

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Revestimento de poliuretano como anti-
incrustante para o controle do mexilhão
dourado (*Limnoperna fortunei*)**

Graziella Trovati

São Carlos

2011

**Revestimentos de poliuretano como anti-
incrustante para o controle do mexilhão
dourado (*Limnoperna fortunei*)**

Graziella Trovati

Tese apresentada no Instituto de Química
de São Carlos, para a obtenção do título de
Doutor em Ciências (Química Analítica)

Orientador: Gilberto Orivaldo Chierice

São Carlos

2011

“BONS AMIGOS

*Abençoados os que possuem amigos, os que os têm sem pedir.
Porque amigo não se pede, não se compra nem se vende.
Amigo a gente sente”.*

Machado de Assis

Dedico este trabalho:

*Aos meus pais Luiz Roberto Trovati e Sônia Maria Trovati,
pela educação e amor, ao meu irmão Guilherme Trovati, pelo
incentivo e ao meu amado noivo Rodrigo Fernandes*

*Meus amigos Salvador, Marlí, Toninho,
Galhiane, Edgar, Amanda, Jozinho
Grace, Robert, Barbí, Toni, Ritinha,
Alessandra, Puffinho e Pri*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Gilberto Orivaldo Chierice, pela orientação, apoio e amizade demonstrados, ao longo dos anos, meu respeito, admiração e gratidão.

Ao Salvador Claro Neto e Toninho pelo apoio, ensino e discussões.

À professora Yvone Mascarenhas pelas medidas de raios-X, espaço em seu laboratório, correção de artigos. Enfim, toda ajuda até hoje conferida.

Ao Francisco da UNESP de Araraquara pelo auxílio no equipamento (goniômetro) e toda ajuda.

Ao Professor Miguel Jafelicci Júnior do departamento de Físico Química UNESP- Araraquara pelas medidas de ângulo de contato realizadas em seu laboratório.

Às bibliotecárias Eliane e Wilneide pela correção das referências bibliográfica e amizade.

Ao professor Renato Goulart Jazinevicius, departamento de engenharia mecânica, pelas medidas de interferometria realizadas em seu laboratório.

Ao Marcelo, do departamento de física da USP- São Carlos.

Aos funcionários da oficina mecânica, Ednelson e equipe, pelos serviços prestados.

Aos amigos de laboratório Toni, Luizinho, Marcio, Gabriel, Bel, Carol, Ana Paula, Adriana, Mariá, Thalita, Pedro e Ritinha.

Aos meus vizinhos e amigas Giana, Ingredi, Aida, Alessandra, Fernanda, Melissa, Bia, Alex, Camila, Pablo, Livia e Karina.

A todos que por ventura não estão descritos nessa lista, mas que estão presente no meu coração.

Ao IQSC/ USP pela infra-estrutura para a realização desse trabalho.

A CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

O mexilhão dourado *Limnoperna fortunei* é uma espécie exótica que tem causado diversos problemas no ambiente aquático em razão da sua habilidade de formar colônias em estruturas. A espécie adere nas superfícies por filamentos proteicos, causando sérios danos ambientais, sociais e econômicos. A investigação de materiais anti-incrustantes parece ser a alternativa ecológica mais adequada para controle desse molusco. Nesse trabalho foram estudadas as propriedades físico-químicas e a preparação de materiais poliméricos para testes de adesão em campo para cotejar a densidade de incrustação do mexilhão. Foram executados testes de caracterização dos materiais com a finalidade de quantificar parâmetros associados a adesão e a aplicabilidade do material em condições submersas. Foram utilizadas cinco diferentes amostras de poliuretano, desenvolvidos pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros /IQSC-USP, e outros três materiais, aço inoxidável, alumínio e PVC, e então determinados os parâmetros de molhabilidade das proteínas adesivas e as propriedades da superfície. A relação entre a molhabilidade da proteína e os parâmetros químicos de superfície (energia livre de superfície, e seus componentes de dispersão e polaridade) foram examinados com base na tensão superficial crítica, no trabalho de adsorção e no trabalho da adesão. Os resultados sugerem que os materiais que possuem baixa energia livre de superfície têm baixa molhabilidade da proteína. Foi verificada uma relação entre o aumento do componente polar dos materiais quando o trabalho de adsorção diminuiu para as proteínas, o que significa, que a adsorção das moléculas de proteínas em uma superfície não polar é predominante em relação àquela de uma superfície polar, em solução aquosa. A densidade de mexilhões aderidos nas placas testes, em campo, não mostrou associação com os valores medidos da energia livre de superfície e do componente de dispersão. Contudo, foi observado que as resinas de poliuretano com polaridade na faixa de 1,03-1,14 mJm⁻² mostraram-se altamente eficientes, incrustação < 0,5%, como revestimento anti-incrustante.

ABSTRACT

The gold mussel *Limnoperna fortunei* is an exotic specie that has been causing many problems in aquatic environment due its aggregation on structures of non polar materials. The specie attaches on surfaces by means of protein filaments causing serious social, economic and environmental damages. The investigation of antifouling materials seems to be a good ecological alternative to control this mussel aggregation. This work has studied the preparation and the physical chemical properties of polymeric materials to be employed in field experiment adhesion tests to quantify the mussel fouling density. Studies were performed for materials characterization in order to quantify parameters associated with adhesion and other materials suitabilities in submerged conditions. Five different polyurethane samples, developed by the Group of Analytic Chemistry and Technology of Polymers /IQSC-USP, and three well-known commercial materials, stainless steel, aluminum and PVC, were used. The proteins wettability and surface properties were evaluated for the aforementioned materials. The relationship between the protein wettability and the surface chemical parameters such as surface free energy, dispersion and polar components were examined based on critical surface tension, work of the adsorption and work of the adhesion. The results suggest that materials with low surface free energy have low protein wettability, i.e., the polar component of materials increases when the work of adsorption decreases for both proteins, which means, the adsorption of native and synthetic protein molecules on a non polar surface is predominant compared to a polar surface, in aqueous solution. The mussel's density attachment on test coupons, in field experiment, did not show any correlation with surface free energy and dispersion components values. However, it was observed that polyurethane resins with polarity in the range of 1.03-1.14 mJm^{-2} showed a good performance, attachment $< 0.5\%$, as anti-fouling coating.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1: Tributil-estanho (TBT) | 16 |
| Figura 2: Tintas de livre-associação | 17 |
| Figura 3: Sistemas de auto polimento copolímero | 19 |
| Figura 4: Mexilhão dourado <i>Limnoperna fortunei</i> | 25 |
| Figura 5: a) Passagem de água em uma barragem de UHE. em destaque a grade para filtrar impurezas, um dos locais de fixação do mexilhão dourado b) Grades infestadas com colônia de mexilhão dourada UHE de Porto Primavera | 27 |
| Figura 6: Anatomia do mexilhão dourado e estruturas dos bisco | 28 |
| Figura 7: Reação de formação do poliuretano | 29 |
| Figura 8: Mecanismo da reação entre um álcool e um isocianato | 32 |
| Figura 9: Reação de obtenção do pré -polímero de uretano obtido através de um polioli e um diisocianato | 33 |
| Figura 10: Polióis na forma de a) poliéter e b) poliéster | 34 |
| Figura 11: Triglicerídeo do ácido ricinoléico | 34 |
| Figura 12: Representação do ângulo de contato, θ , entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. | 35 |
| Figura 13: a) Molde do estampador tipo gravata e b) amostra do corpo de prova das resinas de poliuretano para o ensaio de tração | 47 |
| Figura 14: a) Moldes dos corpos de prova das resinas de poliuretano e b) amostra dos corpos de prova utilizados no ensaio de compressão | 48 |
| Figura 15: Expressão gráfica da equação de Owens-Wendt para determinar a tensão superficial | 51 |
| Figura 16: Perfil de variação da tensão superficial crítica | 53 |
| Figura 17: Ilustração de um conjunto “coletor de multi-placas” | 56 |
| Figura 18: Conjunto de “Coletor multi-placas” disposto dentro do tanque rede | 57 |
| Figura 19: Área de distribuição do mexilhão dourado na América do Sul, trechos dos rios em destaques na cor vermelha (Fonte: http://www.ieapm.mar.mil.br/atividades/mexilhao_dourado.htm). | 57 |
| Figura 20: Espectro de absorção na região do infravermelho dos pré-polímeros (preto) e dos polióis (azul) | 58 |
| Figura 21: Espectro de absorção na região do infravermelho das resinas de poliuretano | 60 |
| Figura 22: Difrátogramas das resinas de poliuretano | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 23: Difratoograma do ZnO obtido no banco de dados ICSD | 62 |
| Figura 24: Decomposição dos picos dos difratogramas para a resina PU1 através do programa PFM | 63 |
| Figura 25: Decomposição dos picos dos difratogramas para a resina PU2 através do programa PFM | 63 |
| Figura 26: Decomposição dos picos dos difratogramas para a resina PU3 através do programa PFM | 64 |
| Figura 27: Decomposição dos picos dos difratogramas para a resina PU4 através do programa PFM | 64 |
| Figura 28: Decomposição dos picos dos difratogramas para a resina PU5 através do programa PFM | 65 |
| Figura 29: Curvas TG/DTG da amostra de pré-polímero (A 249) obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ | 67 |
| Figura 30: Curvas TG/DTG da amostra de pré-polímero (A 253) obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ | 67 |
| Figura 31: Curvas TG/DTG da amostra de polioli (B160) obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ | 68 |
| Figura 32: Curvas TG/DTG da amostra de polioli (B1640) obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ . | 69 |
| Figura 33: Curva TG/DTG da resina PU1 obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ | 70 |
| Figura 34: Curva TG/DTG da resina PU2 obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ | 70 |
| Figura 35: Curva TG/DTG da resina PU3 obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ | 71 |
| Figura 36: Curvas TG/DTG da resina PU4 obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ | 71 |
| Figura 37: Curvas TG/DTG da resina PU5 obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ | 72 |
| Figura 38: Curvas dos módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tangente Delta da resina PU1 | 74 |
| Figura 39: Curvas dos módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tangente Delta da resina PU2 | 74 |
| Figura 40: Curvas dos módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tangente Delta da resina PU3 | 75 |
| Figura 41: Curvas dos módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tangente Delta da resina PU4 | 75 |
| Figura 42: Curvas dos módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tangente Delta da resina PU5 | 76 |
| Figura 43: Curvas de tensão-deformação, por tração da resina PU1, referente a cinco medições | 79 |
| Figura 44: Curvas de tensão-deformação, por tração da resina PU2, referente a cinco medições | 79 |
| Figura 45: Curvas de tensão-deformação, por tração da resina PU3, referente a cinco medições | 80 |
| Figura 46: Curvas de tensão-deformação, por tração da resina PU4, referente a cinco medições | 80 |

| | |
|--|-----|
| Figura 47: Curvas de tensão-deformação, por tração da resina PU5, referente a cinco medições. | 81 |
| Figura 48: Curvas de tensão-deformação, por tração, das cinco amostras de poliuretano. | 82 |
| Figura 49: Curvas de tensão-deformação, por compressão da resina PU1, referente a cinco medições. | 83 |
| Figura 50: Curvas de tensão-deformação, por compressão da resina PU2, referente a cinco medições | 84 |
| Figura 51: Curvas de tensão-deformação, por compressão da resina PU3, referente a cinco medições | 84 |
| Figura 52: Curvas de tensão-deformação, por compressão da resina PU4, referente a cinco medições | 85 |
| Figura 53: Curvas de tensão-deformação, por compressão da resina PU5, referente a cinco medições | 85 |
| Figura 54: Curvas de tensão-deformação, por compressão, das cinco amostras de poliuretano. | 86 |
| Figura 55: Representação do ângulo de contato a) maior do que 90°, b) menor do que 90° e c) espalhamento total | 88 |
| Figura 56: Ângulos de contato dos líquidos padrões, no equilíbrio, nos substratos de poliuretano | 88 |
| Figura 57: Ângulos de contato dos líquidos padrões, no equilíbrio, nos substratos de materiais comerciais | 89 |
| Figura 58: Imagens obtidas por interferometria da resina PU1 | 90 |
| Figura 59: Imagens obtidas por interferometria da resina PU2 | 91 |
| Figura 60: Imagens obtidas por interferometria da resina PU3 | 92 |
| Figura 61: Imagens obtidas por interferometria da resina PU4 | 93 |
| Figura 62: Imagens obtidas por interferometria da resina PU5 | 94 |
| Figura 63: Imagens obtidas por interferometria do Alumínio | 95 |
| Figura 64: Imagens obtidas por interferometria do aço inoxidável | 96 |
| Figura 65: Imagens obtidas por interferometria do PVC | 97 |
| Figura 66: Imagens obtidas por interferometria do silício utilizado como referencia na obtenção do fator de rugosidade | 98 |
| Figura 67: Imagens obtidas por interferometria do concreto utilizados com referencia na obtenção do fator de rugosidade | 99 |
| Figura 68: Ângulos de contato da proteína nativa e sintética sobre os substratos de poliuretano | 103 |
| Figura 69: Ângulos de contato da proteína nativa e sintética sobre os substratos de materiais comerciais | 104 |
| Figura 70: Relação entre ângulos de contato da proteína nativa e energia livre de superfície dos substratos de poliuretano e materiais comerciais | 105 |

| | |
|---|-----|
| Figura 71: Relação entre ângulos de contato da proteína sintética e energia livre de superfície dos substratos de poliuretano e materiais comerciais | 105 |
| Figura 72: Relação entre o trabalho de adesão e os seus respectivos ângulos de contato da proteína nativa sob os substratos de poliuretano e materiais comerciais | 108 |
| Figura 73: Relação entre o trabalho de adesão e os seus respectivos ângulos de contato da proteína sintética sob os substratos de poliuretano e materiais comerciais | 108 |
| Figura 74: Relação entre o trabalho de adsorção da proteína nativa e o componente polar das resinas de poliuretano e dos materiais comerciais | 111 |
| Figura 75: Relação entre o trabalho de adsorção da proteína sintética e o componente polar das resinas de poliuretano e dos materiais comerciais | 111 |
| Figura 76: Densidade de mexilhões aderidos versus materiais utilizados | 113 |
| Figura 77: Desempenho dos materiais testados como anti-incrustantes | 114 |
| Figura 78: Densidade de mexilhão dourado com respectivo erro padrão nas diferentes profundidades (0,5 e 1,0 m da superfície da água) | 115 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1- Limites ambientais de <i>L. fortunei</i> | 26 |
| Tabela 2- Principais reações dos isocianatos | 31 |
| Tabela 3 - Parâmetros da tensão superficial (mJ m^{-2} a 20°C) dos líquidos padrões | 51 |
| Tabela 4 - Valores de tensão superficial e suas coordenadas das proteínas do <i>L. Fortunei</i> | 52 |
| Tabela 5- Posição dos picos de Bragg do ZnO teóricos e encontrados na resina PU5 | 62 |
| Tabela 6- Percentual de cristalinidade das resinas de poliuretano | 66 |
| Tabela 7 - Decomposição térmica das resinas de poliuretano | 72 |
| Tabela 8 - Razões de uretana - éster presente nas resinas de poliuretano | 73 |
| Tabela 9- Valores calculados dos módulos de elasticidade a 20°C e os valores da temperatura de transição vítrea pelo pico de Tan Delta | 77 |
| Tabela 10- Resistência à tração das resinas de poliuretano | 82 |
| Tabela 11- Resistência à compressão das resinas de poliuretano | 86 |
| Tabela 12 - Rugosidade das resinas de poliuretano | 100 |
| Tabela 13 - Rugosidade dos materiais comerciais | 100 |
| Tabela 14- Energia livre de superfície e seus componentes para as resinas de poliuretano em (mJm^{-2}) | 101 |
| Tabela 15- Energia livre de superfície e seus componentes para os materiais comerciais em (mJm^{-2}) | 101 |
| Tabela 16- Trabalho de adesão e ângulo de contato das proteínas sobre substratos de poliuretano | 106 |
| Tabela 17- Ângulos de contato e trabalho de adesão das proteínas sob substratos de materiais comerciais | 107 |
| Tabela 18- Trabalho de adsorção das proteínas do mexilhão dourado em substratos de poliuretano. | 109 |
| Tabela 19- Trabalho de adsorção das proteínas do mexilhão dourado em substratos comerciais | 109 |
| Tabela 20- Fator de predominância dos materiais | 117 |
| Tabela 21- Propriedades físicas e químicas encontradas para as resinas de poliuretano | 119 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 1.1 | Tintas Anti-incrustantes à Base de Compostos Organoestânicos | 16 |
| 1.1.1 | Toxicidade e Impacto Ambiental dos Compostos Organoestânicos | 19 |
| 1.1.2 | Legislação..... | 20 |
| 1.2 | Mexilhão Dourado <i>Limnoperna fortunei</i> (Dunker, 1857) | 22 |
| 1.2.1 | Espécie Exótica..... | 22 |
| 1.2.2 | Aspectos Gerais | 24 |
| 1.3 | Poliuretanos..... | 29 |
| 1.3.1 | Isocianatos..... | 30 |
| 1.3.2 | Pré-Polímero..... | 32 |
| 1.3.3 | Polióis | 33 |
| 1.4 | Teorias de Adesão e Ângulo de Contato | 35 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 42 |
| 2.1 | Objetivo Geral..... | 42 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 42 |
| 3 | PARTE EXPERIMENTAL | 43 |
| 3.1 | Materiais | 43 |
| 3.1.1 | Resinas de Poliuretano | 43 |
| 3.1.2 | Outros Materiais | 44 |
| 3.2 | Caracterizações das Resinas de Poliuretano | 44 |
| 3.2.1 | Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho..... | 45 |
| 3.2.2 | Difração de Raios X Pelo Método do Pó | 45 |
| 3.2.2.1 | Percentual de Cristalinidade | 46 |
| 3.2.3 | Termogravimetria | 46 |
| 3.2.4 | Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)..... | 46 |
| 3.2.5 | Ensaio Mecânicos de Tração e Compressão..... | 47 |
| 3.2.6 | Medidas do Ângulo de contato..... | 48 |
| 3.2.7 | Medidas de Rugosidade ^{56, 60} | 49 |
| 3.2.8 | Determinação da Energia Livre de Superfície | 49 |
| 3.3 | Prognósticos da Aderência do Mexilhão Dourado..... | 52 |
| 3.3.1 | Tensão Superficial e sua Coordenada Dispersiva e Polar das Proteínas Nativas e Sintéticas extraída do mexilhão dourado - <i>L. Fortunei</i> | 52 |
| 3.3.2 | Tensão Superficial Crítica..... | 53 |
| 3.3.3 | Trabalho de Adesão | 54 |
| 3.3.4 | Trabalho de Adsorção..... | 54 |
| 3.4 | Metodologias de Campo | 55 |
| 3.4.1 | “Coletor de Multi-placas..... | 55 |
| 3.4.2 | Local de Amostragem | 57 |
| 4 | RESULTADOS | 58 |
| 4.1 | Caracterizações das Resinas de Poliuretano | 58 |
| 4.1.1 | Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho..... | 58 |
| 4.1.2 | Análise de Difração de Raios X e Percentual de Cristalinidade | 60 |
| 4.1.3 | Termogravimetria (TG/DTG)..... | 66 |
| 4.1.4 | Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)..... | 73 |
| 4.1.5 | Ensaio Mecânicos de Tração e Compressão..... | 78 |
| 4.1.6 | Medidas do Ângulo de contato..... | 87 |
| 4.1.7 | Medidas de Rugosidade | 89 |
| 4.1.8 | Energia Livre de Superfície..... | 101 |
| 4.2 | Prognósticos da Aderência do Mexilhão Dourado..... | 103 |

| | | |
|----------|-------------------------------|------------|
| 4.2.1 | Trabalho de Adesão | 106 |
| 4.2.2 | Trabalho de Adsorção | 109 |
| 5 | DISCUSSÃO..... | 116 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 121 |
| 7 | TRABALHOS FUTURO | 122 |
| | REFERÊNCIAS..... | 123 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Tintas Anti-incrustantes à Base de Compostos Organoestânicos

Os compostos organoestânicos (COEs) apresentam a fórmula geral R_nSnX_{4-n} , onde R é um grupo alquil ou aril, X é uma espécie aniônica, como cloreto, óxido, hidróxido ou outro grupo funcional, e n varia de 1 a 4, estes compostos são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações estanho-carbono¹. Os organoestanhos possuem uma série de propriedades e aplicações, dependendo do número de ligações Sn-C, dentre elas podemos destacar a incorporação do tributil-estanho (**Figura 1**) nas tintas anti-incrustantes.

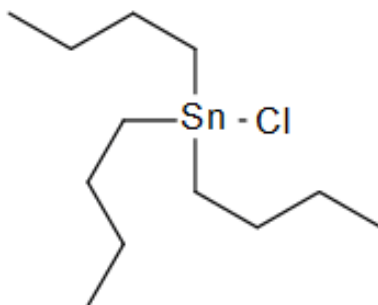


Figura 1: Tributil-estanho (TBT).

As tintas anti-incrustantes são aplicadas nos cascos dos navios evitando o ataque de organismos incrustantes, como cracas, mexilhões e algas. Infelizmente após um período de tempo, a tinta se desgasta devido ao contato com a água, permitindo a incrustações destes organismos diminuindo significativamente a eficiência operacional com conseqüente aumento nos custos, devido, principalmente, ao aumento no consumo de combustível².

Há dois mil anos, os cascos dos navios, que eram feitos de madeira, eram revestidos por uma mistura de chumbo, óleo de baleia, enxofre e arsênio. O óxido cuproso passou a ser

utilizado como biocida em tintas anti-incrustantes a partir da metade do século XIX¹. No entanto, as tintas à base de cobre se tornavam ineficientes em menos de um ano e, portanto, biocidas mais efetivos foram necessários³.

Em 1961, foi desenvolvida a primeira tinta incorporando um composto organoestânico como biocida e devido à sua eficiência e disponibilidade em cores variadas, tem sido amplamente utilizada, principalmente contendo o TBT (tributil-estanho) como biocida. Aplicadas nos cascos das embarcações, essas tintas proporcionam mais de cinco anos de proteção¹.

As primeiras tintas anti-incrustantes organoestânicas continham óxido de bis-tributilestanho ou haletos de tributilestanho e suas formulações apresentavam o composto TBT simplesmente misturado na tinta, sendo por isto chamada de tintas de livre-associação **(Figura 2)**.

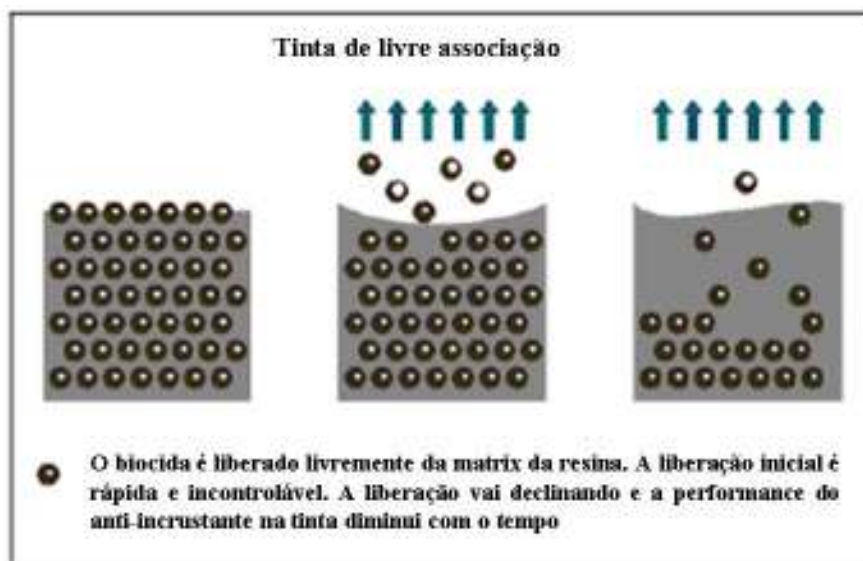


Figura 2: Tintas de livre-associação⁴.

As tintas convencionais previnem o crescimento de organismos incrustantes pela liberação do biocida na superfície da tinta, que depois é removida pelo atrito da água. A taxa de liberação diminui exponencialmente em período de meses, até que não exista mais biocida

disponível para atingir a superfície da tinta e os organismos comecem a formar uma camada incrustada sobre o casco.

Essa forma de liberação é ineficiente, pois a quantidade de biocida liberada inicialmente é muito maior que a necessária, após aproximadamente um ano, o filme de tinta envelhece inibindo a liberação do biocida e a superfície começa a ser novamente incrustada^{2,3}.

Recobrimentos mais efetivos de tintas foram desenvolvidos, onde monômeros de TBT (tributil-estanho) eram incorporados com outros monômeros para formar copolímeros, tais como metacrilato de tributil-estanho³, chamadas de tintas anti-incrustantes copolímeros (**Figura 3**). Desenvolvidas no início dos anos setenta, essas liberam o biocida a uma taxa sempre constante.

Na tinta copolímero o organoestanho é quimicamente ligado à matriz da tinta. Essa ligação é quebrada na presença de água sob condições levemente básicas, justamente a condição encontrada na água do mar.

Conforme o polímero vai sendo quebrado, a superfície da tinta vai sendo desgastada, expondo constantemente novas superfícies que podem liberar mais biocida. Desta maneira, a liberação do biocida TBT é governada pela hidrólise da ligação copolímera do TBT com a água do mar. O biocida TBT e a resina copolímero são liberados mais lentamente do que a tinta de livre-associação e a proteção contra a incrustação pode durar de cinco a sete anos.

Além disto, as tintas copolímeros podem ser aplicadas nos cascos dos navios sem a necessidade de remover as camadas copolímeros anteriores, o que diminui os custo de manutenção e pouco TBT entra no ambiente através da raspagem do casco da embarcação².

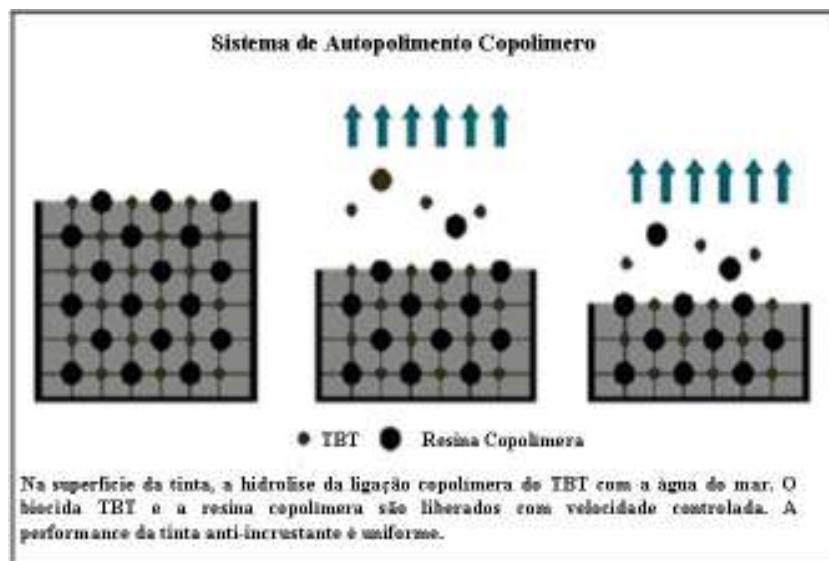


Figura 3: Sistemas de auto polimento copolímero⁴.

1.1.1 Toxicidade e Impacto Ambiental dos Compostos Organoestânicos

No ano de 1980, surgiu a preocupação sobre o impacto ambiental causado pela utilização de tintas anti-incrustantes à base de compostos organoestânicos, uma vez que havia evidências de que estes compostos afetavam o crescimento de ostras, sua reprodução e, que as ostras e os organismos que aderem nos cascos dos navios não eram os únicos afetados, mas, também outros animais e plantas aquáticos. Um exemplo foi o desenvolvimento de conchas anormalmente finas em ostras presentes em águas contaminadas com os agentes anti-incrustantes¹.

