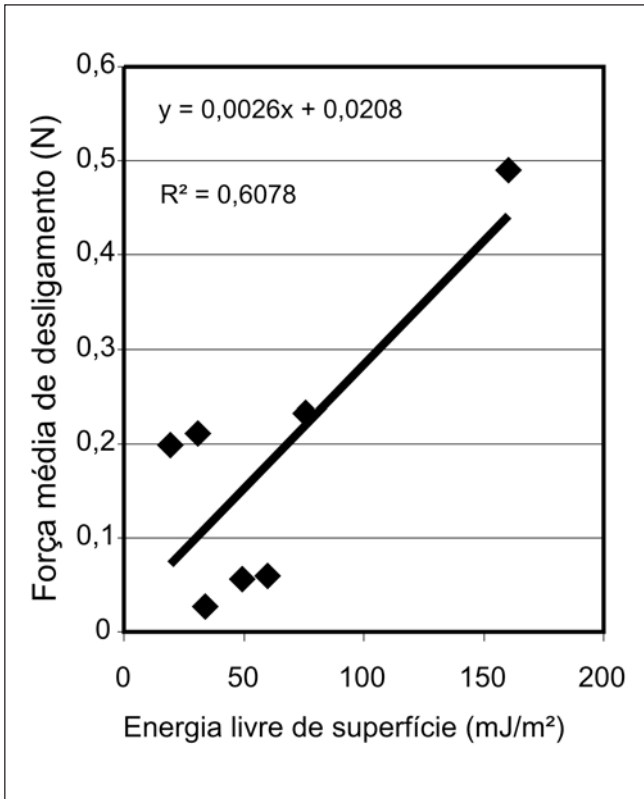


Figura 3 - Energia livre de superfície versus força média de desligamento.

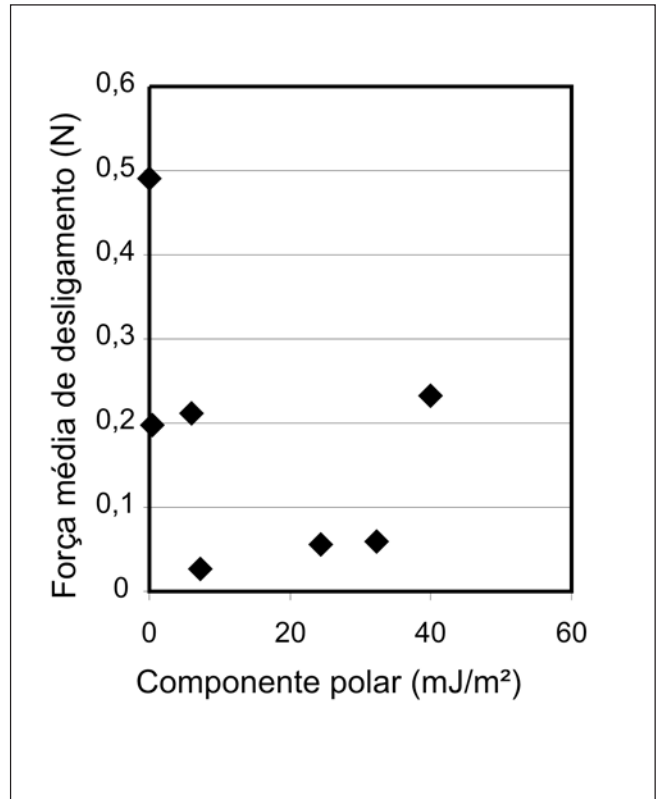


Figura 5 - Componente polar versus força média de desligamento

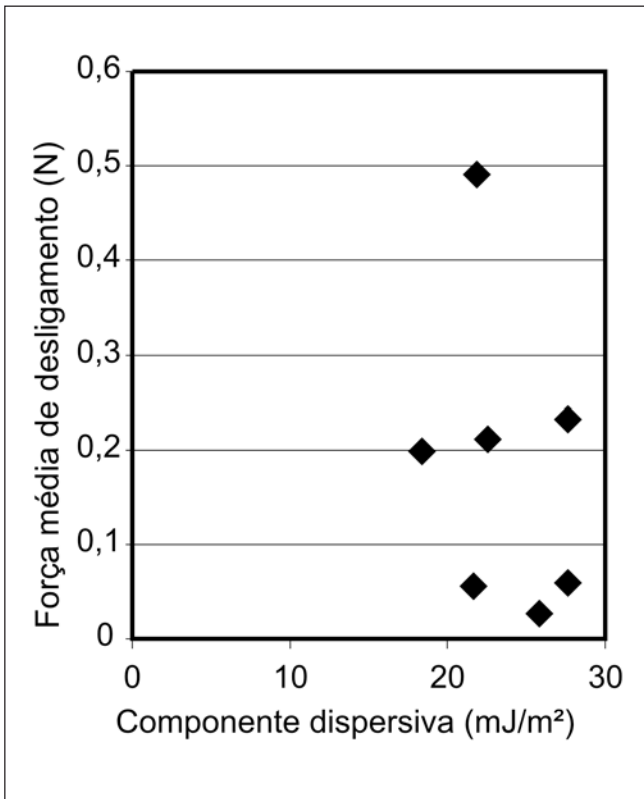


Figura 4 - Componente dispersiva versus força média de desligamento.