Vários estudos demonstraram os efeitos tóxicos dos compostos organoestânicos em outras espécies marinhas, como moluscos, algas e zooplânctons, sob concentrações de poucos mg por litro de TBT⁵. Entre os mais significativos, estão os efeitos do TBT sobre a reprodução de ostras e neogastropodes, indicando que o composto está entre os mais tóxicos já introduzidos no ambiente aquático⁶.

Um trabalho publicado em 1981, sobre o surgimento de órgãos sexuais masculinos em fêmeas de gastrópodes (*Nassarius obsoletus*) foi relacionado à contaminação por TBT. Este fenômeno foi chamado de “imposex”, é irreversível e provoca a esterilização dos animais, podendo até exterminar populações de espécies mais sensíveis⁷. O grau de desenvolvimento do pênis e a frequência do “imposex” foram relacionados aos níveis de TBT, e sendo mais intensos próximos de portos e marinas⁶. Estudos de campo feitos posteriormente confirmaram a relação entre o “imposex” nos gastrópodes e o TBT⁸.

Os bivalves, organismos filtradores, apresentam grande potencial de bioacumulação dos organoestanhos e, juntamente com moluscos e ostras, servem como bioindicadores da poluição por TBT nos ecossistemas marinhos por possuírem habilidade limitada para metabolizar e eliminar tais compostos.

Estas observações alertam para o risco ambiental potencial relacionado à biotransferências destes compostos aos outros elos da cadeia alimentar podendo alcançar o homem⁶.

1.1.2 Legislação

As primeiras ações regulatórias e legislativas de gerenciamento de riscos para o tributil-estanho (TBT) foram adotadas na França em 1982, em razão do impacto do TBT sobre ostras comercialmente cultivadas (*Crassostrea gigas*). na baía de Arcachon Em 1982, os franceses baniram a aplicação de tintas anti-incrustantes contendo TBT em cascos de barcos menores que 25m. Essa regulamentação foi baseada no fato de que os barcos pequenos ficam muito tempo nos atracadouros e próximos da costa, onde o TBT liberado se acumula no sedimento, enquanto que os grandes barcos e navios passam a maior parte do tempo em alto mar, resultando na diluição do biocida em um grande volume de água⁹. Como consequência,

observou-se uma diminuição significativa nas concentrações de COEs nas águas da baía de Arcachon, além de um aumento significativo na produção de ostras e diminuição na deformação das conchas⁹.

Os britânicos, similarmente, observaram os impactos sobre as populações de ostras que habitavam áreas de intensa atividade náutica. Dessa forma, o governo inglês introduziu, em 1985, regulamentações para impedir a venda de tintas de TBT contendo mais de 7,5% de estanho total em copolímeros ou 2,5% de estanho total como estanho livre, ou com uma taxa de liberação maior que $4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Juntamente com essas regulamentações, a Inglaterra estabeleceu uma concentração limite na água de $20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ com o objetivo de proteger seus recursos marinhos. Em 26 de fevereiro de 1987, oficiais do departamento de Meio Ambiente Britânico determinaram a redução da concentração limite para $2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ e a suspensão do fornecimento de tintas anti-incrustantes contendo TBT para o uso em barcos menores de 25 m^{10} .

Em 1996, o Comitê de Proteção do Ambiente Marinho das Nações Unidas (MEPC) redigiu uma proposta sugerindo a retirada gradual das tintas à base de TBT nos 10 anos seguintes, culminando no banimento global em 2006. Apesar dos apelos de vários grupos ambientais e de certos países como o Japão (o qual banuiu a tinta dos cascos dos seus navios em 1992), essa proposta não obteve a adesão de um número suficiente de países¹¹. A Organização Marítima Internacional (IMO) então, redigiu uma nova proposta proibindo a aplicação de tintas a base de TBT em quaisquer embarcações a partir de 2003. Embarcações que haviam sido pintadas antes dessa data poderiam permanecer com seu revestimento até a data limite de janeiro de 2008, quando não seria mais permitida a presença de TBT em tintas anti-incrustantes.

Embora, a determinação para banimento global do TBT em tintas anti-incrustantes tenha entrado em vigor, trabalhos recentes atestam que essas tintas continuam sendo utilizadas

em países em desenvolvimento¹². A falta de fiscalização e a ineficiência das novas tintas anti-incrustantes tem contribuído para essa situação¹¹.

No Brasil, entrou em vigor em março de 2005, uma revisão da resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente¹³ (CONAMA) que discorre sobre as condições e padrões de qualidade de águas. Nessa resolução (CONAMA 357/2005), as concentrações máximas de TBT permitidas são de 10 ng.L⁻¹ para águas salinas de classe I e 370 ng.L⁻¹ para águas salinas de classe II¹³. Embora a implantação dessa legislação represente um avanço, uma vez que, anteriormente, as leis brasileiras desconheciam esse composto e os impactos por ele gerados, acredita-se que é necessária a realização de estudos mais detalhados em território nacional para definir valores mais condizentes com nossa realidade, já que é sabido que concentrações na ordem de 1ng. L⁻¹ já são suficientes para induzir impacto sobre populações de organismos marinhos⁹.

1.2 Mexilhão Dourado *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857)

1.2.1 Espécie Exótica

É toda a espécie que se estabelece em território estranho através de atividades econômica e cultural do ser humano. Quando uma espécie exótica é introduzida num local estranho a sua sobrevivência ela pode não resistir à competição com a espécie nativa e logo desaparecer, sem deixar rastro, ou encontrar uma variedade de condições abiótica (temperatura, salinidade, habitats) e bióticas (densidade de competidores, abundância de predadores) em suma um ambiente propício para a sua multiplicação^{14, 15}.

Uma vez que a população de uma espécie exótica sobreviva a essas mudanças nas condições ambientais, 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 Brasil¹⁶.

A introdução de uma espécie pode ser intencional ou acidental. Na maioria das vezes, a introdução intencional acontece por razões econômicas, seja para utilização da espécie em sistemas de produção, como alimento, interesses florestais ou ornamentais¹⁷.

A introdução não-intencional acontece pela modificação de habitats, (por exemplo, através de abertura de canais de irrigação), por transporte humano (navegação) ou quando a espécie é trazida para cumprir um determinado objetivo (como agentes controladores de pragas em programas de controle biológico) e subseqüentemente se dispersa pelo novo habitat¹⁸.

Logo, a introdução de uma espécie estranha num bioma pode acarretar quebra do equilíbrio ecológico entre as espécies nativas de determinado ambiente pela competição por espaço, luz e alimento.

A água de lastro é um dos muitos vetores de transferência de espécies ao redor do mundo. Navios são projetados para navegar com seus cascos submersos até certo nível na água. Se um navio não está com sua capacidade de carga completa, necessita encher seus tanques de lastro com água para manter um calado apropriado e estabilidade durante sua viagem.

O lastro consiste em qualquer material usado para dar peso e/ou manter a estabilidade de um objeto. A água se tornou comumente usada como lastro a partir dos anos 1880, por ser mais fácil de carregar e descarregar, sendo mais eficiente e econômica que o lastro sólido, tal com pedras, areia, solo, e outros materiais baratos e pesados¹⁹.

O potencial da descarga de água de lastro pode causar dano foi reconhecido não só pela Organização Marítima Internacional (IMO), mas também pela Organização Mundial de

Saúde (OMS), preocupada a respeito do papel da água de lastro como um meio de dispersão de bactérias de doenças epidêmicas²⁰. Apesar da preocupação mundial com o assunto, não existem estatísticas detalhadas do volume de água de lastro transportado anualmente. Estimativas iniciais variavam em torno de 10 a 12 bilhões de toneladas por ano e cálculos mais recentes indicam volumes da ordem de 3 a 4 bilhões de toneladas²¹.

1.2.2 Aspectos Gerais

Originário do sudeste da Ásia e comumente encontrado na Coreia, China, Taiwan e Tailândia^{1,2} e mais recentemente na América do Sul, o molusco bivalve *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) comumente conhecido com mexilhão dourado, pertence à família dos mexilhões marinhos (Mytilidae), ordem Mytiloidea e subclasse Pteriomorpha, conforme a classificação de Newell (1969)²².

Este molusco (**Figura 4**) assemelha-se a um mexilhão marinho, no entanto, vive somente em águas doce ou em águas salobras, com baixíssima salinidade. Alimenta-se através da filtração da água, de hábito gregário, com pequeno porte, crescendo até aproximadamente 4 cm e apresentando uma maturidade sexual muito precoce o que explica a sua rápida dispersão na América do Sul^{23,24}.



Figura 4: Mexilhão dourado *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857).

O primeiro registro desta espécie na América do Sul foi relatado no Rio da Prata, balneário de Bagliardi, próximo de Buenos Aires, Argentina, em 1991. A introdução ocorreu com água de lastro de navios do sudeste da Ásia (Coréia e China), uma vez que a época do aparecimento da espécie coincidiu com os picos mais altos de intercâmbio comercial entre estes países²⁵.

Conforme estudos realizados em diversos países, muitos organismos podem sobreviver na água de lastro transportada pelos navios, mesmo após viagens com vários meses de duração. Dependendo das condições ambientais do local de descarga da água de lastro, os organismos aquáticos nela conduzida podem colonizar esse novo ambiente com impactos aos animais e vegetais²⁶. Dentre as características que tornam *L. fortunei* uma espécie invasora de grande sucesso está a sua grande resistência a condições ambientais (**Tabela 1**) e sua fecundidade. O mexilhão é, portanto, capaz de colonizar uma grande variedade de habitats. Suas colônias atingem densidades de mais de 100.000 organismos por metro quadrado²⁷.

Tabela 1 - Limites ambientais de *L. fortunei*²⁸.

| Parâmetros | Limites |
|-------------------------|----------------|
| Salinidade | 0 - 4,20 g/L |
| Cálcio | 0 – 3,96 mg/L |
| Temperatura | |
| Desenvolvimento larval | 16 -28 °C |
| Sobrevivência do adulto | 08 - 35 °C |
| Oxigênio | > 1,0 mg/L |
| Exposição ao ar | Até 7 dias |

A desova pode ocorrer inúmeras vezes ao ano, especialmente em regiões onde a temperatura da água é mais elevada. Os trabalhos realizados na região neotropical sugerem que nas águas mais setentrionais da Bacia Rio Paraná, a atividade reprodutiva desta espécie ocorre continuamente, ao longo de nove meses do ano²⁹, com picos de desova nos períodos mais quentes³⁰. Todavia, é muito provável que, em localidades mais ao norte, onde a temperatura da água é relativamente constante e mais elevada ao longo de todo o ano, a reprodução seja contínua nos 12 meses do ano.

No Brasil, o primeiro registro da presença do mexilhão dourado ocorreu em 1998, na área do Delta do Jacuí, em frente ao porto de Porto Alegre (RS). A ampliação de informações sobre a distribuição espacial do *Limnoperna fortunei* revela que o mexilhão está infestando rios, lagoas e represas, desde o Rio Grande do Sul até o Pantanal Mato-Grossense. Em março de 2004 constatou-se a presença do mexilhão na represa de Ilha Solteira, em São Paulo³¹.

Segundo Darrigran e Ezura (2000)³², o alto poder reprodutivo e a falta de inimigos naturais propiciam ao mexilhão dourado a formação de grandes aglomerados, colônia, o qual

reduz a passagem da água no interior das tubulações, com decréscimo de velocidade do fluxo por fricção, chegando a causar entupimentos nos sistemas coletores de água pelo acúmulo de conchas. Estes fatores ainda provocam a oclusão de bombas, filtros, danos em sistemas de refrigeração, obstrução de sistemas de drenagem de águas pluviais e mau funcionamento em motores, gerando prejuízos nas indústrias, usinas hidrelétricas e embarcações (**Figura 5**). A contaminação da água pela mortandade e deterioração em massa também é um fator responsável por um desequilíbrio ecológico³².

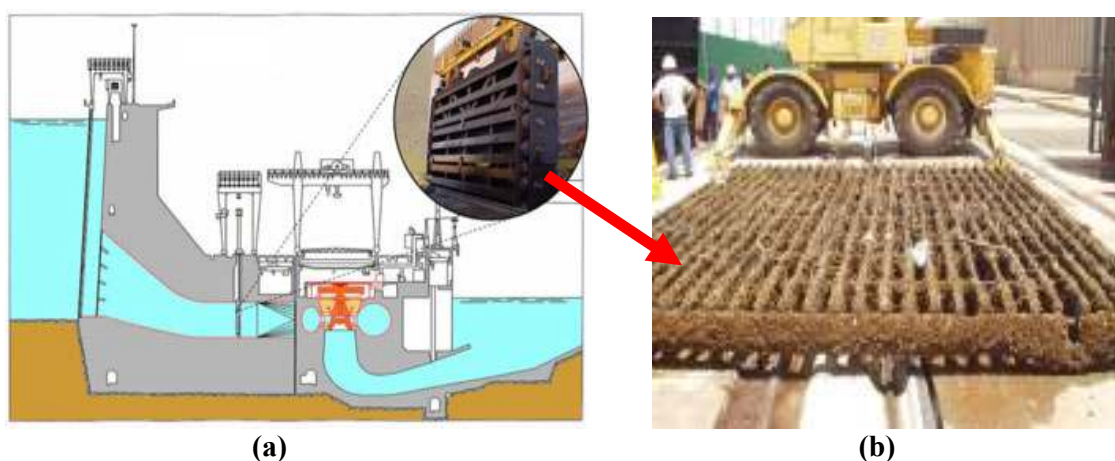


Figura 5: a) Passagem de água em uma barragem de UHE. Em destaque a grade para filtrar impurezas, um dos locais de fixação do mexilhão dourado b) Grades infestadas com colônia de mexilhão dourada UHE de Porto Primavera.

A fixação do mexilhão dourado em qualquer substrato ocorre por intermédio de estruturas chamadas bisco. Os mexilhões se fixam aos substratos, secretando, sobre a superfície, os bisco, produzidos a partir de glândulas localizadas no pé do organismo. Esses bisco constituem-se, principalmente, de colágeno, que são proteínas adesivas³³. A **Figura 6** ilustra as estruturas interna do mexilhão dourado responsáveis pelo seu mecanismo de adesão.

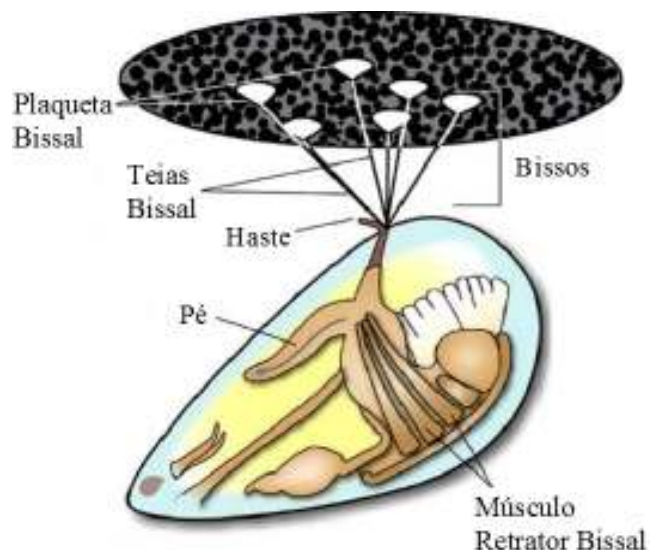


Figura 6: Anatomia do mexilhão dourado e estruturas dos biscos.

Uma das formas de inibição da incrustação do mexilhão dourado é o revestimento de superfícies com tintas anti-incrustantes ou a seleção de materiais de revestimento. Tintas ou revestimentos anti-incrustantes e/ou de fácil limpeza tem sido historicamente desenvolvidos para prevenir incrustações marinhas de epibentos (moluscos e algas) em navios.

Na região dos Grandes Lagos da America do Norte, em 1896 ocorreu a invasão do molusco conhecido como mexilhão zebra (*Dreissena polymorpha*), o qual provocou incrustações que geraram uma série de prejuízos a economia local. Na tentativa de solucionar este problema foram desenvolvidos estudos com materiais de revestimento que incluíam em sua composição substâncias tóxicas tais como: metais, biocidas e repelentes visando mitigar a adesão e proteger a superfície³⁴. Contudo, as tintas usadas atualmente para evitar prejuízos à navegação e à proliferação de organismos marinhos, como cracas e algas e inclusive contra o mexilhão dourado, são produtos constituídos de estanho ou cobre em sua composição, materiais tóxicos, que podem contaminar seres humanos pelo consumo direto de algumas espécies marinhas ou através de cadeia alimentar, por exemplo, pelo consumo de peixes que se alimentam de algas ou mexilhões³⁵.

Estudos recentes estão enfocando o desenvolvimento de materiais anti-incrustantes atóxicos que tem como característica energia livre de superfície baixa, o que dificulta a adesão dos organismos ao substrato. Sendo assim, a aplicação desses materiais como tinta ou revestimento é considerado um método ambientalmente correto e promissor para o controle da incrustação dessas espécies invasoras³⁶.

1.3 Poliuretanos

Os poliuretanos (PU's) constituem uma grande classe de polímeros que possuem somente um aspecto em comum, a presença do grupo uretânico (-NHCO-O-). O grupo uretânico (carbamato) é usualmente formado através da reação entre grupos isocianato e hidroxila³⁷.

Os poliuretanos são formados através da reação em etapas entre um poliisocianatos (no mínimo bifuncional) e um poliól (contendo dois ou mais grupos de hidrogênio reativos) (**Figura 7**). A grande variedade existente desses polímeros é devido às diferentes classes de polióis que juntamente com o grupamento diisocianato formam o grupo uretano³⁸.

As propriedades dos polímeros obtidos nestas reações estão diretamente relacionadas aos reagentes utilizados nas suas sínteses. Assim, é a escolha do tipo de isocianato e de poliól que leva à grande variedade de poliuretanos existentes³⁹.

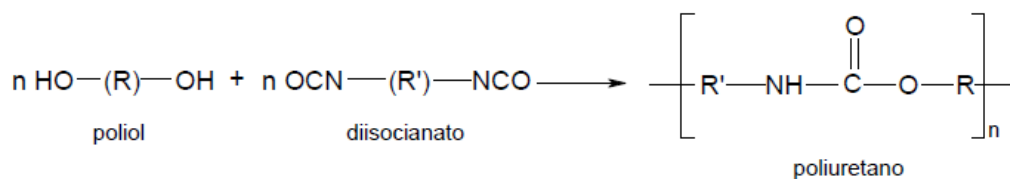


Figura 7: Reação de formação do poliuretano³⁸.

Estes polímeros são industrialmente importantes devido à variedade dos grupos presentes entre as ligações uretânicas, os quais podem dar origem aos mais diversos produtos como adesivos, espumas e revestimentos; e à possibilidade de polimerização controlada pela formação de intermediários estáveis (pré-polímero). Estes permitem a adaptação do processo e da composição para a obtenção de materiais que possam cumprir as mais variadas exigências. A forma mais simples de um poliuretano é a linear, na qual o composto hidroxilado e o isocianato possuem funcionalidade igual a dois.

Porém, ao incorporar isocianato e poliól com funcionalidade maior que dois, são produzidos poliuretanos reticulados ou entrecruzados, os quais são os mais resistentes mecânica e termicamente, visto que são insolúveis. Por estas razões, os poliuretanos podem ser sintetizados com grande variação nas propriedades físicas^{40, 41}.

1.3.1 Isocianatos

Os isocianatos são compostos onde o átomo de carbono apresenta-se como um centro deficitário de elétrons, o que torna estes compostos altamente reativos e suscetíveis a reações nucleofílicas. Os isocianatos reagem com compostos que apresentam na cadeia átomos de hidrogênio ativos, como grupos hidroxila de álcoois primários ou secundários e aminas primárias ou secundárias, formando respectivamente ligações uretana e uréia⁴². Em relação às diferentes categorias de compostos que reagem com o grupo isocianato pode-se relacionar em ordem de reatividade: aminas alifáticas primárias > aminas aromáticas primárias > álcoois primários > água > álcoois secundários > álcoois terciários > álcoois aromáticos > ácidos carboxílicos > uréia > uretano > amida⁴³. A **Tabela 2** apresenta as principais reações dos isocianatos

Nos PU's a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico e o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio. Grupos aceptores de elétrons ligados ao grupamento NCO aumentam sua reatividade e os doadores a reduzem, por isso isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. A ocorrência de impedimento estérico tanto no grupo isocianato quanto no composto com hidrogênio ativo provocam diminuição na reatividade⁴⁵. A **Figura 8** apresenta o mecanismo clássico da reação entre o grupo isocianato e um álcool.

Tabela 2- Principais reações dos isocianatos⁴⁴.

| Reação com: | Equação |
|-------------|--|
| Álcool | $R-NCO + HO-R' \longrightarrow R-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R'$ <p style="text-align: center;">uretano</p> |
| Uretano | $R-NCO + R'-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R'' \longrightarrow R'-N\left(\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R''\right)-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R$ <p style="text-align: center;">alofanato</p> |
| Amina | $R-NCO + H_2N-R' \longrightarrow R-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R'$ <p style="text-align: center;">uréia</p> |
| Água | $R-NCO + H_2O \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$ <p style="text-align: center;">ácido carbâmico</p> |
| Uréia | $R-NCO + R'-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R'' \longrightarrow R'-N\left(\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R''\right)-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R$ <p style="text-align: center;">biureto</p> |
| Isocianato | $R-NCO + R'-NCO \longrightarrow \begin{array}{c} R' \\ \\ O=C-N-C=O \\ \\ R \end{array}$ <p style="text-align: center;">uretodiona</p> |
| | $R-NCO + 2 R-NCO \longrightarrow \begin{array}{c} R \\ \\ O=C-N-C=O \\ / \quad \backslash \\ R \quad R \\ \quad \\ O \quad O \\ \backslash \quad / \\ R \quad R \end{array}$ <p style="text-align: center;">isocianurato</p> |

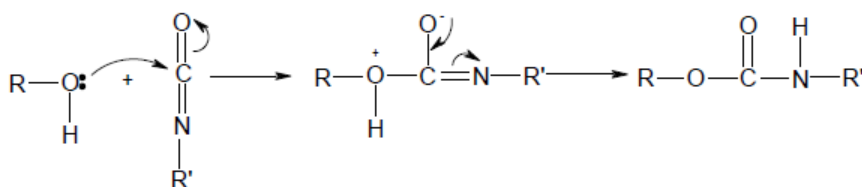


Figura 8: Mecanismo da reação entre um álcool e um isocianato⁴⁶.

Durante muito tempo resinas naturais e óleos foram usados como agentes formadores de filmes e fixadores de pigmentos. Porém, ao longo dos anos tem-se alterado quimicamente estas substâncias com a finalidade de modificar suas propriedades¹⁵. Nos últimos 30 anos revestimentos de poliuretano têm sido desenvolvidos com grande sucesso, uma vez que estes polímeros possibilitam a obtenção de alto nível de qualidade, resistência a solventes e boa estabilidade quando expostos ao ar atmosférico, podendo-se obter desde formulações para camadas finas até camadas mais espessas com excelente fluidez⁴⁷.

1.3.2 Pré-Polímero

Os pré-polímeros são produzidos pela reação de um di ou poliisocianato, em excesso molar, com um polioliol, nas proporções previamente determinada gerando uma mistura homogênea, para a obtenção do teor de isocianato livre desejado. Devido à alta reatividade dos compostos contendo grupos isocianatos, geralmente é feita essa pré-polymerização, a qual esta ilustrada na **Figura. 9**.

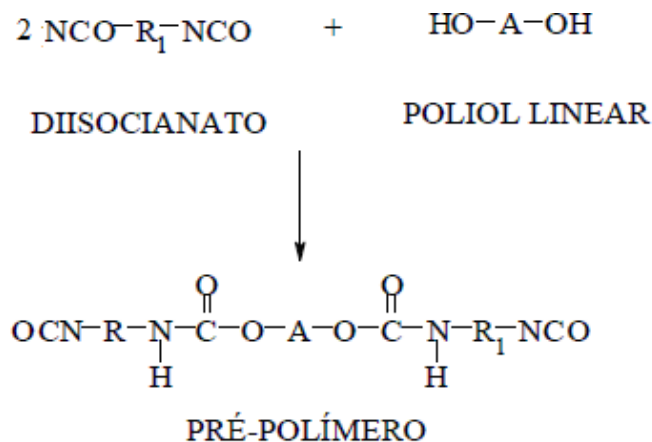


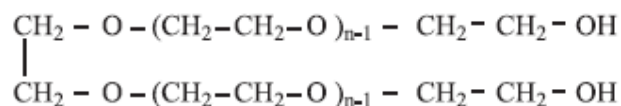
Figura 9: Reação de obtenção do pré-polímero de uretano obtido através de um polioliol e um diisocianato⁴⁸.

Os compostos contendo grupos isocianatos são encontrados em duas classes distintas; os aromáticos, onde os mais utilizados são Difenilmetano di-isocianato (MDI) e o Tolueno di-isocianato (TDI); e os alifáticos, sendo o mais utilizado o Hexametileno di-isocianato (HDI) e o Isocianato de Isocianato (IPDI)⁴⁹. O pré-polímero utilizado neste estudo foi sintetizado a partir do MDI e de um polioliol derivado do óleo de mamona.

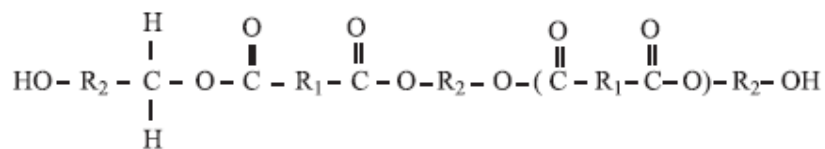
1.3.3 Polióis

O termo “polioliol” é a abreviação para álcoois polifuncionais. São compostos oligoméricos, di ou polihidroxilados, os quais, ao lado dos isocianatos, são os componentes essenciais para a formação dos poliuretanos⁴⁰.

Vários polióis são utilizados na fabricação de poliuretanos, como os polióis poliésteres, polióis poliéteres, polioliol de óleo de mamona, polióis derivados do óleo de soja e polióis hidrocarbonetos.



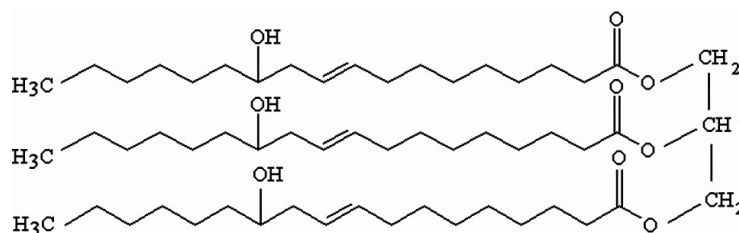
a) Poliol poliéter



b) Poliol poliéster

Figura 10: Polióis na forma de a) poliéter e b) poliéster.

O óleo de mamona é obtido pela compressão das sementes da planta *Ricinus Communis*, ou por extração com solvente. É considerado um poliol poliéster natural trifuncional, composto por 89% do triglicerídeo do ácido ricinoléico, um ácido de 18 carbonos, tendo uma ligação dupla entre os carbonos 9 e 10 e uma hidroxila no carbono 12.

**Figura 11:** Triglicerídeo do ácido ricinoléico.

O que difere o ácido ricinoléico da grande maioria dos ácidos graxos presente na natureza, é a presença em sua estrutura molecular, do grupo hidroxila no carbono 12. Esta

particularidade é que faz do triglicéride do ácido ricinoleico um poliol natural trifuncional. O poliol utilizado neste estudo é um poliéster derivado do ácido ricinoleico⁵⁰.

1.4 Teorias de Adesão e Ângulo de Contato

A interação entre uma superfície em um determinado líquido pode ser estudada através da medida do ângulo de contato θ . Este é definido pelo equilíbrio mecânico de uma gota sob a ação de três tensões interfaciais: sólido-vapor (γ_{SV}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-vapor (γ_{LV}), conforme esquematizado na **Figura 12**.

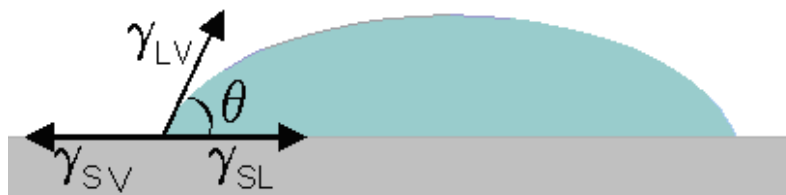


Figura 12: Representação do ângulo de contato, θ , entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.

Na **Figura 12** γ_S é a energia de superfície do sólido quando este se encontra no vácuo.

A diferença, $\gamma_S - \gamma_{SV} = \pi_e$, é denominada pressão de espalhamento onde γ_{SV} é a energia de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor. Todavia, assumindo que a adsorção de vapor em sólidos de energia livre de superfície baixa, como é o caso dos polímeros, é desprezível, resulta que γ_S representa a energia de um sólido em uma atmosfera qualquer⁵¹.

Considerando que a gota da **Figura 12** esteja no equilíbrio, tem-se:

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

ou,

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (2)$$

Esta relação de equilíbrio é conhecida como equação de Young. A equação de Young fornece uma definição termodinâmica do ângulo de contato. No entanto, a sua verificação experimental é dificultada pelo fato dos valores de γ_{SL} e γ_{SV} não poderem ser determinados diretamente.

Geralmente, assume-se que a superfície sólida em questão é plana, sem qualquer tipo de rugosidade, mas regra geral isto não acontece. A primeira, e ainda mais útil, tentativa de correlação do ângulo de contacto observado de um líquido num sólido com a rugosidade da superfície é a relação de Wenzel (1936)⁵² que propõe:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = r^w (\gamma_s - \gamma_{SL}) \quad (3)$$

Onde:

r^w é definido como o fator de rugosidade^{53,54}.

Dentre os diversos fatores que influenciam o comportamento de molhabilidade de um sólido por um líquido a rugosidade é o fator de destaque nas análises de superfícies.

Os resultados de rugosidade são obtidos em termos dos parâmetros rugosidade média (Ra), rugosidade total (Rt) e rugosidade quadrática média (Rq). A rugosidade média (Ra) é média aritmética das distâncias entre a altura média (eixo z) e altura de cada ponto da superfície, sendo calculada segundo a equação (4):

$$Ra = \frac{1}{MN} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N |Z_{ji}| \quad (4)$$

A rugosidade total (Rt) compreende a distância entre os pontos mais alto do pico e os mais baixo do vale. O terceiro parâmetro de rugosidade Rq representa a rugosidade quadrática média. Este parâmetro é obtido pela soma do quadrado de cada valor de altura de todo conjunto de pontos e em seguida extraindo a raiz quadrada da média desses valores. Conforme a equação (5):

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N Z^2(x_i, y_j)} \quad (5)$$

Por definição, a área de superfície é a área analisada exposta em três dimensões incluindo picos e vales e a área de superfície lateral é a área medida na direção lateral (x,y).

O índice de área de superfície é uma medida da planeza relativa de uma superfície, sendo um valor muito próximo da unidade para uma superfície completamente plana, onde a área lateral (x,y) é muito próxima da área tridimensional total (x,y,z). Assim, este índice é o próprio fator de rugosidade proposto por Wenzel (área real de uma superfície com dimensões definidas considerando sua rugosidade pela área dessa mesma superfície totalmente lisa)^{55, 56,}

57.

A teoria sobre ângulo de contato e “molhabilidade” é essencial para explicar o conceito da tensão superficial crítica, que depende da composição química dos líquidos e das características físicas e químicas da própria superfície. A habilidade característica de um dado líquido molhar um dado sólido é designado pelo termo “molhabilidade” representada pela equação de Young⁵⁸. Por exemplo, quando um líquido é colocado sobre um sólido de superfície plana há uma tendência definida para o líquido se espalhar ou se contrair sobre essa

superfície, dependendo da resultante das forças moleculares, entre aquelas do interior do próprio líquido e da interface sólido-líquido.

Assim, quando o $\cos \theta = 1$ obtém o valor da tensão superficial máxima de um líquido, conhecida como tensão superficial crítica, na qual o líquido pode completamente molhar a superfície de um sólido⁵⁹.

O trabalho de adesão, W_{adh} , entre o sólido e o líquido pode ser expresso pela equação de Dupré⁶⁰:

$$W_{adh} = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (6)$$

Assim, combinando-se a equação 2 e 6 obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W_{adh} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (7)$$

Esta última equação é mais útil que a equação de Dupré, pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão, sendo elas, o ângulo θ e a tensão superficial líquido – vapor γ_{LV} ⁵⁶.

Fowkes, 1963 propôs que a tensão superficial γ pode ser descrita como a contribuição das interações dispersiva, γ^d , e não dispersiva, também chamada de interações polares, γ^p :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (8)$$

Ainda, segundo esse autor apenas interações dispersivas são importantes na interface e contribuem para o trabalho de adesão, de modo que o trabalho de adesão pode ser expresso pela média geométrica da tensão superficial dispersiva:

$$W_{adh} = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (9)$$

Com isto, a equação de Young-Dupré pode ser escrita:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (10)$$

Estritamente falando, a equação (10) fornece um método para estimar o valor de γ_s^d e não da energia total γ_s . Owens e Wendt estenderam a equação de Fowkes para a forma mais geral:

$$Wadh = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (11)$$

que combinada com (7) fornece:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (12)$$

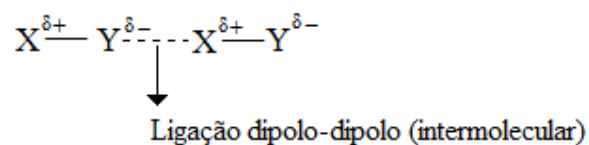
Na equação (12), os sobrescritos, d refere-se à componente de dispersão (apolar) e p à componente polar, incluindo todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como: dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo e pontes de hidrogênio^{61, 62, 63}.

As forças de interação intermoleculares são classificadas em dois tipos: Forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio⁶⁴.

As **Forças de Van der Waals**, por sua vez, podem ser subdivididas nos seguintes tipos:

Interação dipolo-dipolo;

As ligações dipolo-dipolo ocorrem entre moléculas polares, e têm origem na atração entre polos opostos de moléculas adjacentes. Podemos representar esta ligação da seguinte forma:



Quanto maior for o momento de dipolo, e menores as moléculas, maior a força da atração dipolo-dipolo.

Interação dipolo-dipolo induzido;

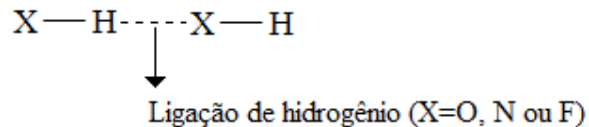
As ligações dipolo-dipolo induzido, são devidas à ação de uma molécula polar sobre uma molécula apolar. A distribuição eletrônica desta última vai ser distorcida pela ação da força exercida pela molécula polar, induzindo-lhe um dipolo instantâneo. Quanto maior o número de elétrons numa molécula maior a polarizabilidade, e mais facilmente é induzido um dipolo.

Forças de London;

Este tipo de interação surge entre moléculas apolares. Admite-se que a interação originada pela aproximação destas espécies leva a formação de dipolos induzidos, os quais irão se atrair mutuamente. Este tipo de força também é conhecida como dispersão.

Ligação de Hidrogênio;

A ligação de hidrogênio é um tipo especial de ligação dipolo-dipolo e ocorre entre um átomo de hidrogênio e átomos bastante eletronegativos, como o O, N ou F.



A ligação de hidrogênio é a mais forte de todas as interações intermoleculares. Os compostos que apresentam ligações deste tipo têm pontos de fusão e ebulição mais elevados do que seria de esperar, com base no tamanho das moléculas⁶⁵.

Voltando na equação (12) esta é conhecida como aproximação da média geométrica e fornece a maneira de estimar a energia livre de superfície de um sólido. Usando líquido com γ_{LV}^d e γ_{LV}^p conhecidos e a medida do ângulo de contato, pode-se facilmente determinar γ_s^d e γ_s^p , resolvendo a equação (12)^{62, 63}.

Contudo, para materiais, adsorvidos em superfícies sólidas, o trabalho de adsorção (W_{ads}) é calculado a partir das suas interações com o substrato e com o meio em análise. Por exemplo, moléculas de proteínas adsorvidas em superfícies sólidas, o trabalho de adsorção é calculado a partir da seguinte equação, considerando-se as interações entre proteína-substrato, proteína-água e substrato-água. Conforme a equação (13)^{66, 67}.

$$W_{ads} = \gamma_{pro-s} - \gamma_{pro-w} - \gamma_{s-w} \quad (13)$$

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar materiais anti-incrustantes, atóxicos, desenvolvidos a partir do poliuretano para o recobrimento de superfícies e estruturas subaquáticas, susceptíveis a aderência do mexilhão dourado, *Limnoperna fortune*.

2.2 Objetivos Específicos

Caracterizar as resinas de poliuretano por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG), análise dinâmico-mecânica (DMA), ensaios mecânicos de tração e compressão, medidas dos ângulos de contato e interferometria;

Avaliar o comportamento de incrustação do *Limnoperna fortune* (Dunker, 1857) em relação às propriedades físicas e químicas das superfícies (substratos), a partir de uma rota da proteína sintética e *in natura*;

Estimar a colonização dos substratos de poliuretano e dos materiais comerciais pelo mexilhão dourado, em diferentes profundidades, com o intuito de fornecer subsídios para a interpretação da formação de bioincrustação ou colônias;

Auxiliar na elaboração de novos materiais capazes de evitar ou controlar a incrustação do mexilhão dourado.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

3.1.1 Resinas de Poliuretano

Os poliuretanos utilizados neste trabalho são produtos de reação de dois componentes, polioliol e pré-polímero. O polioliol é sintetizado a partir do óleo de mamona e o pré-polímero é sintetizado a partir do difenilmetano di-isocianato (MDI), com um polioliol também derivado do óleo de mamona.

Foram feitas variações nas proporções entre polioliol e pré-polímeros durante a preparação dos poliuretanos visando-se alterar suas propriedades físico-químicas, como também, foi utilizado em uma dessas formulações o ZnO como aditivo. Essas proporções resultaram em cinco diferentes amostras de poliuretanos como descritos a seguir:

Os pré-polímeros foram rotulados como A 249 e A 253, com percentagem de isocianato livre de 23 e 30%, respectivamente. Os poliolióis rotulados como B160 e B1640, com índice de hidroxila de 150 e 250 mgKOH/g , respectivamente.

As amostras foram preparadas com a adição dos pré-polímeros e poliolióis com as seguintes proporções de massas, resultando nos respectivos poliuretanos (PU's);

1:2 (A249:B160)-PU1;

1:1 (A249:B1640)-PU2;

1:2,5 (A249:B160)-PU3;

1:1,5 (A249:B1640)-PU4;

1:1,5 (A253:B160)-PU5 aditivado com 5% ZnO.

3.1.2 Outros Materiais

A fim de avaliar a capacidade incrustante do mexilhão dourado nos materiais comerciais, utilizados nos setores da construção civil (hídrico) e naval, foram utilizados como corpo de provas o aço inoxidável AISI 304, alumínio, PVC e concreto.

3.2 Caracterizações das Resinas de Poliuretano

Neste trabalho a caracterização das resinas de poliuretano foi feita por:

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizada com o objetivo de acompanhar a reação de polimerização observando a variação de intensidade nas bandas de absorção dos grupos hidroxilas e isocianatos do produto da reação polioli e pré-polímero;

Difração de raios X objetivou fornecer informações estruturais (distância interplanar e intensidade da difração) e a determinação do percentual de cristalinidade das resinas de poliuretano, através da relação entre as áreas relativas dos picos cristalinos e a área total da amostra;

Termogravimetria utilizada para avaliar a estabilidade térmica das resinas de poliuretano;

Análise dinâmico-mecânica (DMA) avaliou o comportamento mecânico intermediário (viscoso e elástico) das resinas bem como a determinação da temperatura de transição vítrea;

Os ensaios mecânicos de tração e compressão utilizados para a determinação das propriedades mecânicas das resinas;

Goniometria medida macroscópica que permitiu estimar os ângulos de contato e determinar as energias livre de superfícies das resinas;

Interferometria possibilitou a avaliação de rugosidade da superfície das resinas e de outros materiais comerciais.

3.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho

Para a caracterização das amostras a partir dos espectros de infravermelho foram feitas análises individuais dos polióis (B1640 e B160), dos pré-polímeros (A 249 e A 253) e das resinas (PU1, PU2, PU3; PU4 e PU5).

As análises dos polióis e dos pré-polímeros foram feitas sobre discos de silício com a deposição de filme líquido e fino. As análises das resinas foram feitas em pastilhas de KBr, por meio de mistura em pó na razão 1:100 (PU/KBr). Todas as determinações foram realizadas utilizando-se o espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), BOMEM MB-Series Hartmann & Braun com varredura de 16 scans.

3.2.2 Difração de Raios X Pelo Método do Pó

As medidas de difração de raios X das resinas de poliuretano trituradas (PU1, PU2, PU3; PU4 e PU5) foram realizadas utilizando-se o equipamento Rigaku RotaFlex, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, 50 kV, 100 mA, equipado com monocromador de grafite, no intervalo de 5 a $60^\circ 2\theta$, com passo de 0.02° e 5 seg / passo.

3.2.2.1 Percentual de Cristalinidade

O programa Peak Fitting Module (PFM) contido no Microcal Origin 7.5⁶⁸ foi usado para a decomposição dos picos obtidos na difração de raios X para as resinas de poliuretano. O programa PFM foi operado através de uma interface e a função gaussiana foi utilizada como função de ajuste para picos simétricos. A determinação do percentual de cristalinidade foi obtida através da relação entre as áreas relativas dos picos cristalinos e a área total da amostra.

3.2.3 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram realizadas em todas as amostras utilizando um SDT Q 600 da TA Instruments, nas seguintes condições:

Massa das amostras = 5,00 mg

Faixa de temperatura = 25 a 700°C

Fluxo do gás de arraste = 100 ml/min.

Gás de atmosfera do forno = N₂

Razão de aquecimento = 10°C/ min.

3.2.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Nessa análise as resinas de poliuretano (PU1, PU2, PU3; PU4 e PU5) foram moldadas em formato retangular nas dimensões 60,0 x 12,0 x 3,0 mm. As análises foram realizadas em DMA Q 800 da TA Instruments, o módulo de solicação aplicado foi flexão em três pontos, sistema de garra dual cantilever. O método de análise utilizado foi razão de aquecimento de

5°C por minuto, isoterma inicial de 1 minuto, frequência fixa de 1,0 Hz, em um intervalo de temperatura de -100 a 150°C, sendo o resfriamento realizado por nitrogênio líquido.

3.2.5 Ensaios Mecânicos de Tração e Compressão

Para esses ensaios foram preparados corpos de provas onde as resinas de poliuretano (PU1, PU2, PU3; PU4 e PU5) foram vertidas em formas, nos formatos de placas e de cilindros. Os corpos de prova para o ensaio de resistência à tração foram confeccionados na forma de halteres a partir das placas, com um estampador tipo gravata (**Figura 13a**) obedecendo à superfície de seção cruzada plana (**Figura 13b**).

Os corpos de prova para o ensaio de tração foram feitos conforme a norma ASTM D638-03 tipo IV⁶⁹, após o tempo de cura das resinas (48 horas) e ensaiados na Máquina Universal de Ensaio Sintech 6, a velocidade de ensaio utilizada foi de 5mm/ min, com uma célula de carga com capacidade de 1000 Lb.

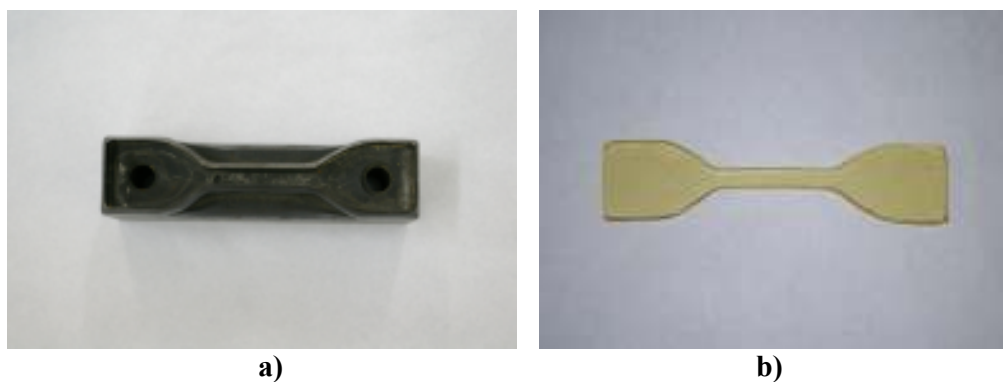


Figura 13: a) Molde do estampador tipo gravata e b) amostra do corpo de prova das resinas de poliuretano para o ensaio de tração.

Para o ensaio de compressão, os corpos de prova foram confeccionados na forma de cilindro (**Figura 14a**) com diâmetro de 12,7mm e altura correspondente ao dobro do diâmetro (**Figura 14b**), conforme recomenda a norma ASTM D695-02a⁷⁰. Todos os ensaios foram

realizados com no mínimo cinco corpos de prova de cada amostra. A velocidade de ensaio foi de 1,3mm/min com uma célula de carga de 1000 Lb, em Máquina de Ensaio Universal Sintech-6, acoplada ao sistema de coleta de dados Test Works™.

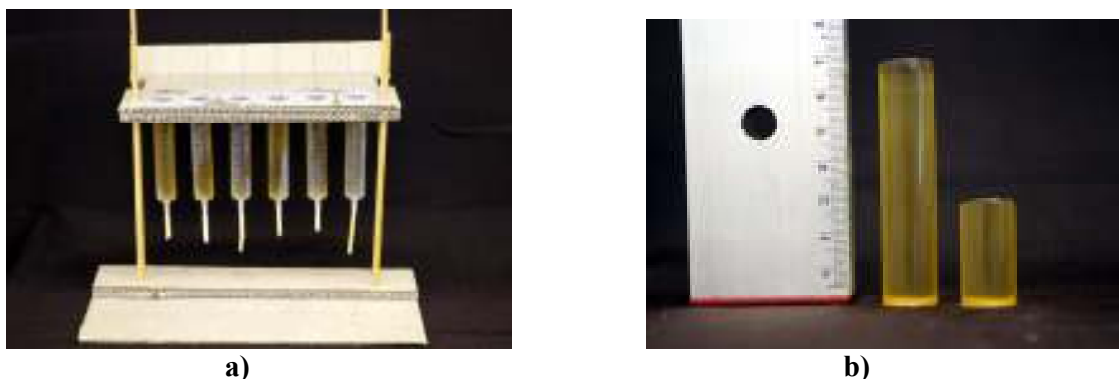


Figura 14: a) Moldes dos corpos de prova das resinas de poliuretano e b) amostra dos corpos de prova utilizados no ensaio de compressão.

3.2.6 Medidas do Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas nos substratos (placas) de poliuretano, de alumínio, de aço inoxidável e PVC pelo método da gota sensível, com uso do goniômetro DataPhysics, modelo OCA20, operando em ar e a uma temperatura de 20°C. Os ângulos de contato do lado direito e esquerdo da gota foram calculados automaticamente por meio de SCA 20 *software* for OCA and PCA-Drop1 acoplado ao equipamento. O valor do ângulo de contato gota-substrato foi determinado pela média de cinco repetições e os líquidos de referência utilizados na análise foram água deionizada, formamida (Merck), etileno glicol (Merck) e dimetil-sulfoxido (Merck), todos de grau analítico.

3.2.7 Medidas de Rugosidade^{56, 60}

As medidas de rugosidade e do índice de superfície nos substratos de poliuretano e de materiais comerciais foram realizadas em um interferômetro Veeco, modelo Wyko Surface Optical 3D Profiling Systems. Os resultados da rugosidade foram obtidos em termos dos parâmetros Ra, Rq e Rt, e também pelo índice de área de superfície que representa o fator de rugosidade proposto por Wenzel (r^w).

A influência da rugosidade na molhabilidade dos substratos, para a obtenção de ângulos de contato na condição de equilíbrio, foi corrigida pelo fator referente à rugosidade da superfície. (r^w) sendo este definido como:

$$r^w = \frac{A_{real}}{A_{geom}} \geq 1 \quad (14)$$

Onde:

A_{real} é a área superficial real do sólido, com largura b e comprimento l.

A_{geom} é a área geométrica da superfície lisa do sólido, com largura b e comprimento l.

Assim, a equação corrigida de Young pelo fator de rugosidade é:

$$\cos \theta_{rugoso} = r^w \cos \theta_{liso} \quad (15)$$

Sendo: neste estudo $\theta_{liso} = \theta$

3.2.8 Determinação da Energia Livre de Superfície

As medidas da energia livre de superfície e de seus componentes polar e dispersivo das resinas de poliuretano (PU1, PU2, PU3; PU4 e PU5) e dos materiais comerciais

(alumínio, aço inoxidável e PVC) foram calculadas pelo método da média geométrica, desenvolvido por Owens-Wendt (1969)⁷¹. Esses autores estenderam os conceitos de Fowkes, sugerindo que a energia livre de superfície de um material fosse dividida em dois componentes: um devido às forças dispersivas de London (γ^d) e o outro devido às interações dipolo-dipolo e as ligações de hidrogênio (γ^p), permitindo a seguinte expressão para o trabalho de adesão:

$$W_{adh} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad (12)$$

Dividindo a equação (12) por $2\sqrt{\gamma_L^d}$:

$$\frac{\gamma_{LV}(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \sqrt{\gamma_S^p} \quad (16)$$

Sendo:

W_{adh} é o trabalho de adesão na interface sólido-líquido;

γ_{LV} energia livre de superfície;

γ_L tensão superficial total dos líquidos padrões;

γ_L^d coordenada dispersiva da tensão superficial do líquido;

γ_L^p coordenada polar da tensão superficial do líquido;

γ_S^d coordenada dispersiva da tensão superficial do sólido em análise;

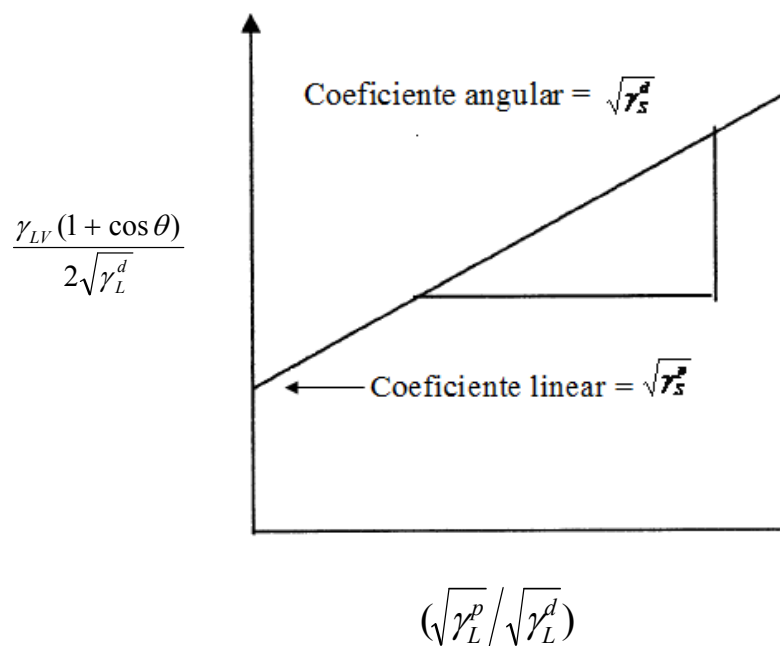
γ_S^p coordenada polar da tensão superficial do sólido em análise.

Para o uso da técnica mencionada, faz-se necessário o uso de no mínimo dois líquidos com suas respectivas coordenadas, polar e dispersiva, conhecidas⁷². Nesse trabalho, foram utilizados quatro líquidos listados na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Parâmetros da tensão superficial (mJ m^{-2} a 20°C) dos líquidos padrões.

| Líquidos | γ_{LV}^T | γ_L^d | γ_L^p |
|---------------------------------|-----------------|--------------|--------------|
| Água ⁷³ | 72,1 | 19,9 | 52,2 |
| Formamida ⁷³ | 56,9 | 23,5 | 33,4 |
| Etileno glicol ⁷⁴ | 48,0 | 29,0 | 19,0 |
| Dimetil-sulfoxido ⁷⁴ | 44,0 | 36,0 | 8,0 |

A **Figura 15** ilustra que a equação de Owens-Wendt⁷¹ demonstra a existência de uma relação linear do ângulo (θ), com as coordenadas da tensão superficial desses líquidos com o ar e as coordenadas da tensão do substrato com o líquido.

**Figura 15:** Expressão gráfica da equação de Owens-Wendt para determinar a tensão superficial⁷¹.

Como se observa, pode-se adotar a equação de uma reta para a determinação das variáveis em estudo. Rearranjando a equação (16) e plotando $\frac{\gamma_{LV}(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$ como uma função $(\sqrt{\gamma_L^p} / \sqrt{\gamma_L^d})$, mostra-se a relação linear do $\cos(\theta)$ com a coordenada polar e dispersiva da energia livre de superfície das amostras, que são representadas como coeficientes angular e linear da reta. Somando estas coordenadas dispersivas às polares, encontra-se a energia livre de superfície (γ_{LV}) de cada resina de poliuretano γ_S^p ^{51, 63}.

3.3 Prognósticos da Aderência do Mexilhão Dourado

3.3.1 Tensão Superficial e sua Coordenada Dispersiva e Polar das Proteínas Nativas e Sintéticas extraída do mexilhão dourado - *L. Fortunei*

Ohkawa *et al.* (2001)⁷⁵ reportou a síntese e a extração das proteínas adesiva sintética e nativa do mexilhão dourado, bem como seus valores de tensões superficiais (γ_{pro}^T), de coordenadas dispersivas (γ_{pro}^d) e de coordenadas polares (γ_{pro}^p) para ambas as proteínas (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores de tensão superficial e suas coordenadas das proteínas do *L. Fortunei*⁷⁵.

| Proteínas | Tensão superficial (mJ m ⁻²) | | |
|-----------|--|------------------|------------------|
| | γ_{pro}^d | γ_{pro}^p | γ_{pro}^T |
| Nativa | 26,6 | 17,8 | 44,4 |
| Sintética | 27,6 | 15,7 | 43,3 |

A partir, desses valores foi possível calcular o trabalho adesão, adsorção, e o ângulo de contato formado por essas proteínas nos substratos de poliuretanos, alumínio, aço inoxidável, e PVC.

3.3.2 Tensão Superficial Crítica

O conceito de tensão superficial crítica (γ_c) foi usado neste trabalho com o objetivo de fornecer os valores dos ângulos de contato das proteínas do mexilhão dourado nos substratos de poliuretano, alumínio, aço inoxidável e PVC.

Considerando a linearidade observada no perfil de variação da tensão superficial crítica⁵⁹(Zisman, 1963), **Figura 16**, o gráfico $\cos \theta$ versus tensão superficial dos líquidos padrões indica que, no limite superior, o $\cos \theta = 1$ dá valor da tensão superficial máxima de um líquido, conhecida como tensão superficial crítica, na qual o líquido pode completamente molhar a superfície de um sólido. Os valores reportados na **Tabela 4** para a tensão superficial das proteínas nativa e sintética, que se admitidos como líquidos padrões na abscissa permitem estimar através da equação da reta, os valores de $\cos \theta$ e, conseqüentemente, os valores de θ que cada proteína forma nos substratos.