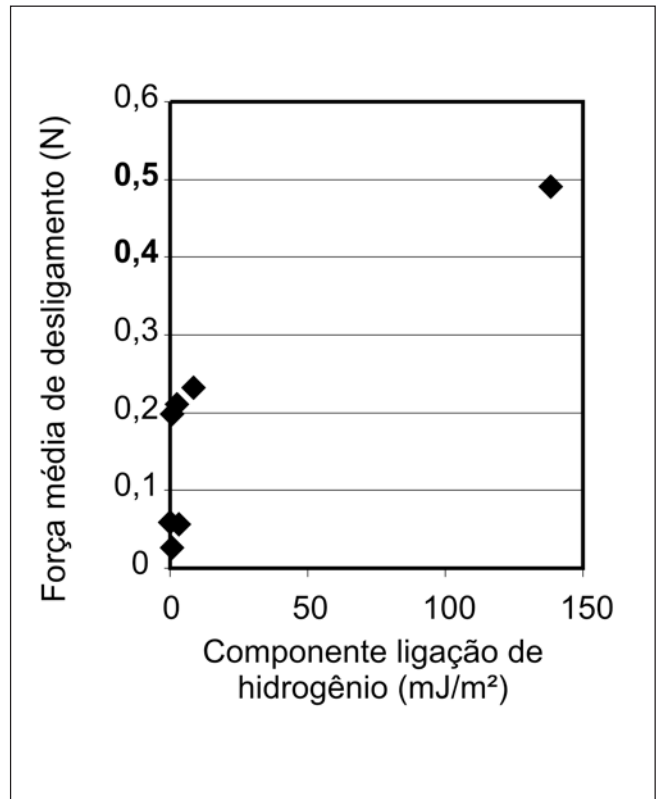


Figura 6 - Componente de ligação de hidrogênio versus força média de desligamento.

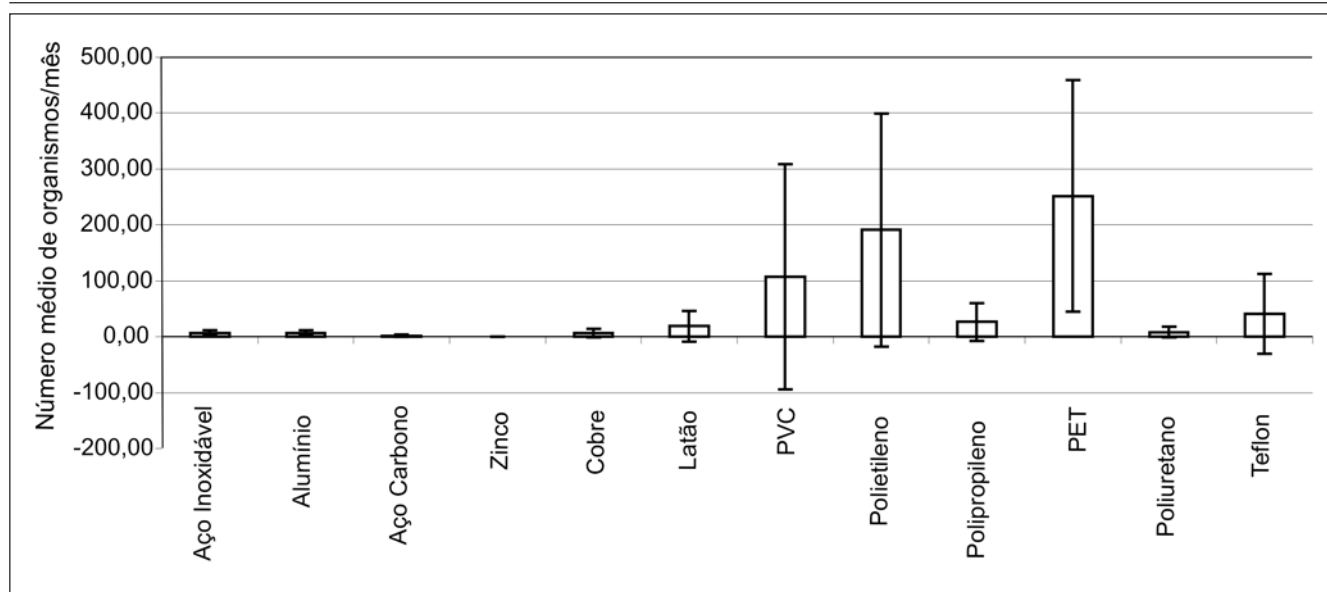


Figura 7 - Número médio de organismos aderidos/mês versus materiais.