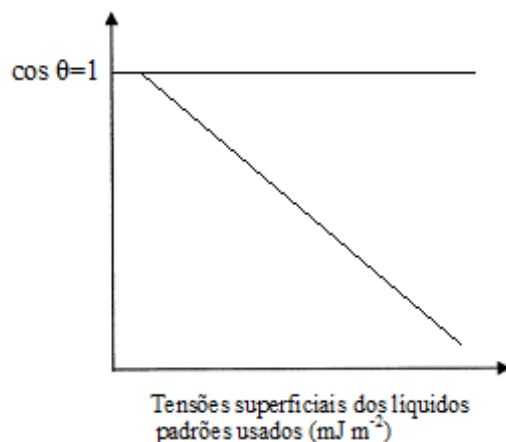


Figura 16: Perfil de variação da tensão superficial crítica⁵⁹.

3.3.3 Trabalho de Adesão

Definido como a energia dissipada necessária para separar a interface sólido-líquido, ao longo de todo um volume, quando é solicitado um esforço de separação^{76, 77}. Aqui, o trabalho de adesão foi calculado de acordo com a equação (7) de Young-Dupré, usando os valores de ângulos de contato das proteínas formados nos substratos interpolados no gráfico da **Figura 16** e os seus respectivos valores de tensões extraídos da **Tabela 4**.

$$W_{adh} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (7)$$

3.3.4 Trabalho de Adsorção

Para moléculas de proteínas adsorvidas em superfícies sólidas, o trabalho de adsorção (W_{ads}) foi calculado a partir das seguintes equações, considerando-se as interações entre água-proteína e água-substrato^{66, 67}.

$$W_{ads} = \gamma_{pro-s} - \gamma_{pro-w} - \gamma_{s-w} \quad (13)$$

$$W_{ads} = 2 \left[\left(\sqrt{\gamma_{pro}^d} - \sqrt{\gamma_w^d} \right) \left(\sqrt{\gamma_s^d} - \sqrt{\gamma_w^d} \right) + \left(\sqrt{\gamma_{pro}^p} - \sqrt{\gamma_w^p} \right) \left(\sqrt{\gamma_s^p} - \sqrt{\gamma_w^p} \right) \right] \quad (17)$$

Onde:

γ_{pro-s} , γ_{pro-w} e γ_{s-w} são as tensões superficiais entre proteína-substrato, proteína-água e substrato-água respectivamente;

γ_w^d e γ_w^p são as coordenadas dispersivas e polares da tensão superficial da água, cujo os valores são 19.9 e 52.2 mJ m⁻² respectivamente⁷³;

γ_{pro} , γ_{pro}^d e γ_{pro}^p são os valores da tensão superficial da proteína e de suas coordenadas dispersivas e polares sumarizadas na **Tabela 4**.

Assim, os valores do trabalho de adsorção das proteínas nativa e sintética do mexilhão foram calculados a partir dos valores obtidos da equação (16), o qual fornece as coordenadas dispersivas e polares dos substratos (γ_s^d ; γ_s^p).

3.4 Metodologias de Campo

As placas teste de poliuretano, alumínio, aço inoxidável, PVC e concreto (controle) destinadas ao monitoramento do mexilhão dourado ficaram submersas por um período de 10 meses. Entretanto, somente a partir do primeiro mês em que essas ficaram submersas iniciou-se o monitoramento mensal, que fez um total de nove meses.

3.4.1 “Coletor de Multi-placas”

O “coletor de multi-placas” utilizado neste trabalho foi produzido de forma similar aos coletores utilizados no monitoramento da colonização do mexilhão zebra em águas naturais dos EUA³⁸. As placas foram confeccionadas com dimensões de 10,0 x 10,0 cm, com materiais como alumínio e o aço inoxidável AISI 304, com materiais poliméricos como PVC e resinas de poliuretano, além de placas de concreto, utilizado nesse experimento como principal testemunho da colonização do mexilhão dourado⁷⁸.

Os diferentes tipos de materiais escolhidos, como substrato, tiveram como intuito fornecer subsídios para a interpretação da formação de colônias do mexilhão dourado no setor hidroelétrico, em programa de monitoramento da espécie invasora na referida área de estudo.

As placas com os diferentes tipos de materiais foram agrupadas em conjuntos dispostos em pares, com três repetições, codificadas por numeração de seqüência repetitiva, dependuradas paralelamente em espaçamento de 0,15 m, nas profundidades de 0,5 e 1,0 m, como ilustra a **Figura 17**.

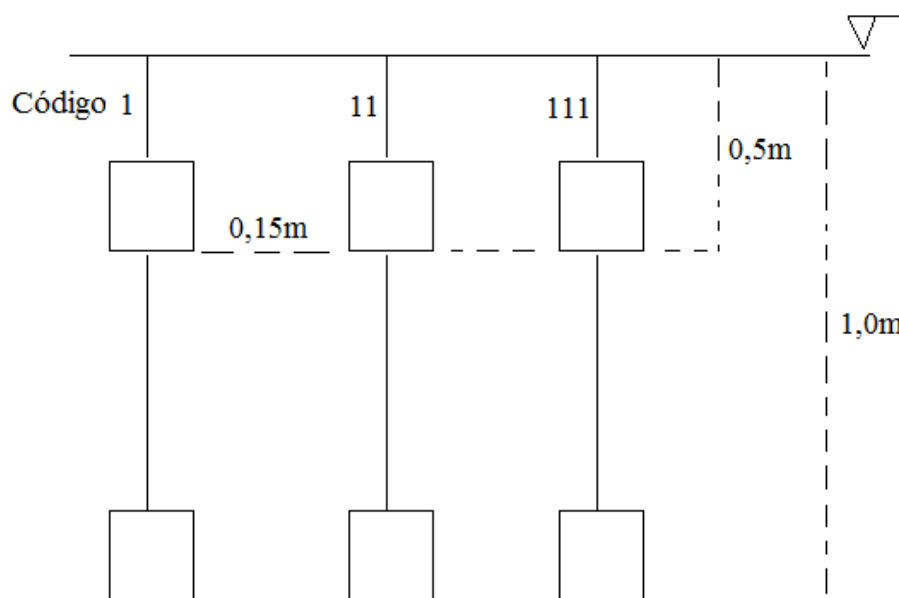


Figura 17: Ilustração de um conjunto “coletor de multi-placas”.

Os conjuntos “coletor de multi-placas” foram amarrados dentro de um tanque rede dedicado, com dimensão de 2 x 2 m, para proteção contra eventuais predadores, facilidade de resgate, mas com livre acesso de larvas do mexilhão dourado. A estrutura conforme mostra a **Figura 18** ficou submersa no período de 1/ 12/ 2008 a 30/09/2009.



Figura 18: Conjunto de “Coletor multi-placas” disposto dentro do tanque rede.

3.4.2 Local de Amostragem

Os testes de avaliação a incrustação e contagem dos indivíduos foram realizados na UHE de Ilha Solteira, Parque Aquícola de Ilha Solteira, ($20^{\circ}26'32''S$, $51^{\circ}15'10''W$). O mapa mostra a atual área de distribuição do mexilhão dourado na América do Sul.



Figura 19: Área de distribuição do mexilhão dourado na América do Sul, trechos dos rios em destaques na cor vermelha (Fonte: <http://www.ieapm.mar.mil.br/atividades/mexilhaodourado.htm>).

4 RESULTADOS

4.1 Caracterizações das Resinas de Poliuretano

4.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho

As análises de infravermelho foram feitas em pré-polímeros (A 249 e A 253), polióis (B1640 e B160) e resinas de poliuretano (PU1, PU2, PU3, PU4 e PU5). Os resultados dessas análises para os pré-polímeros e polióis são mostrados na **Figura 20**.

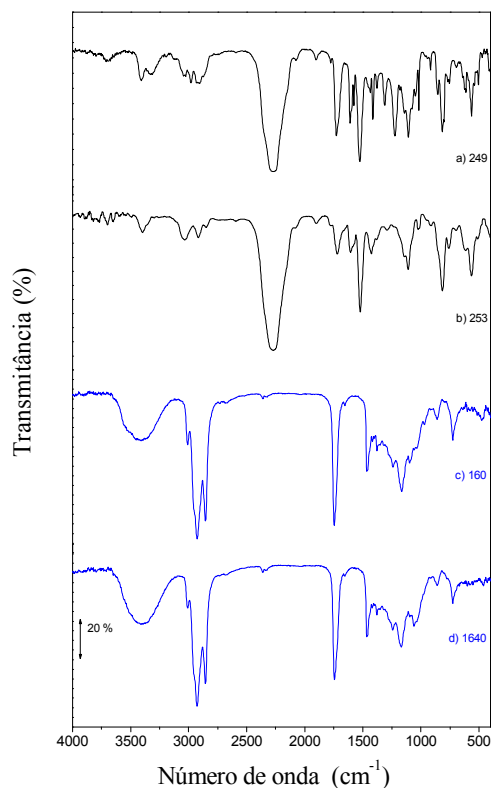


Figura 20: Espectro de absorção na região do infravermelho dos pré-polímeros (preto) e dos polióis (azul).

Nos espectros de infravermelho dos pré-polímeros (preto) observamos a banda característica do estiramento assimétrico do grupo isocianato na região 2230 cm^{-1} e as bandas de uretanas que foram pré-polimerizadas, nas regiões de 1736 , 1608 , 1570 e 1520 cm^{-1} , que estão relacionadas aos estiramentos C=O e N-H.

Com relação aos espectros dos polióis (azul) observamos banda característica de grupos carbonila na região 1730 cm^{-1} e de grupos hidroxila na região de 3370 cm^{-1} , uma vez que o polioliol se trata de um poliéster derivado do óleo de mamona.

A **Figura 21** mostra os espectros no infravermelho das resinas de poliuretanos. Observamos na **Figura 21** a banda fraca característica do isocianato na região 2230 cm^{-1} . Os espectros mostram que para as resinas PU2 e PU4 (rígidas), a banda característica do isocianato é menos intensa que para a resina PU3, o que significa que nas resinas PU2 e PU4 não há excesso de OH, ou seja, todo isocianato presente no pré-polímero reagiu. O excesso de OH trifuncional favorece o rendimento de ligações cruzadas na resina PU2. Nas resinas PU3 e PU4 as moléculas de hidroxila trifuncional têm somente um grupo livre reagindo em dois pontos, o que causa a diminuição do grau de ligações cruzadas. Assim, grande quantidade de hidroxila livre favorece um polímero de estrutura mais flexível (PU3) com menor entrecruzamento e conseqüentemente com diferentes propriedades físicas^{50, 79}.

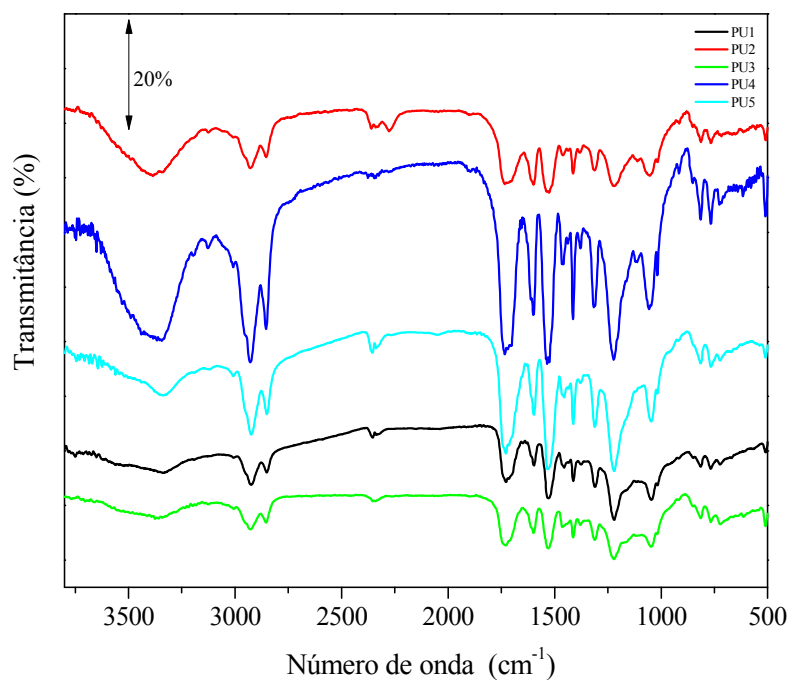


Figura 21: Espectro de absorção na região do infravermelho das resinas de poliuretano.

4.1.2 Análise de Difração de Raios X e Percentual de Cristalinidade

A estrutura do estado sólido em um polímero consiste no modo como as cadeias moleculares estão empacotadas formando a massa sólida. Esta pode ser desordenada, formando a fase amorfa; ou ordenada, retangular e repetitiva, definindo a fase cristalina⁸⁰, sendo um fato indiscutível que todos os polímeros podem ser classificados em duas categorias: os que podem conter regiões no estado cristalino e os completamente amorfos⁶⁴.

A difratometria de raios X é o método mais direto de determinação do percentual de cristalinidade de um polímero semicristalino por meio da intensidade da radiação espalhada pela amostra⁶⁴.

A **Figura 22** mostra os difratogramas de raios X para as resinas de poliuretano.

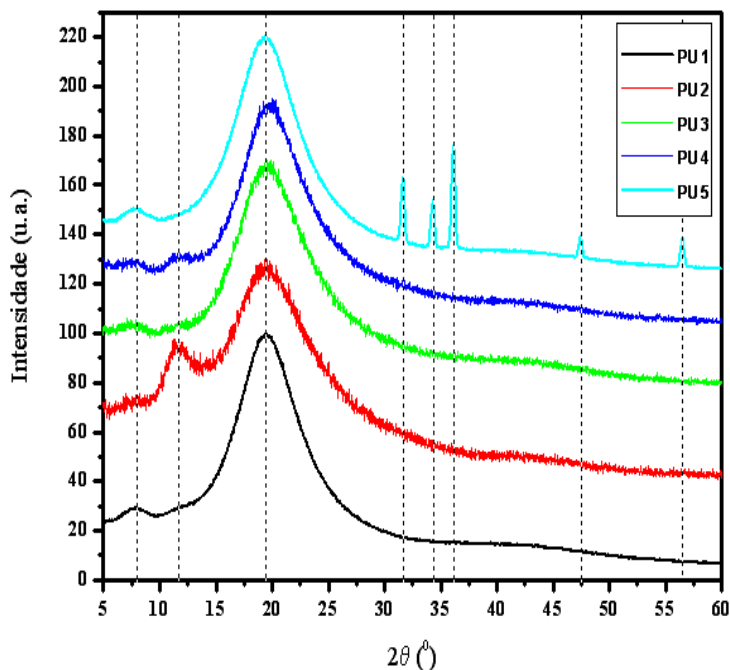


Figura 22: Difratomogramas das resinas de poliuretano.

Os difratogramas de pó apresentam um halo amorfo, que é proporcional à fração mássica amorfa e reflexões cristalinas que integradas resultarão na fração mássica da região cristalina e exibem picos em $8.0, 11.7, 19.7^\circ 2\theta$, os quais indicam um percentual de cristalinidade. Esses picos foram atribuídos ao espalhamento da cadeia de poliuretano na fase cristalina com esses espaços interplanares calculados a partir da equação de Bragg (equação 18)⁸¹.

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (18)$$

Sendo:

d = distância interplanar;

λ = comprimento de onda da radiação usada (cobre $1,54 \text{ \AA}$);

$n = 1$ ordem de difração

θ = ângulo de Bragg.

As resinas de poliuretano apresentam diferentes intensidades nos picos difratados, o que determina diferentes percentuais de cristalinidade. As resinas PU1 e PU3 apresentam perfis de difração bastante semelhantes; a resina PU4 mostra o pico localizado em $11.7^\circ 2\theta$ com maior intensidade que nas resinas PU1 e PU3; na resina PU2 esse mesmo pico apresenta-se ainda mais intenso. O pico localizado em $19.7^\circ 2\theta$ não apresentou diferença entre todas as resinas.

Na resina PU5 observa-se os picos característicos do poliuretano e os picos característicos do ZnO, os quais, estão localizados em 31.5 , 34.3 , 36.2 , 47.5 e $56.6^\circ 2\theta$.

A **Figura 23** mostra o difratograma do ZnO obtido no banco de dados ICSD⁸², o qual foi gerado com o programa Diamond⁸³. O difratograma obtido mostra a localização dos picos teóricos para amostra de ZnO. A **Tabela 5** mostra a posição dos picos em 2θ para a PU5, comparada com os valores obtidos no banco de dados.

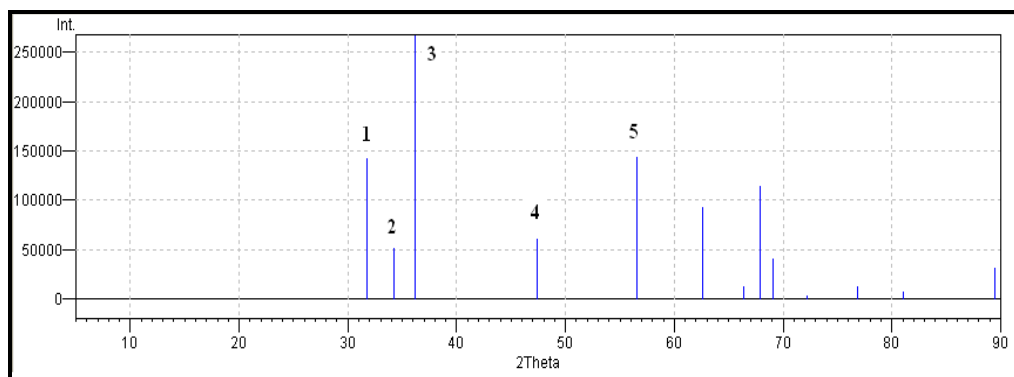


Figura 23: Difratograma do ZnO obtido no banco de dados ICSD.

Tabela 5- Posição dos picos de Bragg do ZnO teóricos e encontrados na resina PU5.

| Nº do Pico | $2\theta(^{\circ})$ Experimental | $2\theta(^{\circ})$ Teórico ⁸² |
|------------|----------------------------------|---|
| 1 | 31.5 | 31.7 |
| 2 | 34.3 | 34.3 |
| 3 | 36.2 | 36.2 |
| 4 | 47.5 | 47.4 |
| 5 | 56.6 | 56.6 |

As Figuras 24 a 28 mostram a decomposição dos picos cristalinos dos difratogramas para as resinas de poliuretano.

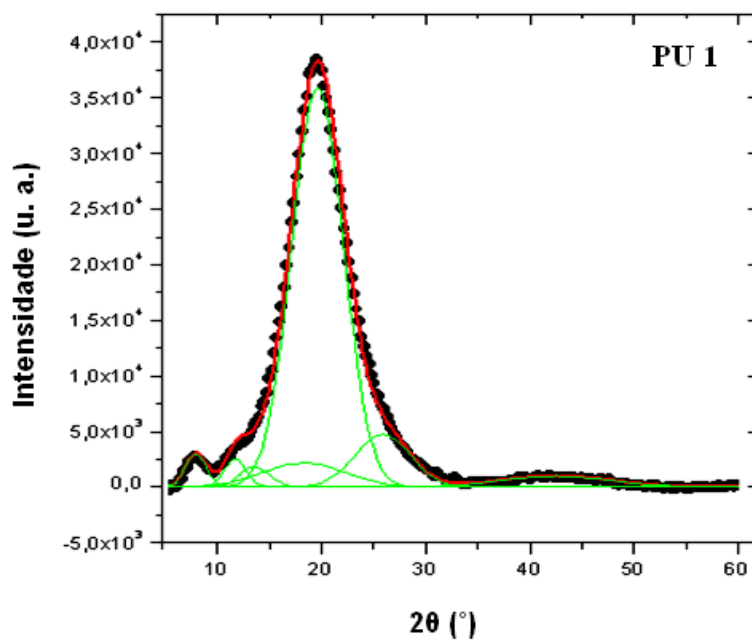


Figura 24: Decomposição dos picos dos difratogramas para a resina PU1 através do programa PFM.

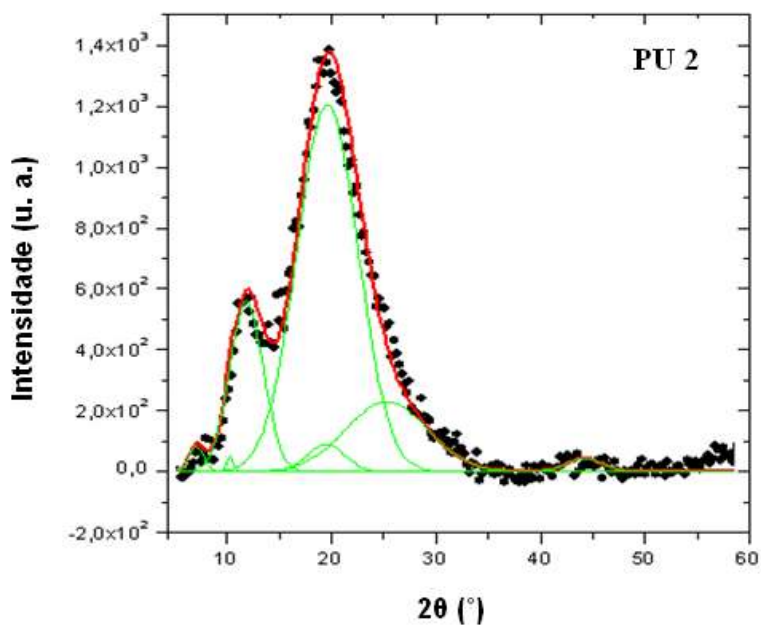


Figura 25: Decomposição dos picos dos difratogramas para a resina PU2 através do programa PFM.

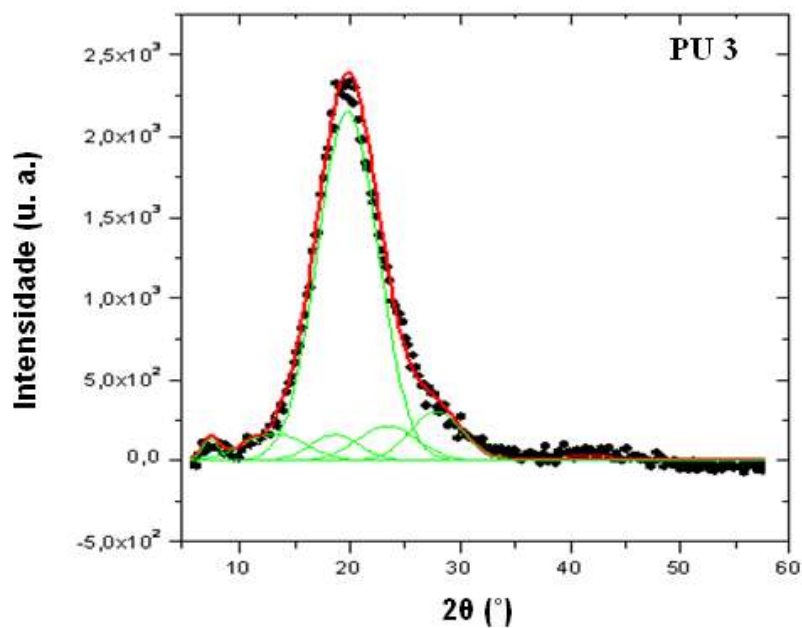


Figura 26: Decomposição dos picos dos difratogramas para a resina PU3 através do programa PFM.

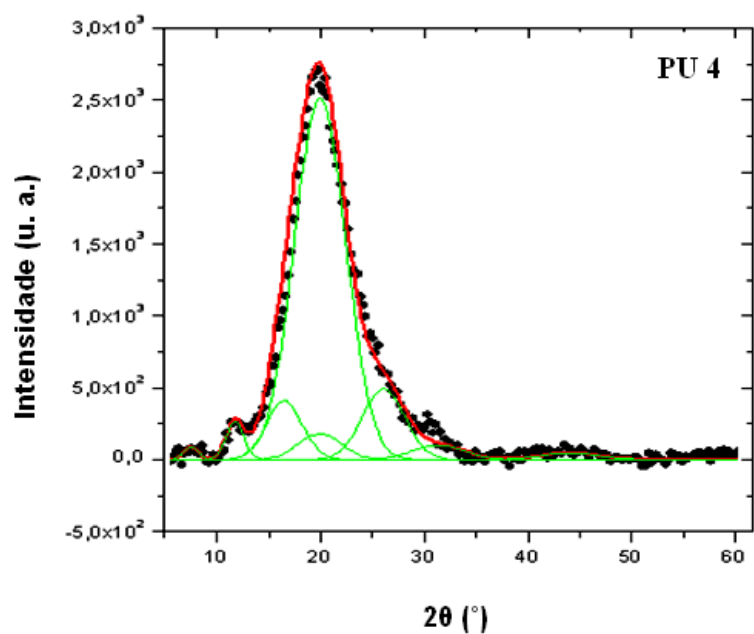


Figura 27: Decomposição dos picos dos difratogramas para a resina PU4 através do programa PFM.

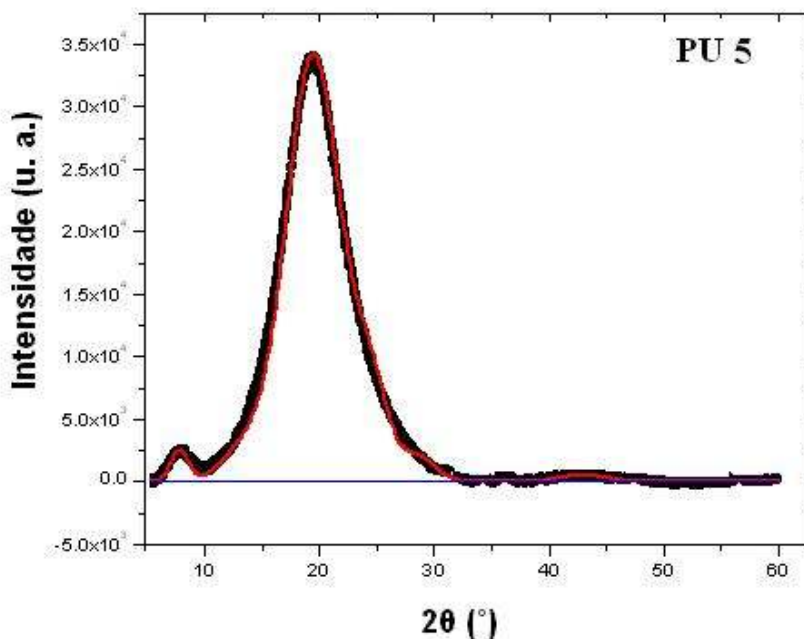


Figura 28: Decomposição dos picos dos difratogramas para a resina PU5, sem adição de 5% de ZnO, através do programa PFM.

As amostras PU1 e PU3 apresentam em sua composição o mesmo pré-polímero (A249) e polioli (B160), com diferentes proporções entre eles. Na amostra PU1 a proporção de pré-polímero e polioli foi 1:2 e na amostra PU3 a proporção é de 1:2,5. Conforme observado na **Figura 22**, os difratogramas para essas amostras possuem um perfil semelhante, porém com uma pequena diferença na cristalinidade da amostra PU3 causada pelo excesso de polioli. Assim, o percentual de cristalinidade encontrado para a amostra PU1 e PU3 foi, respectivamente, 28% e 25%.

As resinas PU2 e PU4 também apresentam em sua composição o mesmo pré-polímero (A249) e polioli (B1640), com diferentes proporções entre eles. Na PU2 a proporção de pré-polímero e polioli foram 1:1, apresentando sítios ativos trifuncionais, completos, os quais aumentam o grau de cristalinidade na estrutura^{50, 79}. Assim, o percentual de cristalinidade encontrado para a amostra PU2 foi de 34%. Contudo, na amostra PU4, com proporção de pré-

polímero e polioli de 1:1,5, a quantidade de hidroxila livre causa diferente grau de ramificação na cadeia, que está relacionado aos sítios ativos incompletos e baixa funcionalidade, resultando em menor percentual de cristalinidade. Assim, comparando-se os difratogramas das amostras PU2 e PU4, observa-se que o pico localizado em $11.7^\circ 2\theta$ desaparece gradualmente, diminuindo o grau de cristalinidade da amostra para 29%. Na PU5 embora a inclusão de ZnO possa alterar algumas propriedades física, ele não modifica a estrutura cristalina do polímero. A **Tabela 6** sumariza o percentual de cristalinidade das resinas de poliuretano.

Tabela 6- Percentual de cristalinidade das resinas de poliuretano.

| Resinas | Percentual de cristalinidade (%) |
|---------|----------------------------------|
| PU1 | 28 |
| PU2 | 34 |
| PU3 | 25 |
| PU4 | 29 |
| PU5 | 24 |

4.1.3 Termogravimetria (TG/DTG)

Os resultados obtidos nas análises termogravimétricas realizados com os pré-polímeros (A 249 e A 253), polióis (B1640 e B160) e resinas de poliuretanos (PU1, PU2, PU3, PU4 e PU5) estão mostradas nas **Figuras 29 a 37**, observa-se pelas curvas TG/DTG a perda de massa desses materiais com o aumento de temperatura, determinando assim o intervalo de temperatura em que estes se mantêm termicamente estáveis e seu processo de decomposição.

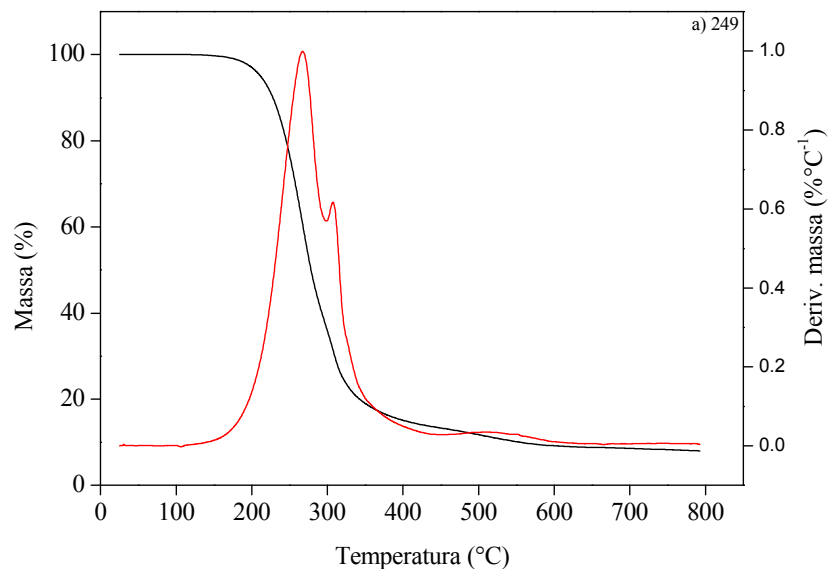


Figura 29: Curvas TG/DTG da amostra de pré-polímero (A 249) obtida sob atmosfera dinâmica de N₂.

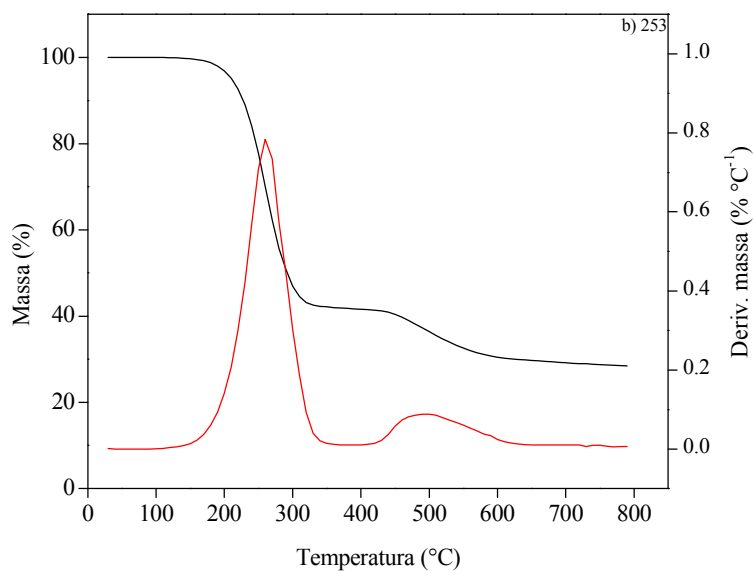


Figura 30: Curvas TG/DTG da amostra de pré-polímero (A 253) obtida sob atmosfera dinâmica de N₂.

A **Figura 29 e 30** mostra que a decomposição dos pré-polímeros se divide em duas etapas. Para o pré-polímero (A 249) a primeira etapa tem início em 190°C terminando em

299°C, com uma perda de massa de 62% e a segunda etapa de 299°C a 389°C, com a perda de massa de 21%. Já para o pré-polímero (A 253) na primeira etapa ocorre uma perda de massa de 56% no intervalo de temperatura entre 173 - 329°C, na segunda etapa ocorre uma perda de massa de 12% no intervalo de temperatura entre 329 - 616°C.

Podemos observar na **Figura 31 e 32** que os polióis (B160 e B1640) apresentam uma etapa de decomposição térmica bem definida. Para o polioliol B160 essa etapa se inicia em 299°C e termina em 494°C com uma perda de massa de 99%. No polioliol B1640 a etapa de decomposição ocorre em um intervalo de temperatura entre 294 - 500°C com uma perda de massa de 93%.

Assim, a decomposição do pré-polímeros e polióis ocorrem em diferentes intervalos de temperaturas mostrando duas importantes etapas de decomposições, a primeira atribuída à decomposição do isocianato presentes nos pré-polímeros e a segunda a decomposição dos grupos ésteres dos polióis^{50, 70}.

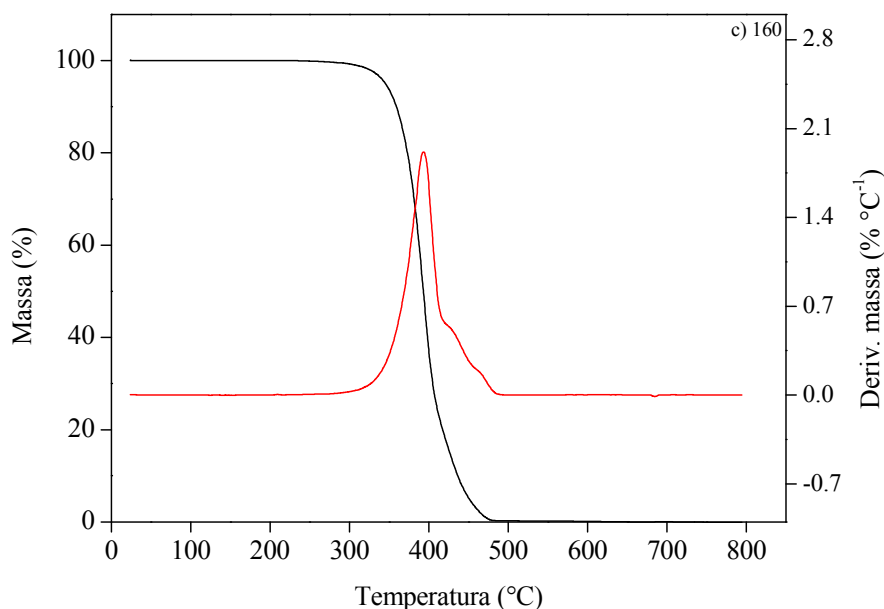


Figura 31: Curvas TG/DTG da amostra de polioliol (B160) obtida sob atmosfera dinâmica de N₂.

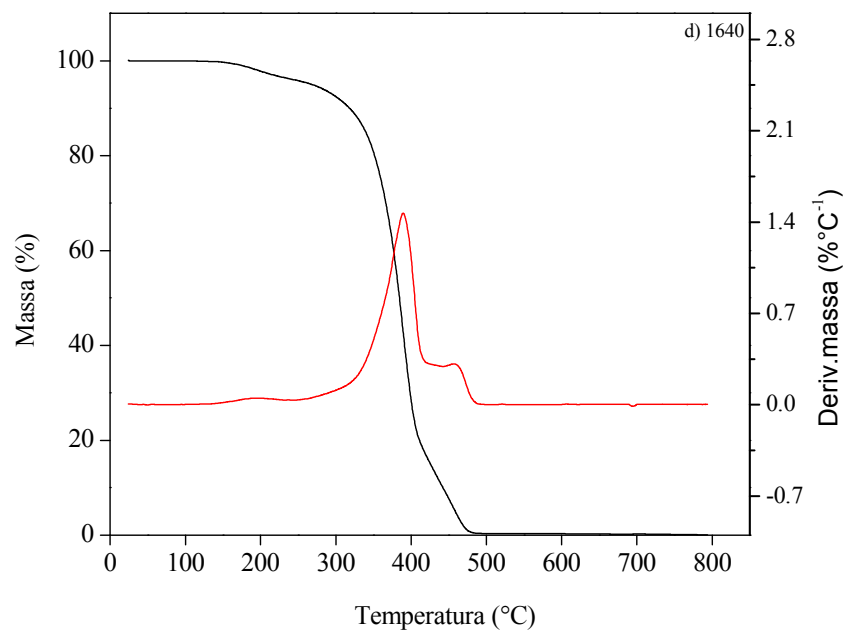


Figura 32: Curvas TG/DTG da amostra de polioli (B1640) obtida sob atmosfera dinâmica de N₂.

A análise das resinas de poliuretano, as curvas TG/DTG (**Figuras 33 a 37**) mostram as perdas de massas de grupos de interesse, ou seja, três etapas de decomposições são observadas nas curvas, a primeira atribuída à decomposição das ligações uretanas relacionadas ao isocianato, a segunda e a terceira foram consideradas etapas consecutivas e relacionadas à decomposição dos grupos ésteres do polioli^{50, 79, 84}.

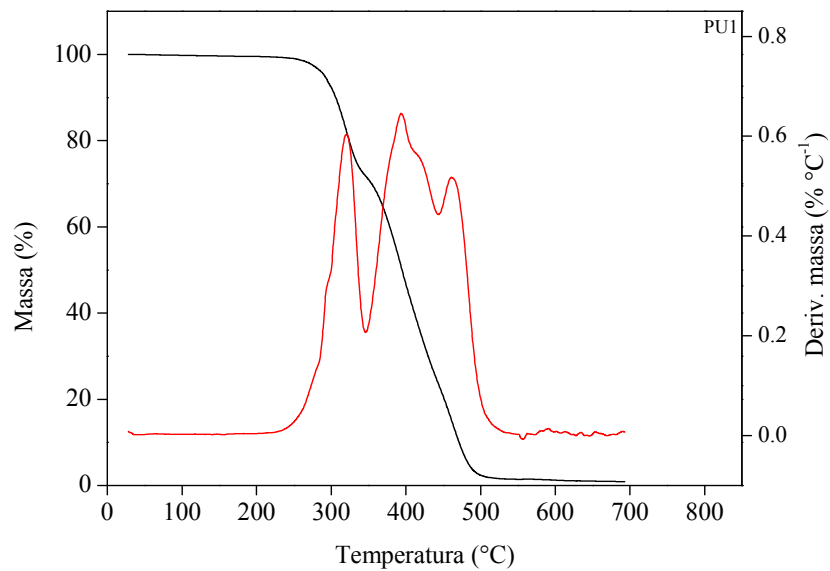


Figura 33: Curva TG/DTG da resina PU1 obtida sob atmosfera dinâmica de N₂.

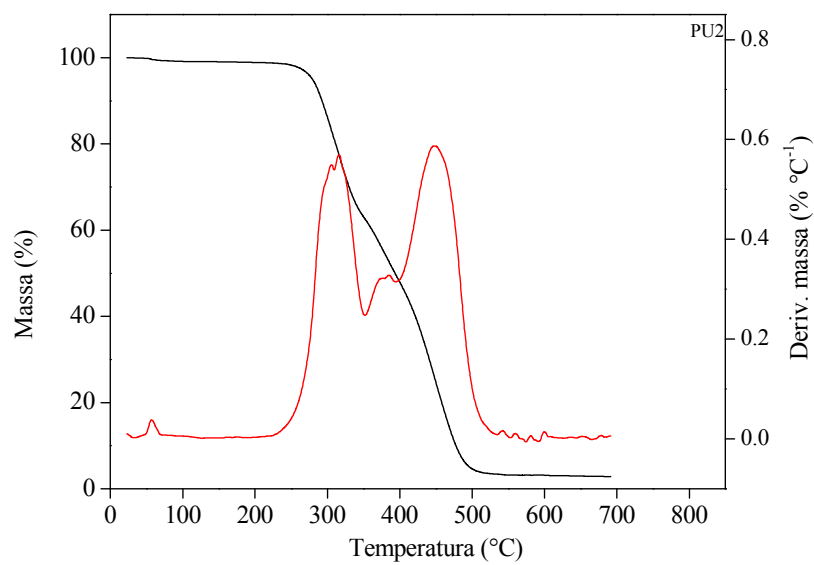


Figura 34: Curva TG/DTG da resina PU2 obtida sob atmosfera dinâmica de N₂.

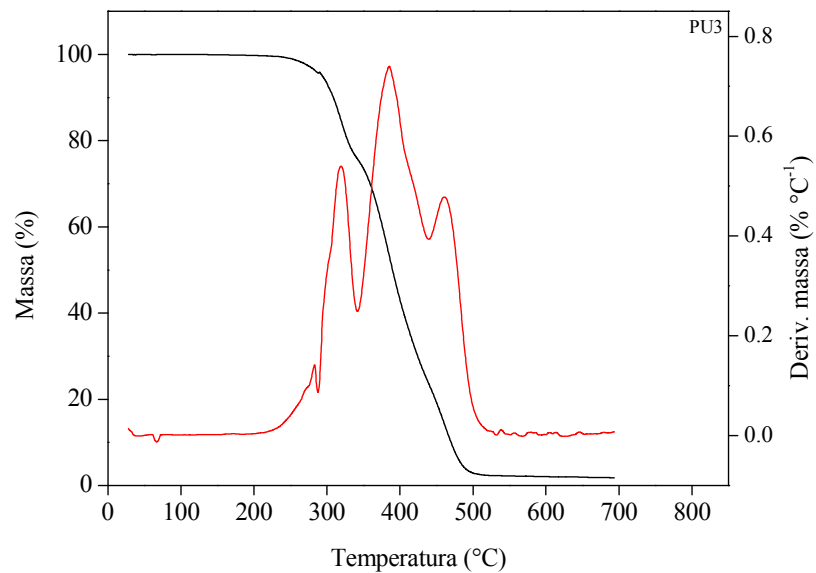


Figura 35: Curva TG/DTG da resina PU3 obtida sob atmosfera dinâmica de N₂.

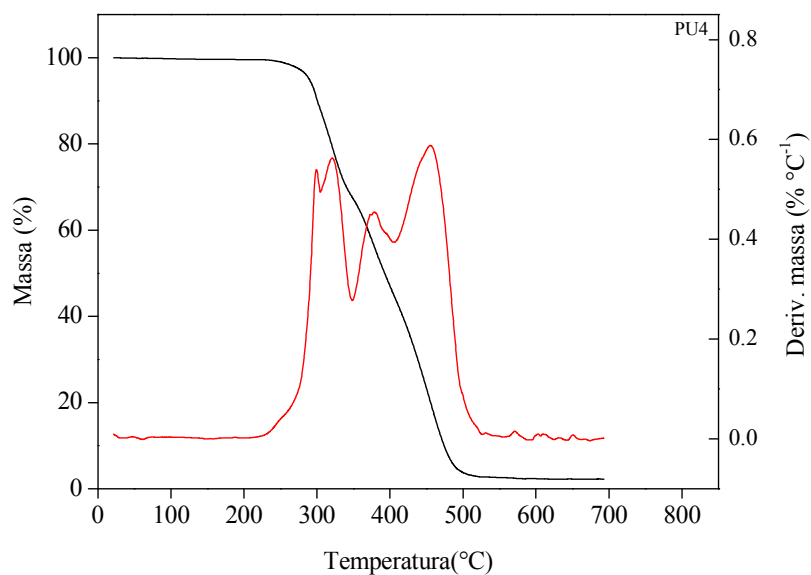


Figura 36: Curvas TG/DTG da resina PU4 obtida sob atmosfera dinâmica de N₂.

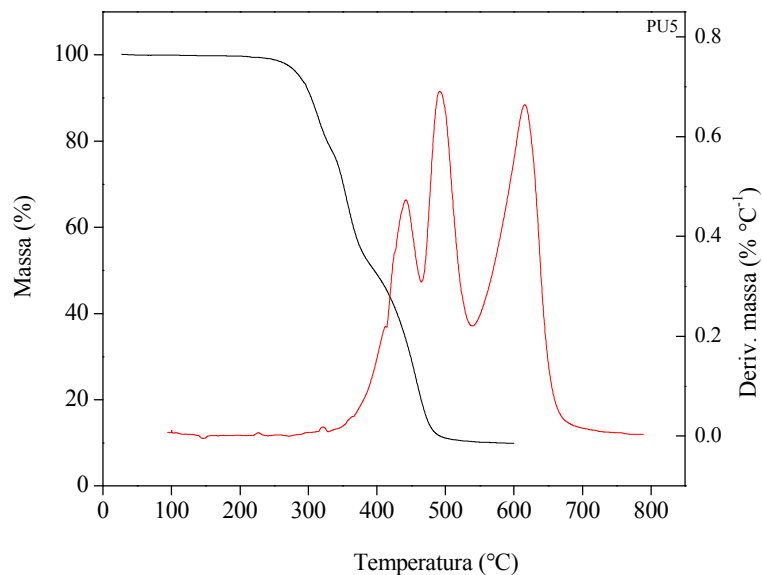


Figura 37: Curvas TG/DTG da resina PU5 obtida sob atmosfera dinâmica de N₂.

As etapas de decomposições e as razões uretana - éster das resinas de poliuretano estão sumarizadas na **Tabela 7 e 8**.

Tabela 7 - Decomposição térmica das resinas de poliuretano.

| Resinas | 1º Evento | | 2º Evento | | 3º Evento | |
|---------|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| | Intervalo de temperatura (°C) | Perda de massa (%) | Intervalo de temperatura (°C) | Perda de massa (%) | Intervalo de temperatura (°C) | Perda de massa (%) |
| PU1 | 267 - 346 | 26 | 346 - 500 | 70 | ----- | ----- |
| PU2 | 231 - 352 | 36 | 352 - 531 | 59 | ----- | ----- |
| PU3 | 254 - 342 | 23 | 342 - 500 | 73 | ----- | ----- |
| PU4 | 265 - 350 | 31 | 350 - 526 | 64 | ----- | ----- |
| PU5 | 240 - 335 | 21 | 335 - 398 | 28 | 398 - 539 | 39 |

Tabela 8 - Razões de uretana - éster presente nas resinas de poliuretano.

| Resinas | % Uretana | % Éster | %Uretana/%Éster |
|----------------|------------------|----------------|------------------------|
| PU1 | 26 | 70 | 0.37 |
| PU2 | 36 | 59 | 0.61 |
| PU3 | 23 | 73 | 0.32 |
| PU4 | 31 | 64 | 0.48 |
| PU5 | 21 | 67 | 0,31 |

Embora as resinas tenham mostrado o mesmo comportamento foi observada uma diferença significativa nas razões de perdas de massas NCO/OH. A maior relação uretana/éster foi encontrada na resina PU2, podendo ser justificado pela grande quantidade de ligações cruzadas de uretana formadas durante a polimerização. Por outro lado, o menor valor, entre as resinas sem aditivo, foi encontrado na PU3, atribuído a maior quantidade de hidroxila livre ou excesso de polioliol, o que torna esta mais flexível.

A partir dos resultados obtidos na razão uretana/éster torna-se evidente que o aumento do percentual de cristalinidade das resinas de poliuretano é fortemente influenciado pelas ligações cruzadas de uretana^{79, 84, 85}.

4.1.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica é uma técnica muito sensível para a investigação da conformação de cadeias macromoleculares durante a exposição dos polímeros a uma variação de temperatura⁸⁶. As curvas do DMA (**Figuras 38 a 42**) mostram o comportamento viscoelástico das resinas, por meio dos módulos de elasticidade de armazenamento (E') e de perda (E''). Ademais, está avaliada a temperatura de transição vítrea das resinas pelos picos das curvas E''/E' , conhecido como curva Tangente Delta.

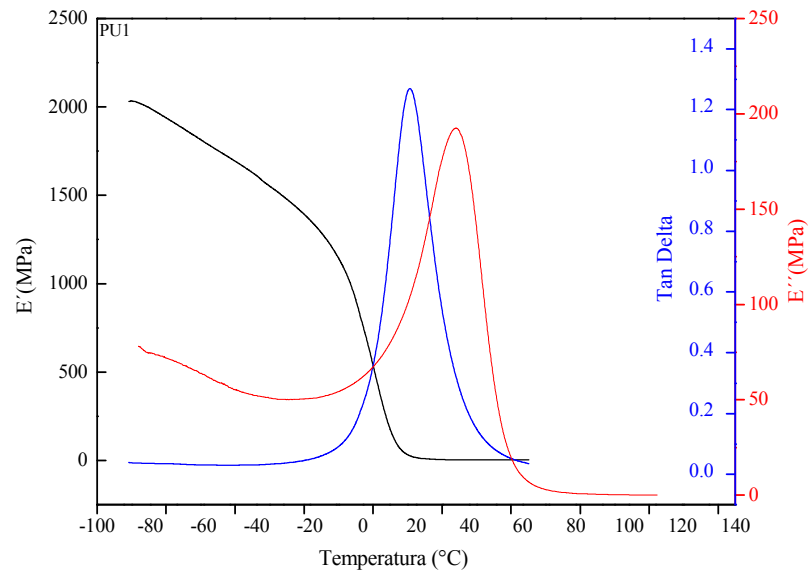


Figura 38: Curvas dos módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tangente Delta da resina PU1.

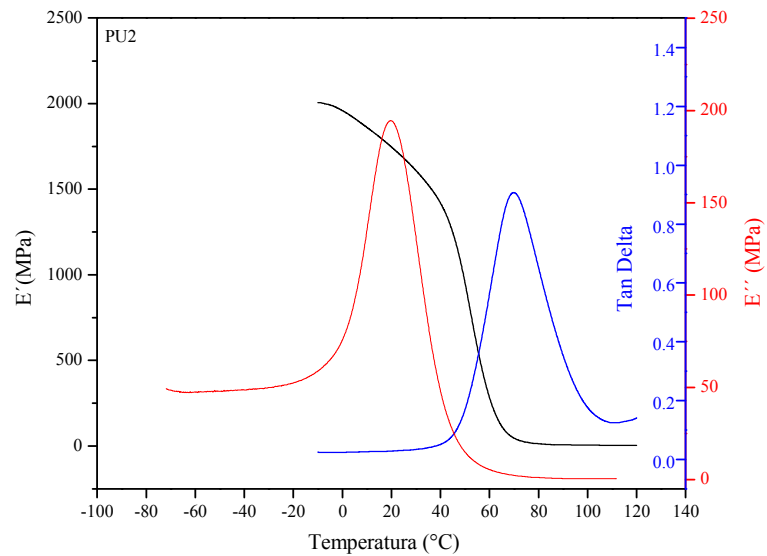


Figura 39: Curvas dos módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tangente Delta da resina PU2.

Figura 40: Curvas dos módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tangente Delta da resina PU3.

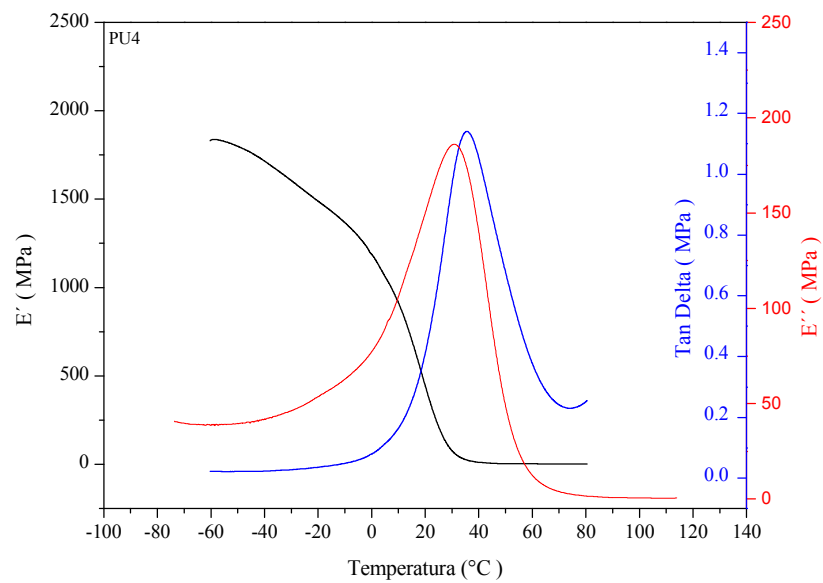


Figura 41: Curvas dos módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tangente Delta da resina PU4.

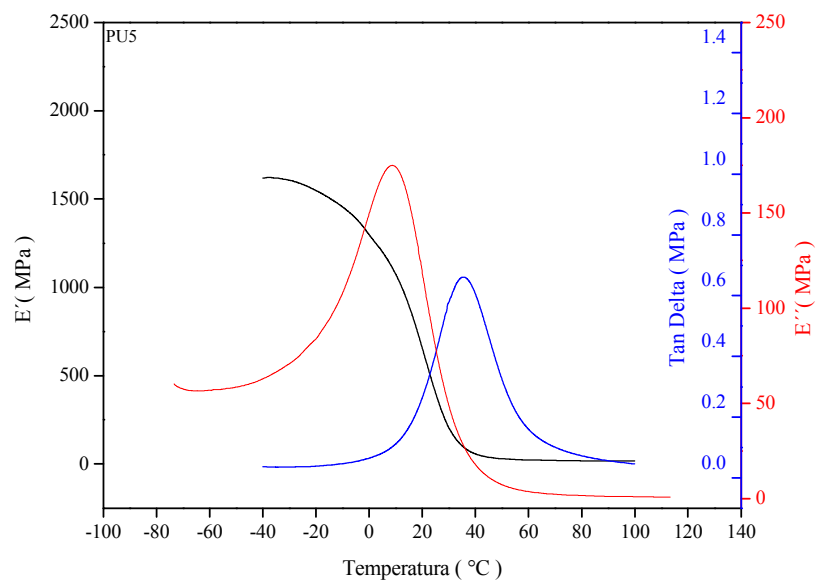


Figura 42: Curvas dos módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tangente Delta da resina PU5.

Considerando-se que, nesse experimento, as placas de poliuretano foram produzidas para serem instaladas submersas no lago da U.H.E.- Ilha Solteira, onde a temperatura média anual é de aproximadamente 20°C, os módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E''), e de elasticidade dinâmica (E^*) foram avaliados nessa temperatura e também o valor da temperatura de transição vítrea calculado pelo pico de Tan Delta, conforme a **Tabela 9**.

Tabela 9- Valores calculados dos módulos de elasticidade a 20°C e os valores da temperatura de transição vítrea pelo pico de Tan Delta.

| Resinas | Temperatura média da água 20°C | | | |
|---------|--------------------------------|-------------|------------|--|
| | E' (MPa) | E'' (MPa) | E* (MPa) | Temperatura de transição vítrea pico de Tan Delta (°C) |
| PU1 | 16,45 | 19,78 | 25,73 | 17,60 |
| PU2 | 1747,00 | 50,03 | 1747,71 | 70,44 |
| PU3 | 3,05 | 1,71 | 3,50 | 5,23 |
| PU4 | 445,80 | 182,80 | 481,82 | 35,61 |
| PU5 | 658,00 | 173,10 | 680,39 | 35,74 |

Conforme os resultados apresentados na **Tabela 9** as resinas PU2, PU5 e PU4 apresentaram maior valores no módulo de armazenamento e temperatura de transição vítrea respectivamente. O aumento desse módulo (E') confere a essas resinas uma maior rigidez, que pode estar relacionada com o processo de reticulação das macromoléculas de poliuretanos, uma vez que os segmentos rígidos têm um papel importante dentro dos domínios cristalinos pela presença de pontes de hidrogênio entre os grupos uretanos e os grupos carboxílicos⁸⁷.