Nota-se, em campo, que as placas poliméricas de PVC, polietileno, PET e o teflon propiciaram um valor mais elevado de incrustação do que os materiais metálicos. O polipropileno e o poliuretano também propiciaram um alto desvio-padrão. Isso pode estar relacionado à presença de biofilme, nessas placas, o que poderia auxiliar os organismos a se aderirem a esses materiais propriamente.

Observa-se que, entre os materiais metálicos, o zinco proporcionou um bom desempenho, em campo, cabendo destacar que o óxido de zinco formado também é um biocida para o mexilhão dourado. Porém o cobre e o latão não obtiveram um comportamento de materiais considerados biocidas, comparando os seus resultados com aqueles obtidos para o aço inoxidável e o alumínio, que não são biocidas.

5. Conclusões

A metodologia utilizada no cultivo e na fixação de mexilhões dourados, para a avaliação do desempenho de materiais antiincrustantes, mostrou-se promissora. Comprovou-se uma diferença significativa entre os resultados obtidos, em campo e em laboratório, onde em laboratório, os melhores resultados, como antiincrustantes, foram para os materiais poliméricos, já, em campo, os materiais

metálicos demonstraram uma maior eficiência. Verificou-se a necessidade de introdução de melhorias para se obter maior controle da saúde dos organismos e de esforços sobre aqueles que vierem a se fixar sobre os corpos-de-prova e, também, verificou-se a necessidade de um estudo sobre a causa da diferença entre os resultados obtidos em campo e em laboratório.

6. Agradecimentos

A CEMIG, a ANEEL, a EMBRAPA - Pantanal, ao CETEC, a FAPEMIG e ao CNPq.

7. Referências bibliográficas

- ADKINS, J., MERA A., ROE-SHORT M., PAWLIKOWSKI G., BRADY R. Novel non-toxic coatings designed to resist marine fouling. *Progress in Organic Coatings*, v.29, p.1-5, 1996.
- BECKA, A., LOEB, G. Ease of removal of barnacles from various polymeric materials. *Biotechnol. Bioeng.*, v.26, p.1245-1251, 1984.
- 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.
- CALLOW, M. E., FLETCHER, R.L. The influence of low surface energy materials on bioadhesion - a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, p.333-348, 1994.
- CLINT, J.H., WICKS, A.C. Adhesion under water: surface energy considerations. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v.21, p.267-273, 2001.
- GAMA, B. A. P., PEREIRA, R. C., SOARES, A. R.; TEIXEIRA, V. L., VALENTIN, Y. Y. Is the Mussel Test a good Indicator of Antifouling Activity? A

- Comparison Between Laboratory and Field Assays. *Biofouling*, v.19, p. 161-169, 2003.
- HOLM, E., CANNON, G., ROBERTS, D., SCHMIDT, A., SUTHERLAND, J., 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.
- MANSUR, M. C. D., SANTOS, C. P. dos, DARRIGRAN, G. et al. Primeiros dados quali-quantitativos do mexilhão-dourado, *Linnoperna fortunei* (Dunker), no delta do Jacuí, no lago Guaíba e na laguna dos Patos, Rio Grande do Sul, Brasil e alguns aspectos de sua invasão no novo ambiente. *Rev. Bras. Zool.*, v.20, n.1, p.75-84. ISSN 0101-8175, mar. 2003.
- MATSUI, Y., NAGAYA, K., YUASA, A., NARUTO, H., YAMAMOTO, H., OHKAWA, K., MAGARA, Y. Attachment strength of *Linnoperna fortunei* on substrates, and their surface properties. *Biofouling*, v.17, n. 1, p.29-39, 2001.
- NAGAYA, K., MATSUI, Y., OHIRA, H., YUASA, A., YAMAMOTO, H., OHKAWA, K., MAGARA, Y. Attachment strength of an adhesive nuisance mussel, *Linnoperna fortunei*, against water flow. *Biofouling*, v.17, n.4, p. 263-274, 2001.
- OHKAWA, K., NISHIDA, A., HONMA, R., MATSUI, Y., NAGAYA, K., YUASA, A., YAMAMOTO, H. Studies on fouling by the freshwater mussel *Linnoperna fortunei* and the antifouling effects of low energy surfaces. *Biofouling*, v.13, n. 4, p. 336-350, 1999.
- 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., MAGARA, Y. Attachment strength of *Linnoperna fortunei* on substrates, and their surface properties. *Biofouling*, v.17, n. 1, p.29-39, 2001.
- 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.
- 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.

Artigo recebido em 17/10/2005 e aprovado em 16/12/2005.