O alto módulo de perda (E''), na temperatura de interesse, das resinas PU4, PU5 e PU2 respectivamente, esta relacionado a dissipação de energia mecânica. Nessa temperatura a PU4 apresenta uma maior capacidade de dissipar energia quando comparadas as demais.

Todavia, o módulo de armazenamento (E') é predominante ao módulo de perda (E'') em todas as resinas, com exceção a PU1, o que implica na contribuição majoritária do comportamento elástico característico de um sólido, onde a tensão aplicada e a deformação resultante são proporcionais, isto é, obedecem a lei de Hook.

De maneira simplificada, o conhecimento da temperatura de transição vítrea dos polímeros é de grande importância para se determinar o tipo de aplicação em que estes podem ser utilizados. Quando ($T < T_g$), a cadeia polimérica não tem mobilidade segmental suficiente

para permitir mudanças conformacionais e o comportamento do polímero é rígido, chamado vítreo, pois se parece com o vidro. Em temperaturas intermediárias ($T_g < T < T_m$), a mobilidade existe, mas apenas na fase amorfa, sendo que a fase cristalina ainda mantém-se rígida. Nessa condição, o comportamento físico do polímero é uma situação intermediária, pois os segmentos de cadeias da fase amorfa são flexíveis, mas estão ancorados pelos demais segmentos pertencentes à fase cristalina. Isto gera uma mobilidade parcial de toda a massa polimérica formando o estado físico borrachoso, pois lembra o comportamento de uma borracha vulcanizada. Quando ($T > T_m$), todas as cadeias são flexíveis, este comportamento dito viscoso é característico dos fluidos que têm suas moléculas livres para se movimentar⁸⁰.

À medida que o grau de cristalinidade de um polímero cresce o módulo elástico, a resistência ao escoamento, dureza, T_g e T_m tendem a aumentar⁸⁰. Assim, quando correlacionados os resultados de difração de raios X com a análise dinâmico-mecânica para todas as resinas estudadas, com exceção PU5 por se tratar de um compósito, observamos que o aumento de cristalinidade PU2(34%), PU4(29%), PU1(28%) e PU3(25%) provocaram o aumento do módulo de elasticidade e da temperatura de transição vítrea.

4.1.5 Ensaios Mecânicos de Tração e Compressão

O comportamento mecânico das resinas de poliuretano pode ser visualizado pelas curvas tensão-deformação. As **Figuras 43 a 47** ilustram o comportamento mecânico de cinco formulações diferentes de resinas quando submetidas ao ensaio de tração. Duas resinas apresentaram-se com comportamento frágil (PU1 e PU3), uma com comportamento dúctil (PU2) e outras duas típicas de um material elastomérico (PU4 e PU5).

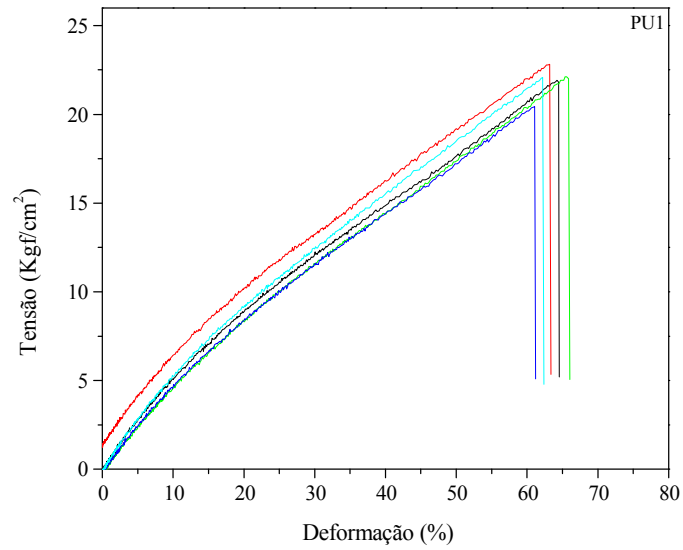


Figura 43: Curvas de tensão-deformação, por tração da resina PU1, referente a cinco medições.

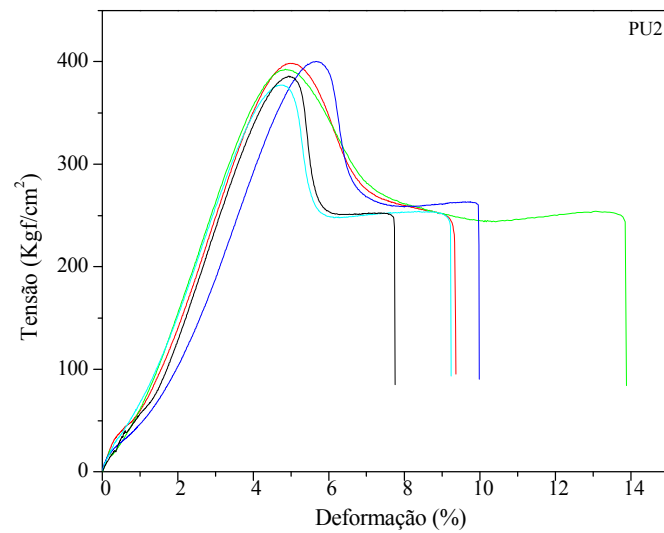


Figura 44: Curvas de tensão-deformação, por tração da resina PU2, referente a cinco medições.

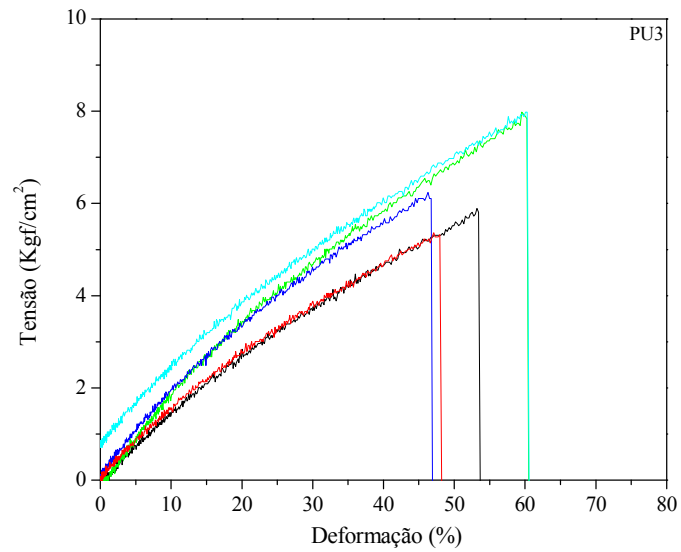


Figura 45: Curvas de tensão-deformação, por tração da resina PU3, referente a cinco medições.

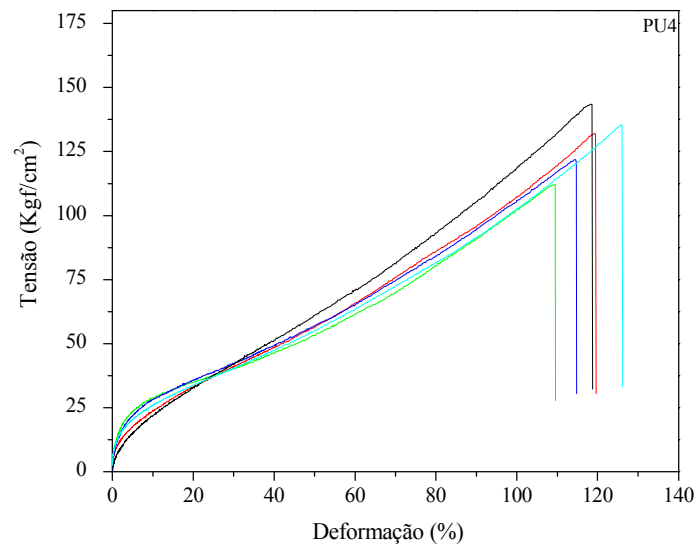


Figura 46: Curvas de tensão-deformação, por tração da resina PU4, referente a cinco medições.

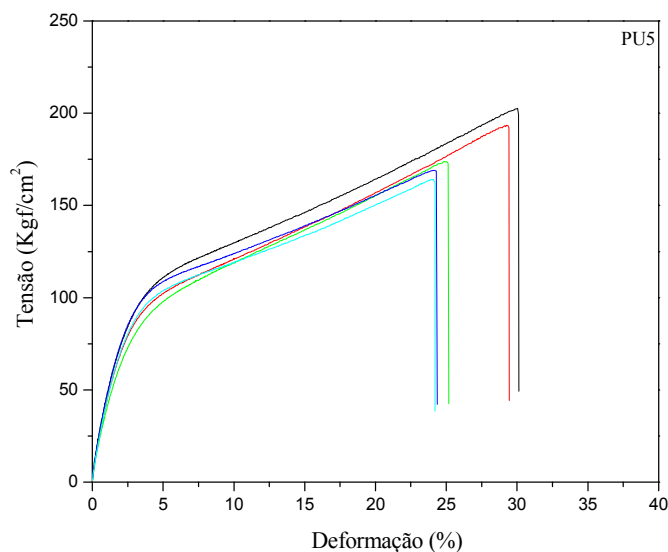


Figura 47: Curvas de tensão-deformação, por tração da resina PU5, referente a cinco medições.

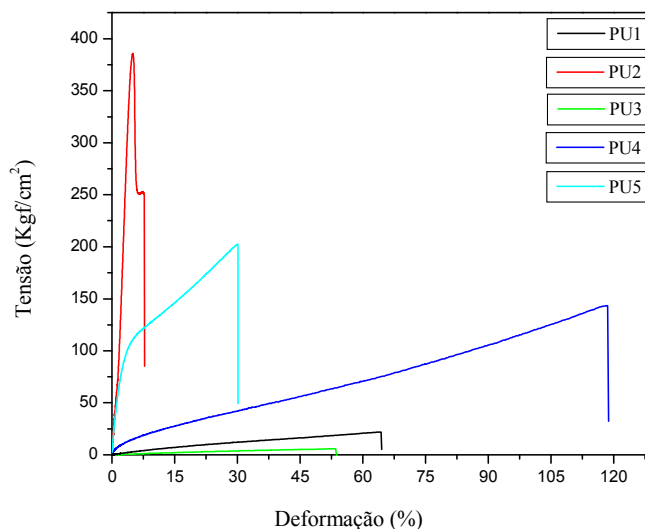
O comportamento frágil das resinas PU1 e PU3 são caracterizados pela ruptura do material antes de atingir a deformação plástica. Essas resinas apresentam somente a região elástica podendo retornar ao tamanho original, quando a carga é retirada, antes de atingir o ponto de ruptura.

A curva tensão-deformação da resina PU2 sob o ensaio de tração caracteriza o seu comportamento dúctil apresentando um aumento de tensão até o ponto de escoamento, a partir daí a deformação fica localizada na seção mais estreita do corpo de prova, formando um “pescoço” seguindo uma deformação plástica antes de ocorrer à ruptura do material. Já as curvas tensão-deformação das resinas PU4 e PU5 sob o ensaio de tração são típicas de um material elastomérico, sem a formação de “pescoço” retornando ao tamanho original, se retirada a carga, antes de atingir o ponto de ruptura.

A avaliação das propriedades mecânicas das resinas de poliuretano foi feita partir do perfil das curvas de tensão-deformação. A **Tabela 10** e **Figura 48** resumizam a tensão de pico obtida através das cinco curvas de resinas estudadas sob ensaio de tração.

Tabela 10- Resistência à tração das resinas de poliuretano.

| Repetições | Tensão de Pico (Kgf/cm ²) | | | | |
|--------------|---------------------------------------|------------|----------|------------|------------|
| | Amostras | | | | |
| | PU1 | PU2 | PU3 | PU4 | PU5 |
| 1 | 22 | 262 | 8 | 143 | 203 |
| 2 | 22 | 262 | 8 | 135 | 193 |
| 3 | 22 | 251 | 5 | 132 | 173 |
| 4 | 20 | 251 | 6 | 122 | 171 |
| 5 | 22 | 251 | 5 | 112 | 164 |
| Média | 22 | 255 | 6 | 129 | 181 |

**Figura 48:** Curvas de tensão-deformação, por tração, das cinco amostras de poliuretano.

As curvas de tensão-deformação apresentam aspectos característicos para cada tipo de ensaio, ou seja, um polímero pode apresentar curvas diferentes quando testado em tração e em compressão.

As demais resinas (PU1, PU2 e PU5) apresentaram o mesmo comportamento, tanto na tração quanto na compressão.

Assim, a resina PU3, que sob tração, apresenta uma curva característica de comportamento frágil, em compressão mostra uma curva típica de comportamento dúctil. A resina PU4 também apresentou comportamento diferente em cada teste, sob tração

comportou-se como elastomérico e sob compressão teve um comportamento frágil. Esta diferença de comportamento resulta do fato de que o ensaio de compressão proporciona a redução de tamanho dos defeitos (falhas, microtrincas) do processamento enquanto o ensaio de tração acentua estas falhas aumentando as microtrincas.

As **Figuras 49 a 53** ilustram o comportamento tensão-deformação para as resinas de poliuretano ensaiadas em compressão.

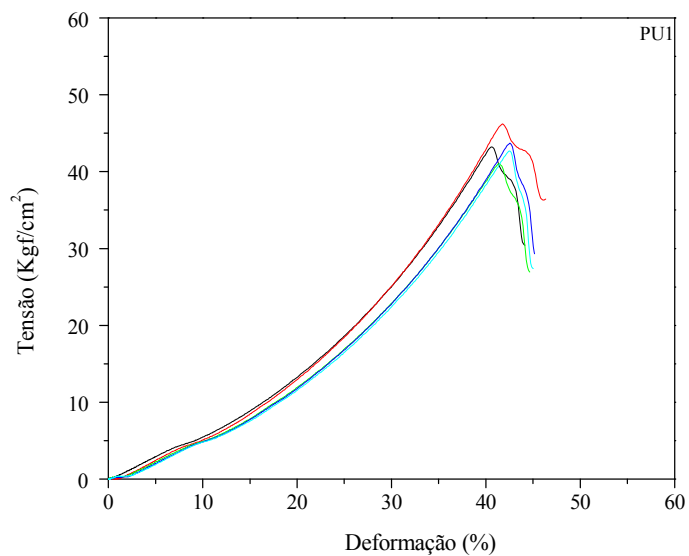


Figura 49: Curvas de tensão-deformação, por compressão da resina PU1, referente a cinco medições.

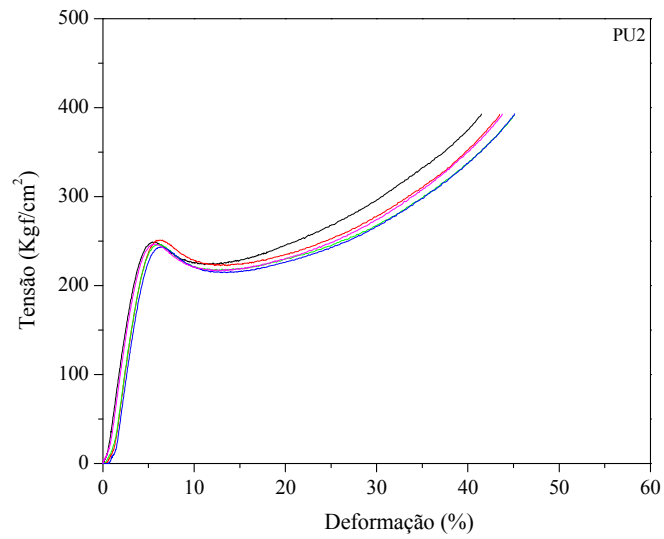


Figura 50: Curvas de tensão-deformação, por compressão da resina PU2, referente a cinco medições.

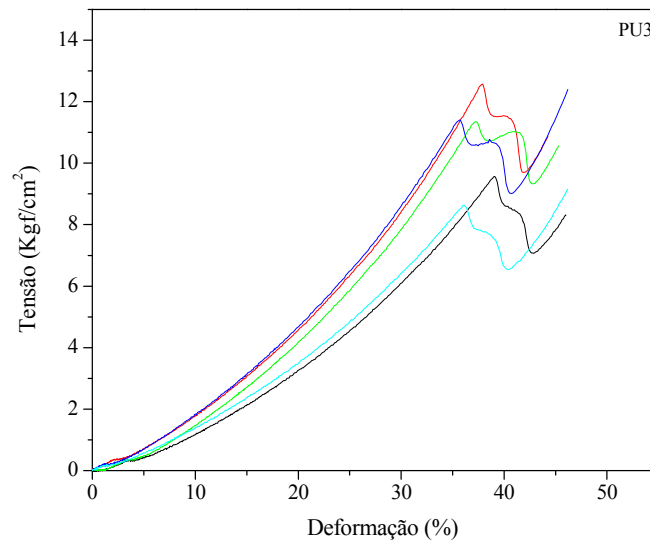


Figura 51: Curvas de tensão-deformação, por compressão da resina PU3, referente a cinco medições.

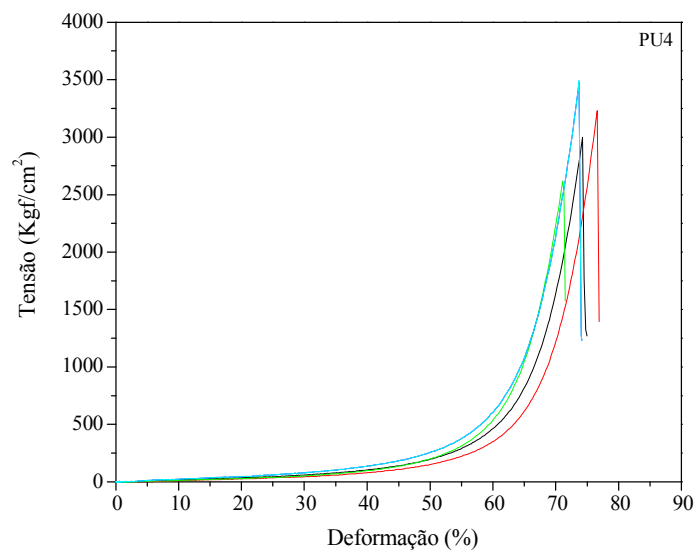


Figura 52: Curvas de tensão-deformação, por compressão da resina PU4, referente a cinco medições.

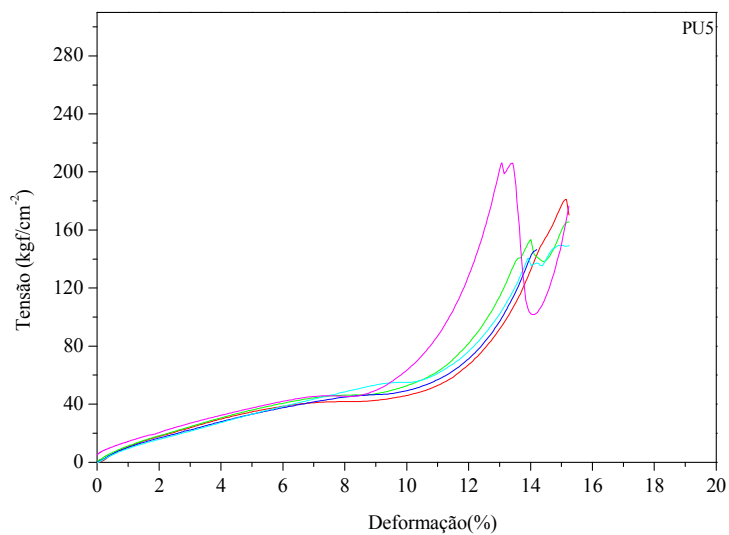
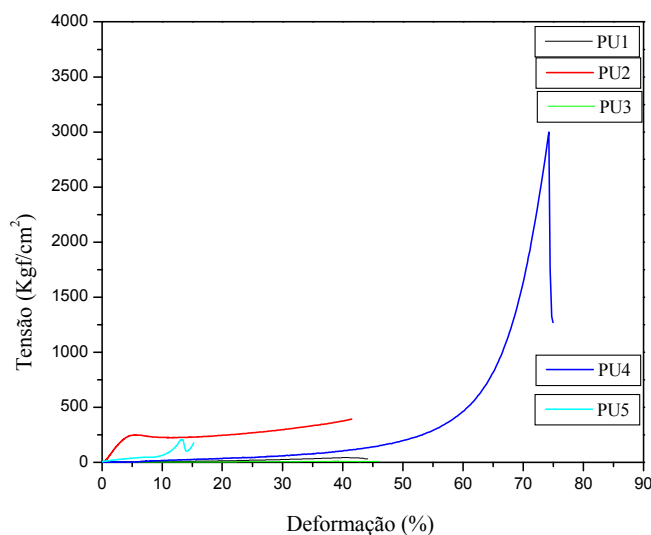


Figura 53: Curvas de tensão-deformação, por compressão da resina PU5, referente a cinco medições.

A **Tabela 11** e **Figura 54** resumam os valores obtidos de tensão de pico para o ensaio de compressão das cinco resinas de poliuretano.

Tabela 11 – Resistência à compressão das resinas de poliuretano.

| Repetições | Tensão de Pico (Kgf/cm ²) | | | | |
|--------------|---------------------------------------|------------|-----------|-------------|------------|
| | Amostras | | | | |
| | PU1 | PU2 | PU3 | PU4 | PU5 |
| 1 | 43 | 249 | 12 | 3002 | 206 |
| 2 | 46 | 249 | 11 | 3073 | 141 |
| 3 | 41 | 246 | 11 | 2692 | 145 |
| 4 | 44 | 242 | 9 | 3458 | 155 |
| 5 | 43 | 245 | 8 | 3512 | 181 |
| Média | 43 | 246 | 10 | 3147 | 166 |

**Figura 54:** Curvas de tensão-deformação, por compressão, das cinco amostras de poliuretano.

Em resumo, a maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos é dependente do percentual de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. À medida que o percentual de cristalinidade de um polímero cresce, o módulo elástico, resistência ao escoamento e a dureza também aumentam⁸⁰.

Todavia, as resinas PU2, PU4, PU1 e PU3 apresentam o maior percentual de cristalinidade e maior resistência ao escoamento, respectivamente, quando submetidas ao ensaio mecânico de tração. Para o ensaio de compressão as resinas PU4, PU2, PU1 e PU3

mostraram maior resistência ao escoamento respectivamente, lembrando que os polímeros podem comporta-se de forma distinta entre um ensaio e outro.

4.1.6 Medidas do Ângulo de contato

Os resultados das medidas dos ângulos de contato nos substratos de poliuretano, alumínio, aço inoxidável e PVC estão ilustrados nas **Figuras 56 e 57**. Nota-se uma variação nos valores dos ângulos de contato dos poliuretanos e dos materiais comerciais para os líquidos padrões utilizados. Os maiores e menores valores de ângulos foram obtidos para a água e dimetil-sulfoxido, respectivamente, independente das resinas de poliuretano e materiais comerciais utilizados como substratos.

O valor do ângulo de contato de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e da tensão superficial do líquido. Substâncias com elevado valor de tensão superficial como a água 72 mJm^{-2} , tendem a contraírem-se na forma de gotas esféricas, mais do que substâncias com tensão superficial baixa (dimetil-sulfoxido) em materiais de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros.

Segundo o *princípio da menor energia*, onde naturalmente o equilíbrio busca a energia mínima, é compreensível a tendência para a forma esférica, uma vez ser a geometria com menor razão área de superfície/volume.

Para auxiliar a compreensão dos resultados, recordemos que, pelo conceito de ângulo de contato:

- quando $\theta > 90^\circ$ (**Figura 55 a**) não ocorre o espalhamento do líquido na superfície do sólido, ou seja, baixo molhamento do sólido pelo líquido;
- quando $\theta < 90^\circ$ (**Figura 55 b**); o líquido tende a se espalhar sobre o sólido, ou seja, alto molhamento;

- quando $\theta \approx 0^\circ$ (**Figura 55 c**) o líquido se espalha plenamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total⁸⁸.

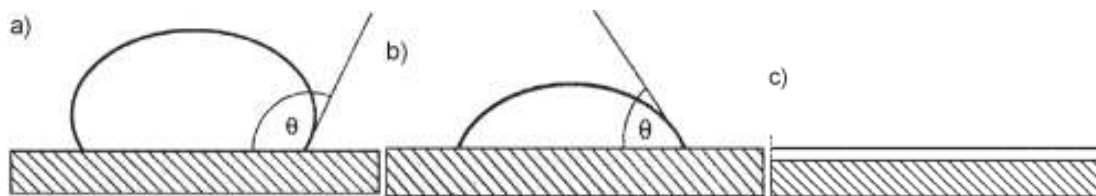


Figura 55: Representação do ângulo de contato **a)** maior do que 90° , **b)** menor do que 90° e **c)** espalhamento total⁹⁰.

Entre as resinas de poliuretano (PU2, PU3 e PU4) os maiores ângulos de contato foram formados com água, etilenoglicol, formamida e dimetil-sulfoxido, respectivamente. Sendo esta seqüência de líquidos padrões os de menor grau de molhabilidade e interação com este tipo de substrato. No entanto, para as resinas PU1 e PU5 a ordem de líquidos na formação de maiores ângulos foi água, formamida, etilenoglicol e dimetil-sulfoxido (**Figura 56**).

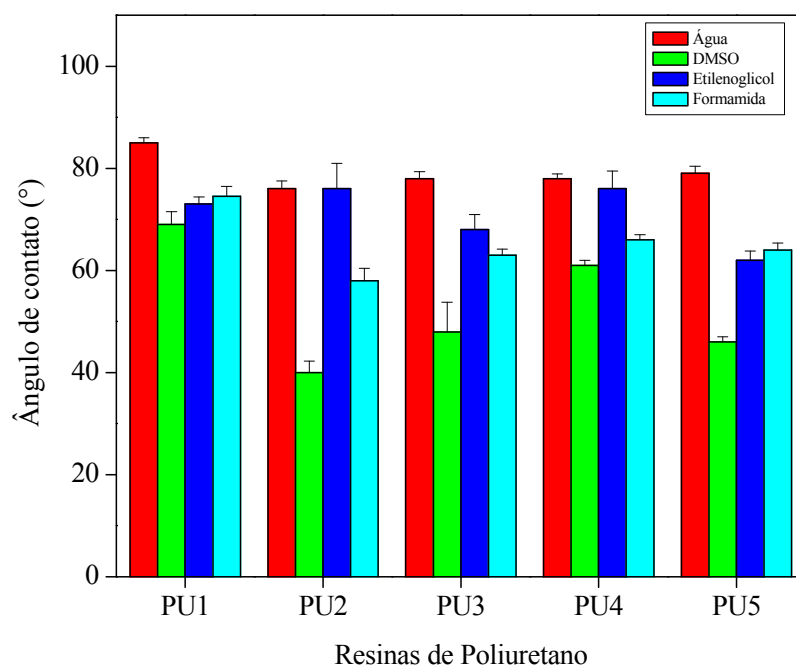


Figura 56: Ângulos de contato dos líquidos padrões, no equilíbrio, nos substratos de poliuretano.

O comportamento de espalhamento dos líquidos sobre as superfícies dos materiais comerciais estão mostrados na **Figura 57**. Os maiores ângulos de contato para todos os materiais comerciais utilizados foram obtidos com a água, formamida, etilenoglicol, dimetil-sulfoxido, respectivamente. Sendo o dimetil-sulfoxido a substância de maior molhabilidade para esses tipos de materiais, devido às fortes interações intermoleculares entre a fase líquida e sólida justificada pelas forças de Van der Waals

Os poliuretanos estudados como a maioria dos polímeros sintéticos, não são solúveis em água. Neles, a matriz polimérica hidrofóbica, possui vários grupos funcionais polares tais como: uretano, amida, éster, uréia e hidroxila, os quais justificam a baixa molhabilidade apresentada pelas resinas para líquidos com polaridade elevada como a água⁹¹.

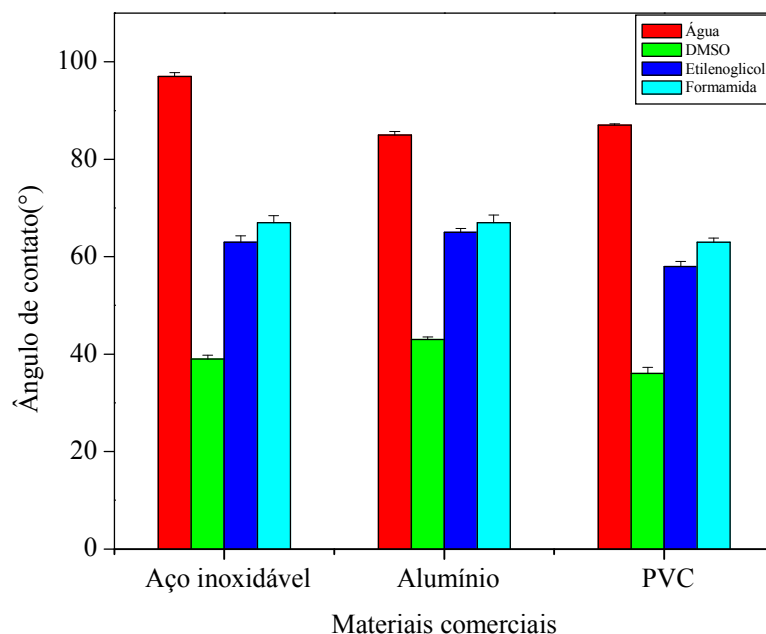


Figura 57: Ângulos de contato dos líquidos padrões, no equilíbrio, nos substratos de materiais comerciais.

4.1.7 Medidas de Rugosidade

A área de superfície e a área lateral das resinas de poliuretano e dos materiais comerciais utilizados com substrato foram calculadas e estão ilustradas nas **Figuras 58 a 65**.

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que tanto as resinas de poliuretano quanto os materiais comerciais comportam-se como superfícies planas, visto que os valores obtidos para o índice da área de superfície são próximos de um. Dessa forma, os valores de ângulos de contato obtidos em todos os substratos estudados foram corrigidos pelo fator de rugosidade da superfície como descrito no item 3.2.7 contido do procedimento experimental, possibilitando o cálculo dos ângulos de contato na condição de equilíbrio.

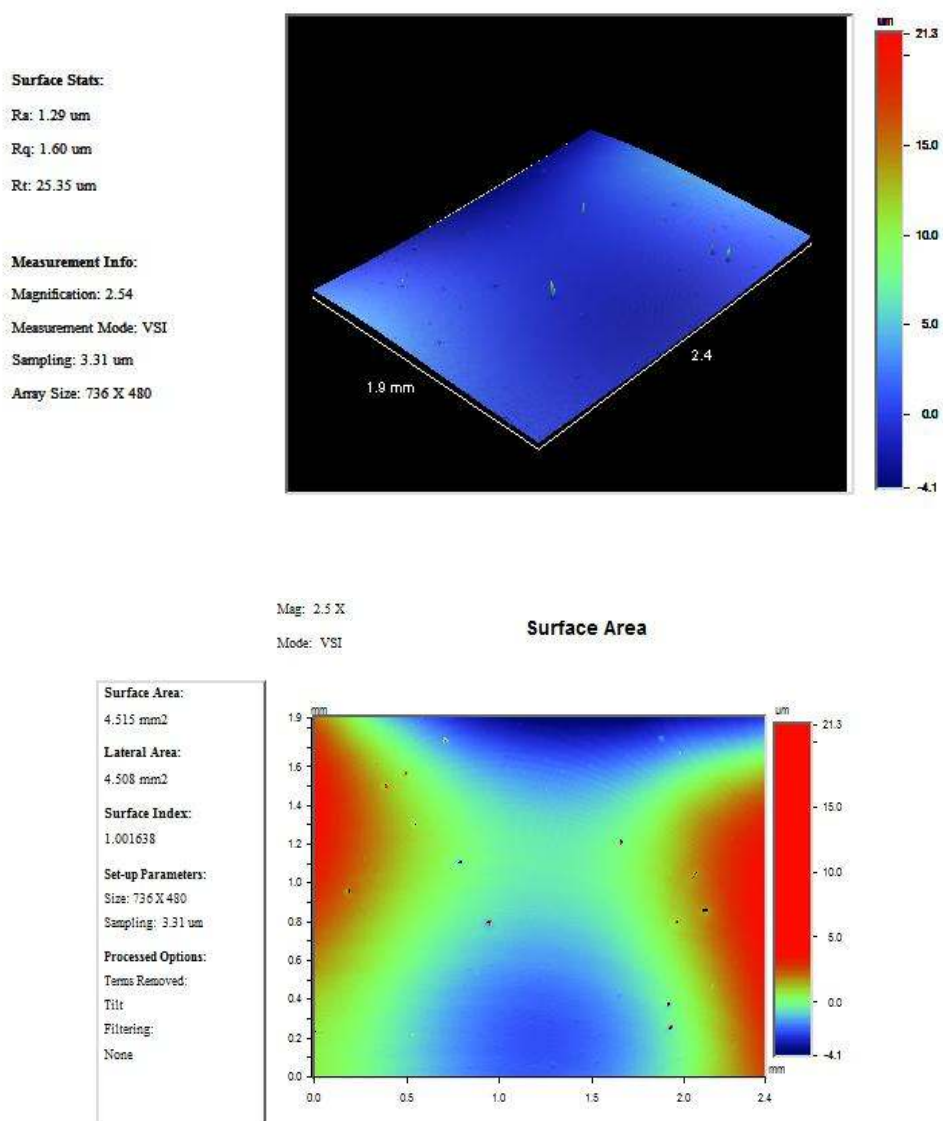


Figura 58: Imagens obtidas por interferometria da resina PU1.

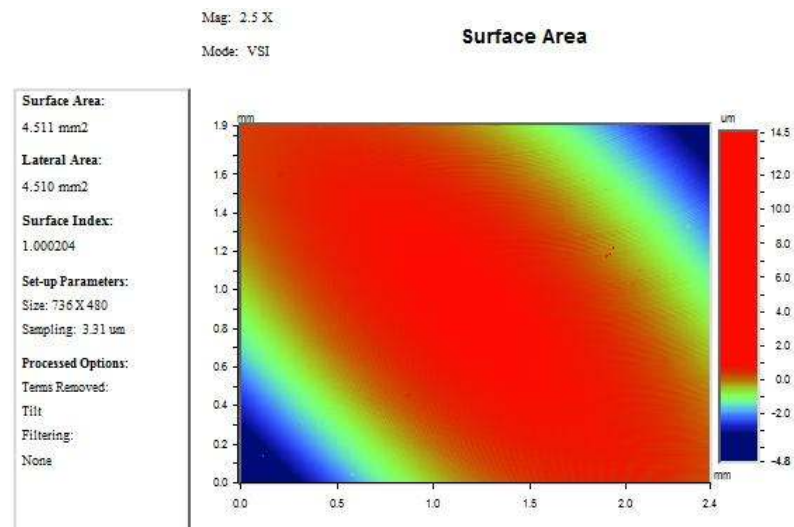
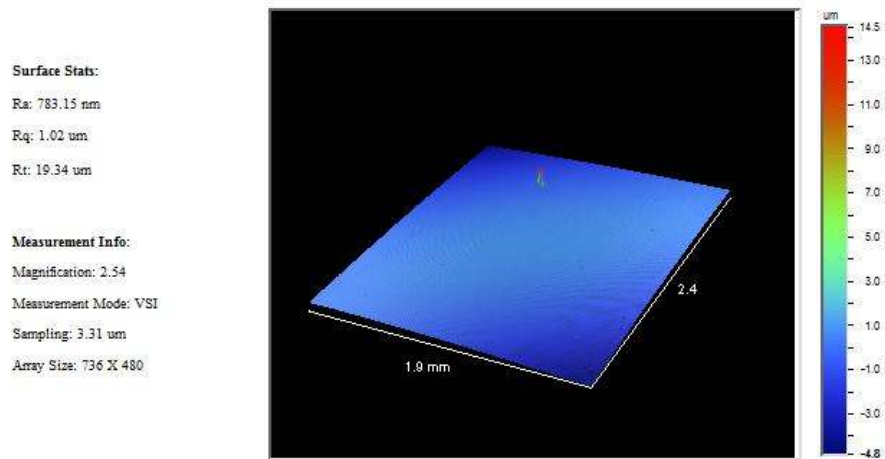


Figura 59: Imagens obtidas por interferometria da resina PU2.

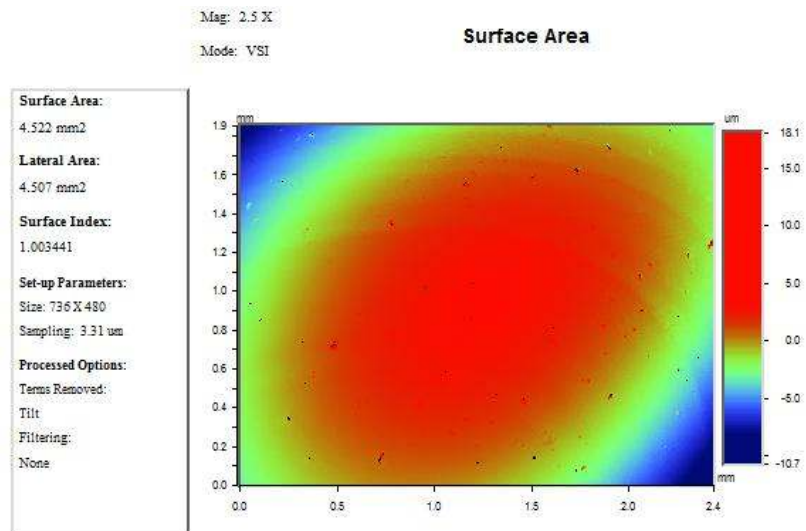
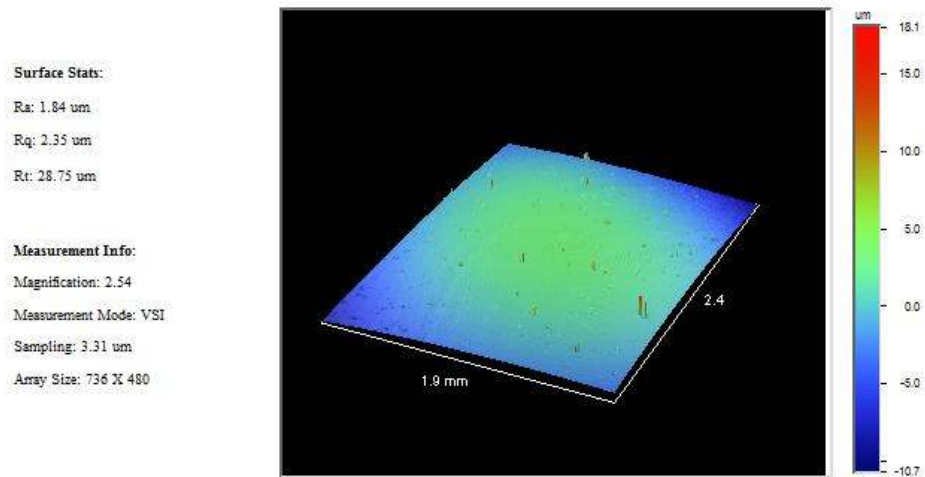


Figura 60: Imagens obtidas por interferometria da resina PU3.

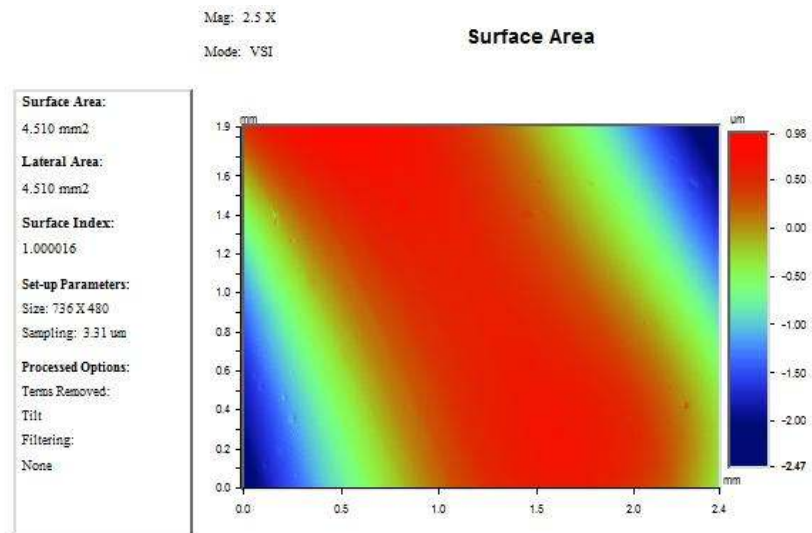
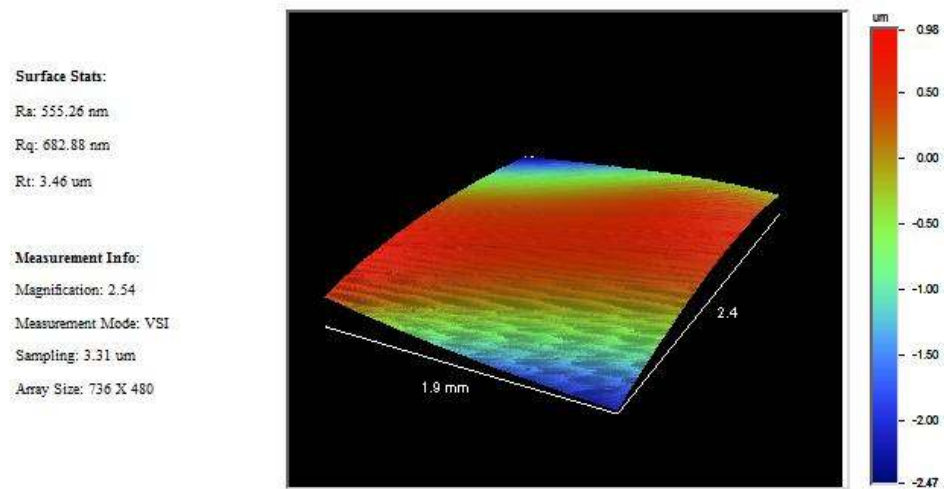


Figura 61: Imagens obtidas por interferometria da resina PU4.

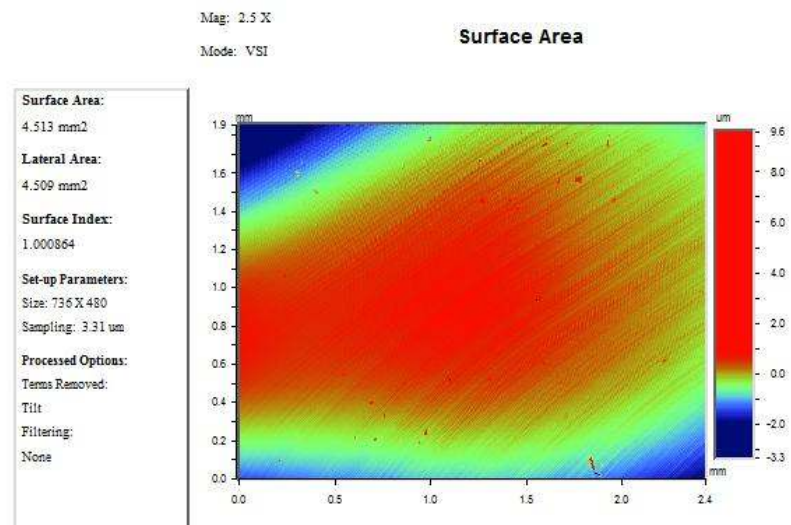
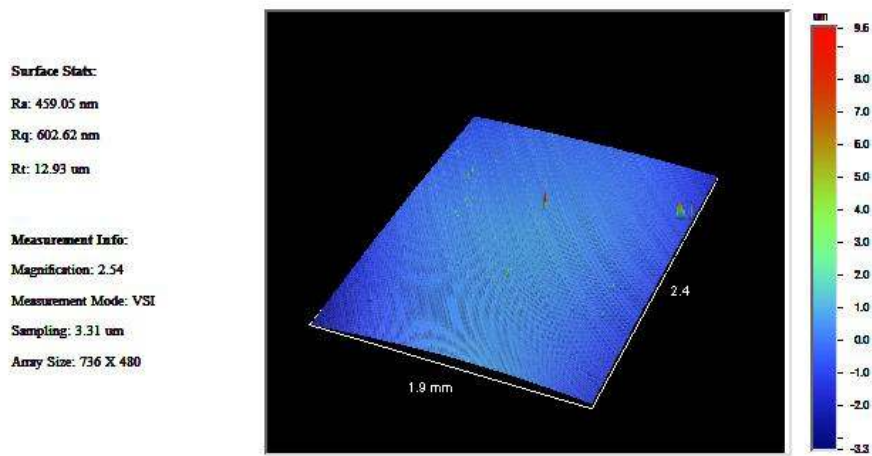


Figura 62: Imagens obtidas por interferometria da resina PU5.

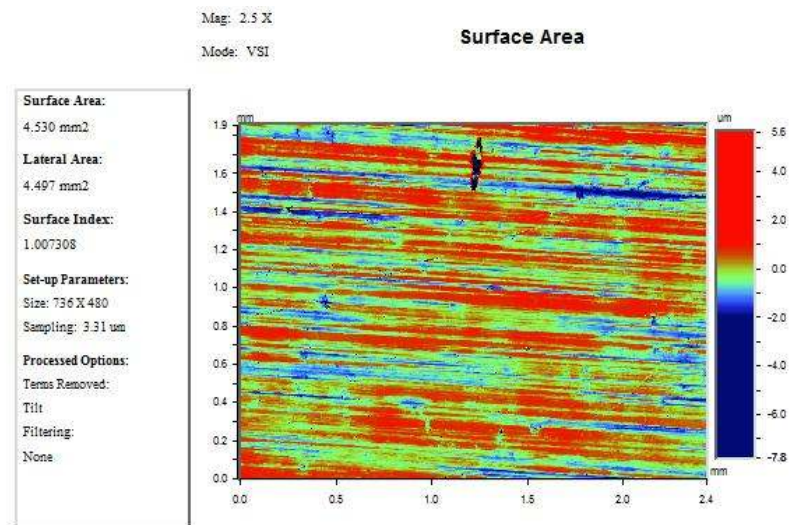
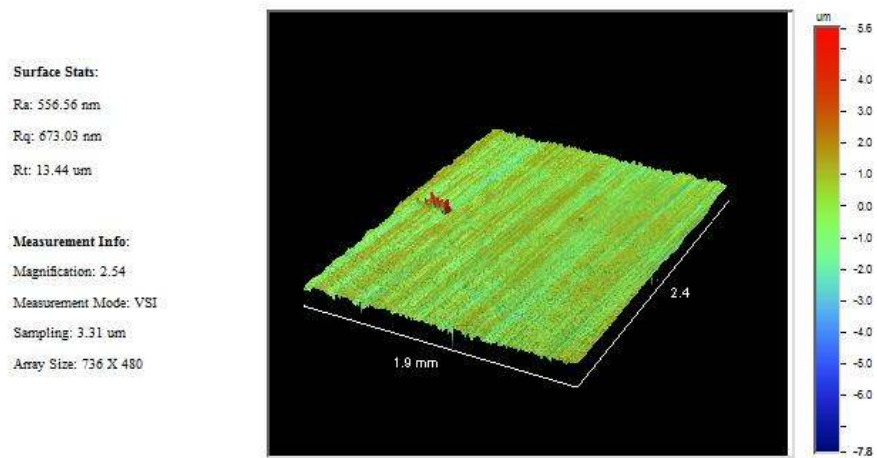


Figura 63: Imagens obtidas por interferometria do Alumínio.

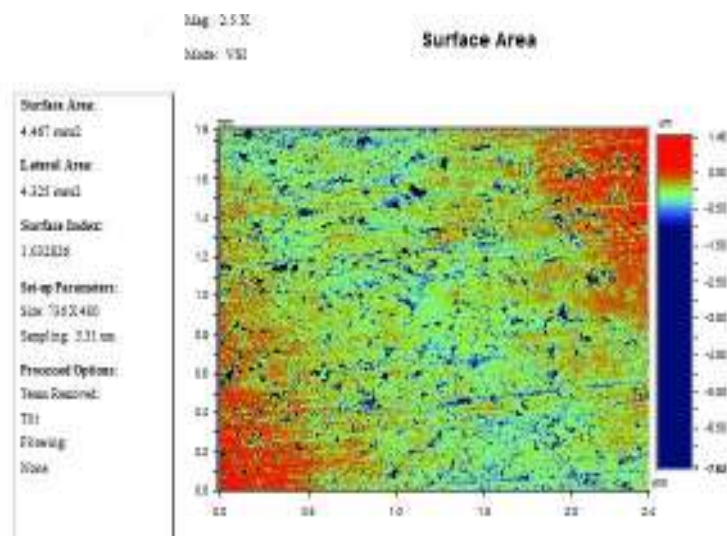
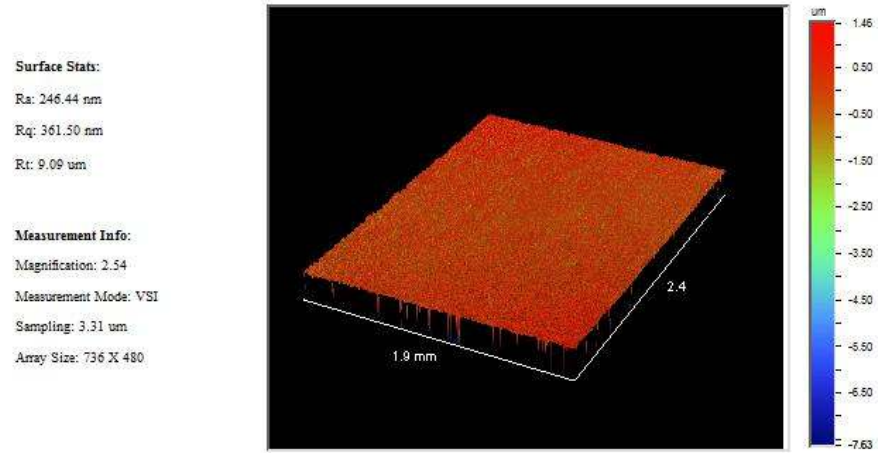


Figura 64: Imagens obtidas por interferometria do aço inoxidável.

Surface Stats:

Ra: 660.55 nm

Rq: 907.94 nm

Rt: 8.75 um

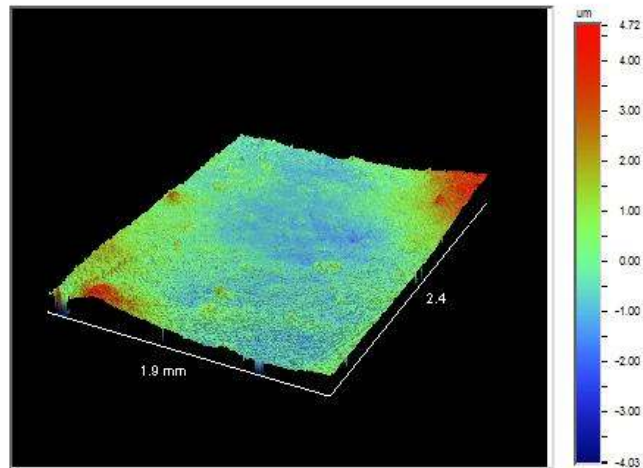
Measurement Info:

Magnification: 2.54

Measurement Mode: VSI

Sampling: 3.31 um

Array Size: 736 X 480



Mag: 2.5 X

Mode: VSI

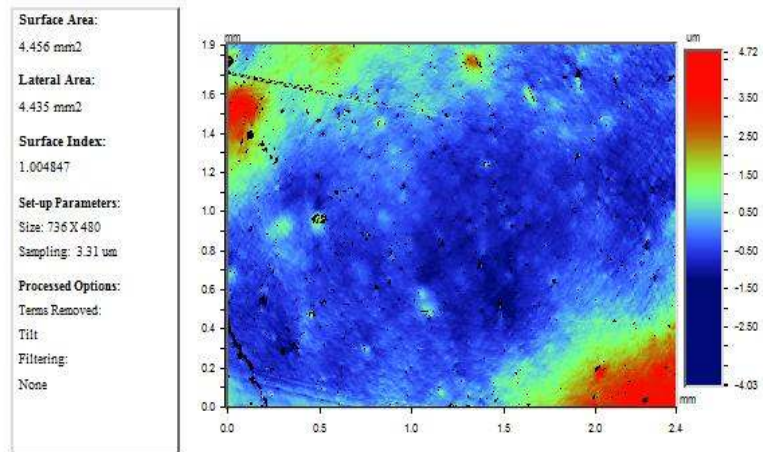
Surface Area

Figura 65: Imagens obtidas por interferometria do PVC.

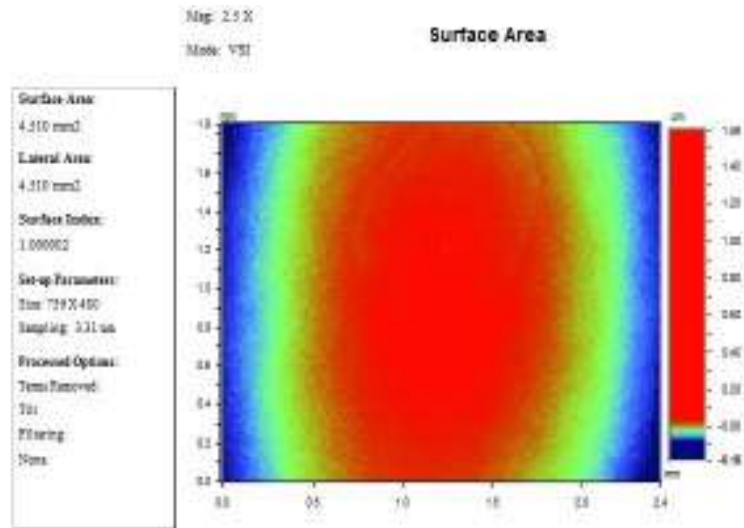
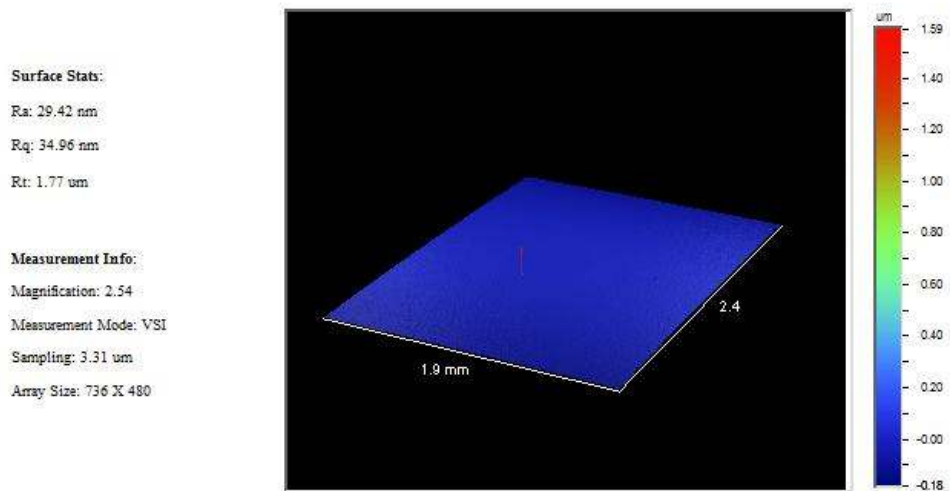


Figura 66: Imagens obtidas por interferometria do silício utilizado como padrão na obtenção do fator de rugosidade.

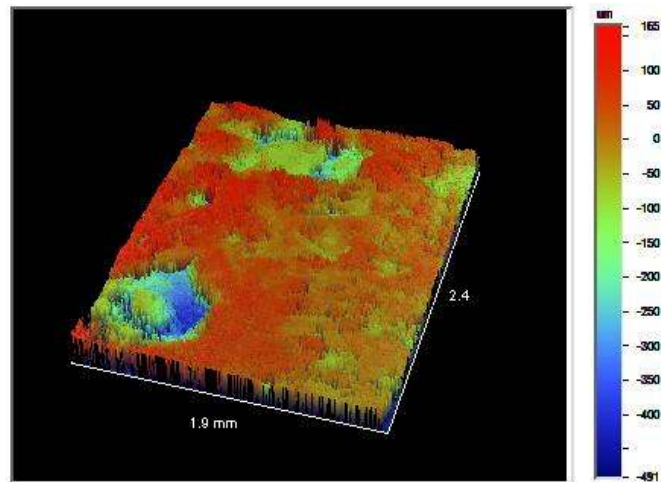
Surface Stats:Ra: 54.93 μm Rq: 80.20 μm Rt: 655.47 μm **Measurement Info:**

Magnification: 2.54

Measurement Mode: VSI

Sampling: 3.31 μm

Array Size: 736 X 480



Mag: 2.5 X

Mode: VSI

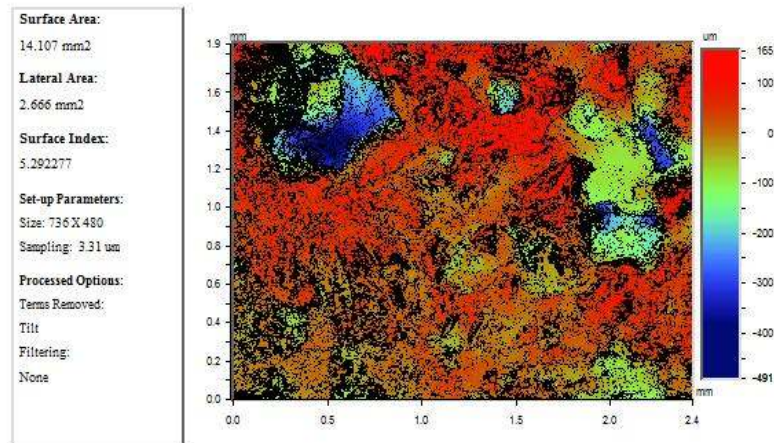
Surface Area

Figura 67: Imagens obtidas por interferometria do concreto utilizados com padrão na obtenção do fator de rugosidade.

Nas **Tabelas 12 e 13** estão sumarizados os resultados de rugosidade para as resinas e para os materiais comerciais, respectivamente.

Tabela 12 - Rugosidade das resinas de poliuretano.

| Resinas de poliuretano | | | | | |
|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Rugosidade (µm) | PU1 | PU2 | PU3 | PU4 | PU5 |
| Ra | 1,29 | 0,78 | 1,84 | 0,55 | 0,46 |
| Rq | 1,60 | 1,02 | 2,35 | 0,682 | 0,602 |
| RT | 25,35 | 19,34 | 28,75 | 3,46 | 12,93 |
| Índice de superfície | 1,0016 | 1,0002 | 1,0034 | 1,0000 | 1,0008 |

Tabela 13 - Rugosidade dos materiais comerciais.

| Rugosidade (µm) | Al | Aço | PVC | Si (Padrão) | Concreto (Padrão) |
|-----------------------------|-----------|------------|------------|--------------------|--------------------------|
| Ra | 0,56 | 0,25 | 0,66 | 0,03 | 54,93 |
| Rq | 0,67 | 0,36 | 0,91 | 0,03 | 80,20 |
| RT | 13,44 | 9,09 | 8,75 | 0,02 | 655,47 |
| Índice de superfície | 1,0073 | 1,0328 | 1,0048 | 1,0000 | 5,2922 |

A rugosidade quadrática média (Rq) é o parâmetro de rugosidade utilizado para distinguir diferentes tipos de superfícies, uma vez que no cálculo os valores das alturas são elevados ao quadrado, tornando sua estatística mais sensível para picos e vales do que a estatística usada no cálculo da rugosidade média (Ra). Portanto, a rugosidade das resinas de poliuretano e dos materiais comerciais foi avaliada em termo desse parâmetro.

Entre os substratos de poliuretano utilizados observamos que as rugosidades das superfícies seguem a seguinte ordem $R_{PU3} > R_{PU1} > R_{PU2} > R_{PU4} > R_{PU5}$.

Contudo, para os materiais comerciais as rugosidades encontradas para as diversas superfícies seguem a seguinte ordem: $R_{concreto} > R_{PVC} > R_{Al} > R_{Aço\ inoxidável} > R_{Si}$, respectivamente.

4.1.8 Energia Livre de Superfície

Os ângulos de contato foram utilizados para calcular os componentes dispersivos (γ_S^d) e polares (γ_S^p) da energia livre de superfícies das resinas de poliuretano e dos materiais comerciais (alumínio, aço inoxidável e PVC). Somando estes componentes dispersivos aos polares, encontra-se a energia livre de superfície total (γ_{LV}^T) de cada material utilizado como substrato, cujos valores estão listados nas **Tabelas 14 e 15**.

Tabela 14– Energia livre de superfície e seus componentes para as resinas de poliuretano em (mJm^{-2}).

| Resinas | γ_S^d | γ_S^p | γ_{LV}^T |
|---------|--------------|--------------|-----------------|
| PU1 | 10,37 | 11,84 | 22,21 |
| PU2 | 8,38 | 22,56 | 30,90 |
| PU3 | 14,14 | 14,52 | 28,66 |
| PU4 | 7,29 | 19,70 | 26,99 |
| PU5 | 18,64 | 10,98 | 29,61 |

Tabela 15- Energia livre de superfície e seus componentes para os materiais comerciais em (mJm^{-2}).

| Materiais | γ_S^d | γ_S^p | γ_{LV}^T |
|----------------|--------------|--------------|-----------------|
| Aço inoxidável | 23,33 | 4,84 | 28,17 |
| Alumínio | 22,12 | 6,99 | 29,11 |
| PVC | 28,45 | 5,00 | 33,45 |

As interações que ocorrem entre uma cadeia polimérica e a outra ou entre seus segmentos são responsáveis pelo aparecimento das propriedades características dos polímeros, e é o tipo de interação intermolecular, o que difere um polímero do outro. A intensidade das interações intermoleculares pode ser aumentada para cada tipo de polímero, isto é feito aumentando-se o grau de polimerização, ordenamento das cadeias, orientação e cristalinidade⁶⁴.

Contudo, conforme os resultados apresentados na **Tabela 14** a energia livre de superfície total e o componente polar foram maiores para a resina de poliuretano PU2. As resinas PU4, PU3 e PU1 também apresentaram uma predominância de grupos polares, a qual está relacionada às interações do tipo dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, dada pela maior concentração de ligações uretânicas nas cadeias, observada na razão NCO/OH e no grau de cristalinidade.

Dos materiais comerciais utilizados (**Tabela 15**) foi possível observar uma maior influência do componente dispersivo, o que confere a esses materiais um caráter apolar relacionado às forças de London atuando em suas superfícies.

Assim, de acordo com a teoria de Owens e Wendt (1969)⁷¹ foi possível determinar a energia livre de superfície dos materiais utilizados como substratos, na incrustação do mexilhão dourado, bem como determinar os componentes de dispersão e polaridade, cuja predominância sugere a identificação do caráter polar ou apolar desses materiais.

4.2 Prognósticos da Aderência do Mexilhão Dourado

4.3.1 Tensão Superficial Crítica

A partir do conceito da tensão superficial crítica de polímeros, introduzido por Zisman (1964)⁵⁹, foi possível calcular os ângulos de contato que a proteína nativa e sintética do mexilhão dourado formam sobre as superfícies. Este conceito baseia-se em uma aproximação empírica usada para estimar a tensão superficial crítica dos sólidos, definida como a tensão em que o líquido molha completamente a superfície do sólido.

No caso da aderência da proteína do mexilhão dourado sobre uma superfície, é desejável obter um ângulo de contato que seja o maior possível, de modo se assegurar o mínimo espalhamento da proteína sobre a superfície. A **Figura 68 e 69** ilustra os ângulos de contato de ambas as proteínas, nativa e sintética, sobre os substratos de poliuretano, confeccionados pelo (GQATP - IQSC/USP)- Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, bem como dos outros materiais comerciais produzidos industrialmente.

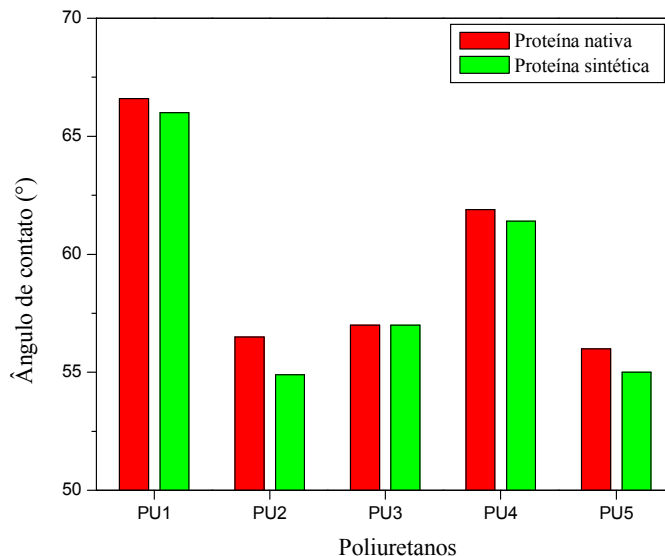


Figura 68: Ângulos de contato da proteína nativa e sintética sobre os substratos de poliuretano.

As resinas PU1 e PU4 foram as que apresentaram os maiores ângulos de contato, 67 e 62°, respectivamente, e conseqüentemente, menor molhabilidade das moléculas de proteínas do mexilhão dourado. Ademais, observa-se também que os ângulos de contato das resinas PU2, PU3 e PU5 não diferem sensivelmente entre si, possuindo em média 57° de ângulo de contato.

No caso, dos substratos de materiais comerciais, **Figura 69**, verifica-se pouca variabilidade nos valores do ângulo de contato, sendo o menor deles o do PVC. Assim, a maior molhabilidade das proteínas está sobre o substrato de PVC.

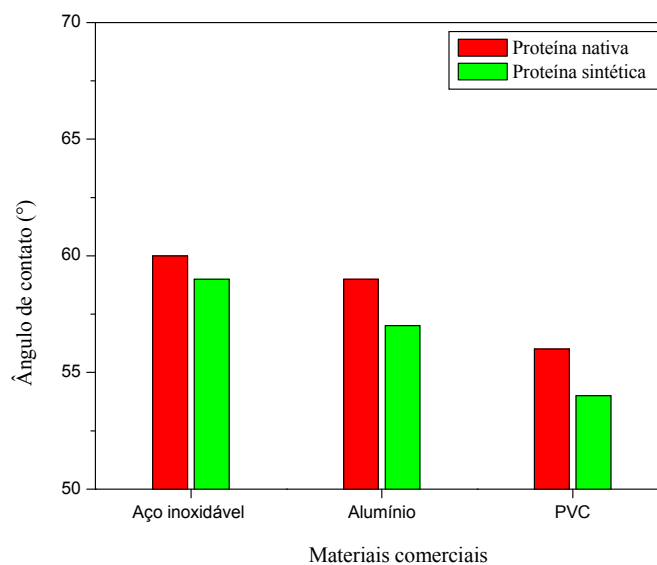


Figura 69: Ângulos de contato da proteína nativa e sintética sobre os substratos de materiais comerciais.

As **Figuras 70 e 71** apresentam curvas de ajuste, visando estabelecer relações entre os ângulos de contato da proteína e a tensão superficial das resinas e dos materiais comerciais. Pelos gráficos evidencia-se que à medida que o ângulo de contato decresce a energia livre de superfície dos substratos aumenta.

Na literatura, são sugeridas, relações entre força de desligamento, *Wadh*, e tensão superficial, indicando que, quanto mais baixa a tensão superficial do substrato, menor a força de desligamento do *L. fortunei*. Assim, pela equação de trabalho de adesão, **equação (7)**, pode

estabelecer uma relação entre o ângulo de contato e a tensão superficial, confirmando a tendência de que o ângulo de contato aumenta quando a tensão diminui.

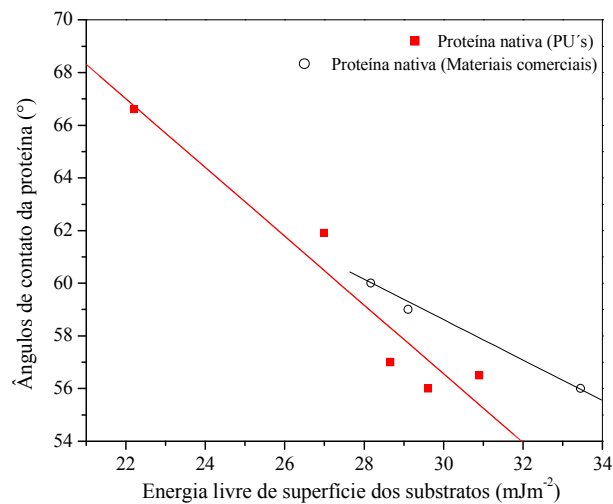


Figura 70: Relação entre ângulos de contato da proteína nativa e energia livre de superfície dos substratos de poliuretano e materiais comerciais.

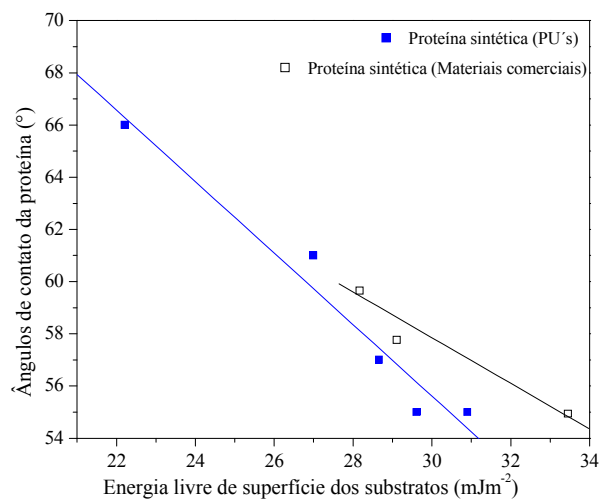


Figura 71: Relação entre ângulos de contato da proteína sintética e energia livre de superfície dos substratos de poliuretano e materiais comerciais.

4.2.1 Trabalho de Adesão

O processo de fixação do mexilhão dourado num substrato é realizado, exclusivamente, por intermédio de estruturas chamadas bissos, que se constituem de duas partes diferentes, as plaquetas adesivas e as teias. Os mexilhões se fixam aos substratos, secretando sobre eles os bissos, os quais são produzidos a partir de glândulas localizadas no pé do organismo. A proteína bissal, está localizada na interface entre o substrato e a plaqueta adesiva, está diretamente envolvida no mecanismo de adesão desse organismo.

O trabalho de adesão, $Wadh$, é um parâmetro que está relacionado com o nível de interação entre as superfícies em contato. Considerando, um caso simples, onde uma interface entre dois materiais é estabelecida por ligações químicas, o trabalho de adesão pode ser interpretado como; o trabalho, por unidade de área, necessário para romper as ligações interfaciais²⁴. Sendo calculado pela seguinte equação:

$$Wadh = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (7)$$

Onde:

γ_{LV} é a tensão superficial da proteína nativa (44,4 3 mJm⁻²) e da proteína sintética (43,3 mJm⁻²) e θ : ângulo de contato entre a proteína e o substrato.

A **Tabela 16** e **17** sumariza para os diferentes tipos de superfícies, os valores de trabalho de adesão e de ângulo de contato para a proteína nativa e sintética.

Tabela 16- Trabalho de adesão e ângulo de contato das proteínas sobre substratos de poliuretano.

| Proteínas | Trabalho de adesão (mJ m ⁻²) e Ângulos de contato (θ°) | | | | | | | | | |
|-----------|--|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| | PU1 | | PU2 | | PU3 | | PU4 | | PU5 | |
| | <i>Wadh</i> | θ° | <i>Wadh</i> | θ° | <i>Wadh</i> | θ° | <i>Wadh</i> | θ° | <i>Wadh</i> | θ° |
| Nativa | 62,0 | 67,0 | 69,0 | 56,0 | 68,0 | 57,0 | 65,0 | 62,0 | 69,0 | 56,0 |
| Sintética | 61,0 | 66,0 | 68,0 | 55,0 | 68,0 | 57,0 | 64,0 | 61,0 | 68,0 | 55,0 |

Tabela 17- Ângulos de contato e trabalho de adesão das proteínas sob substratos de materiais comerciais.

| Proteínas | Trabalho de adesão (mJ m^{-2}) e Ângulos de contato (θ°) | | | | | |
|-----------|---|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| | Aço inoxidável | | Alumínio | | PVC | |
| | <i>Wadh</i> | θ° | <i>Wadh</i> | θ° | <i>Wadh</i> | θ° |
| Nativa | 66,6 | 60,0 | 67,2 | 59,0 | 69,2 | 56,0 |
| Sintética | 65,6 | 59,0 | 66,9 | 57,0 | 68,7 | 54,0 |

As características da adesão são afetadas por duas propriedades dos polímeros, a energia livre de superfície e a molhabilidade.

A molhabilidade pode ser considerada como um fenômeno cinético e contribui para uma boa difusão, pois é favorecida pelo contato das macromoléculas durante a migração de líquidos da superfície de um polímero para o seu interior.

Além disso, a molhabilidade de um polímero é também necessária, na verdade, essencial para um bom mecanismo de adsorção, levando a formação de interações moleculares como interações de Van der Waals, interações ácido-base, e ligações de hidrogênio⁵⁵

Considerando que um dos objetivos desse trabalho tem foco na elaboração de novos materiais capazes de inibir a incrustação do mexilhão, o desejável é encontrar substratos que apresentem uma baixa molhabilidade à proteína adesiva desse organismo.

Sendo assim a partir, do conceito de trabalho de adesão, foi possível demonstrar que a proteína nativa e sintética, do mexilhão dourado, pode ser removida com mais facilidade de substratos que exibem ângulo de contato elevado, conseqüentemente com energia livre de superfície baixa.

A **Figura 72 e 73** compara o trabalho de adesão e os seus respectivos ângulos de contato das proteínas nativas e sintéticas sobre os substratos de poliuretano e substratos de materiais comerciais, para a proteína nativa e sintética.

Portanto, quando se deseja um material de fácil limpeza, na remoção do mexilhão as resinas PU1 e PU4 são as mais indicadas, pois quanto menor o trabalho de adesão menor é a aderência do mexilhão, ou seja, menor é a força de desligamento do molusco com os substratos.

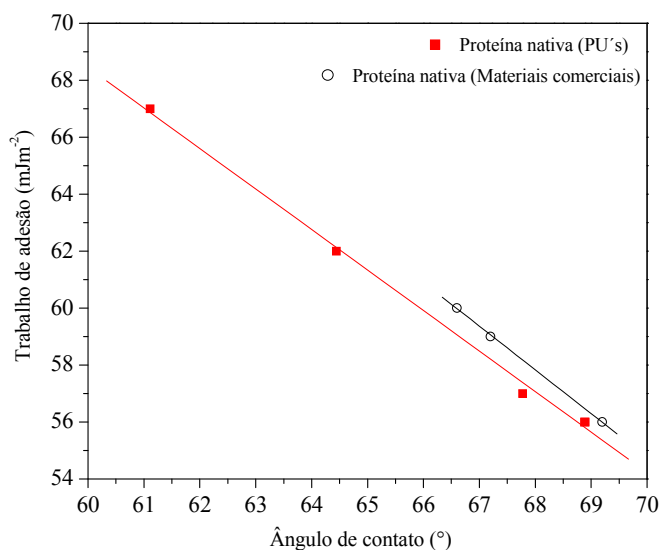


Figura 72: Relação entre o trabalho de adesão e os seus respectivos ângulos de contato da proteína nativa sobre os substratos de poliuretano e materiais comerciais.

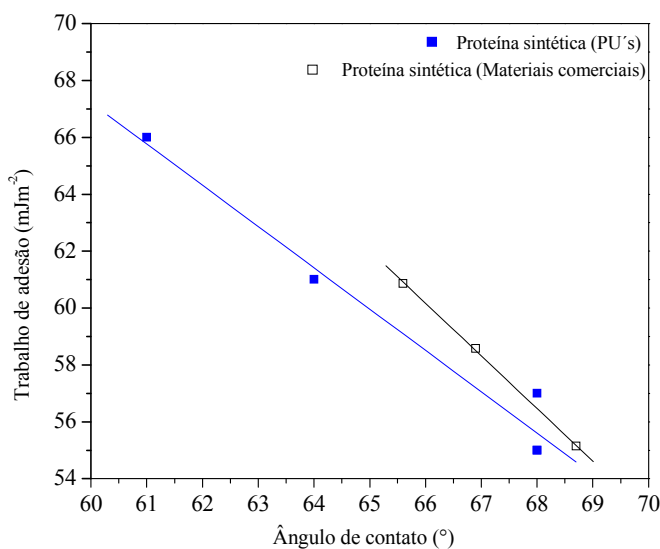


Figura 73: Relação entre o trabalho de adesão e os seus respectivos ângulos de contato da proteína sintética sobre os substratos de poliuretano e materiais comerciais.

4.2.2 Trabalho de Adsorção

A partir dos valores de tensões superficiais das proteínas nativa e sintética do mexilhão dourado, reportado na literatura especializada⁷⁵ foi possível calcular o trabalho de adsorção dessas proteínas nos substratos de poliuretano e materiais comerciais, conforme descrito no item 3.3.4 do procedimento experimental.

Nas **Tabelas 18 e 19** encontram-se sumarizados os resultados obtidos para o trabalho de adsorção de cada proteína em todos os de substratos utilizados.

Tabela 18- Trabalho de adsorção das proteínas do mexilhão dourado em substratos de poliuretano.

| Proteínas | Trabalho de adsorção (mJ m ⁻²) | | | | |
|-----------|--|-------|-------|-------|-------|
| | PU1 | PU2 | PU3 | PU4 | PU5 |
| Nativa | 21,0 | 12,70 | 19,55 | 14,30 | 23,31 |
| Sintética | 22,76 | 13,68 | 21,18 | 15,39 | 25,29 |

Tabela 19- Trabalho de adsorção das proteínas do mexilhão dourado em substratos comerciais.

| Proteínas | Trabalho de adsorção (mJ m ⁻²) | | |
|-----------|--|----------|-------|
| | Aço inoxidável | Alumínio | PVC |
| Nativa | 30,81 | 27,8 | 31,1 |
| Sintética | 33,38 | 30,2 | 33,82 |

O trabalho de adsorção (**Tabela 18**) calculado a partir dos valores de tensão superficial, componente de dispersão e componente polar da proteína nativa e sintética nos substratos de poliuretano apresentaram valores na faixa de 19-25 mJ m^{-2} para as resinas PU1, PU3 e PU5. Enquanto, valores menores do trabalho de adsorção na faixa de 12-15 mJ m^{-2} foram obtidos para os substratos de resinas PU2 e PU4 para ambas as proteínas.

Os dados da **Tabela 18** mostram que o trabalho de adsorção da proteína nativa e sintética apresenta valores maiores para as resinas PU5, PU1 e PU3 em relação às demais, isto significa a maior adesão das moléculas de proteína em meio aquático uma vez que o este leva em consideração a tensão superficial da água.

A **Tabela 19** mostra que o trabalho de adsorção da proteína sintética possui valores decrescentes nos substratos de PVC, aço inoxidável e alumínio, respectivamente do mesmo modo, porém superior ao da proteína nativa. Isso sugere que a proteína sintética forma uma interação, sólido-líquido, mais estável com estes substratos.

Assim, comparativamente entre todos os substratos, o PVC mostrou a mais significativa aderência às proteínas do mexilhão (nativa e sintética), visto que seu valor de trabalho de adsorção possui o maior valor.

A relação entre o trabalho de adsorção (W_{ads}), das moléculas das proteínas nativa e sintética, e os seus respectivos componentes polares (γ_s^p), nos substratos de poliuretano e materiais comerciais é mostrada nas **Figuras 74 e 75**.

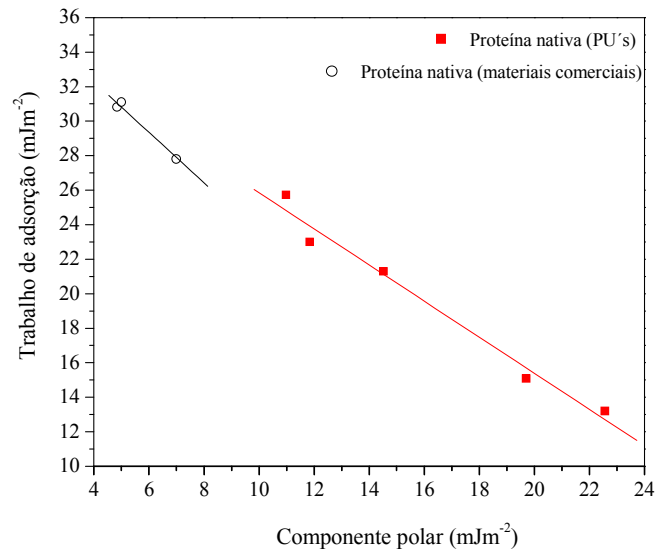


Figura 74: Relação entre o trabalho de adsorção da proteína nativa e o componente polar das resinas de poliuretano e dos materiais comerciais.

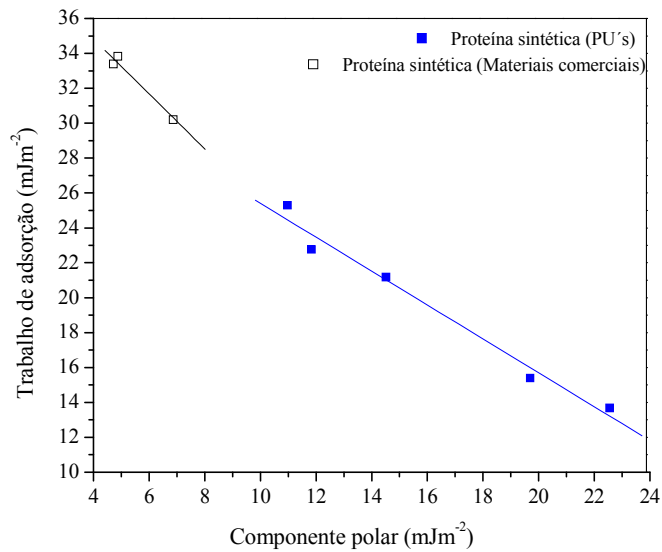


Figura 75: Relação entre o trabalho de adsorção da proteína sintética e o componente polar das resinas de poliuretano e dos materiais comerciais.

Pelo fato de se dispor de uma quantidade pequena de substratos (5 resinas e 3 materiais comerciais) optamos, apenas, pelo ajuste da melhor curva e pela descrição teórica do perfil observado. Desse modo, evidencia-se nas **Figuras 74 e 75** que, quando o componente polar das resinas de poliuretano e dos materiais comerciais aumenta o trabalho de adsorção diminui para ambas as proteínas adsorvidas nestes substratos. Isso indica que em solução aquosa, a adsorção das moléculas das proteínas nativa e sintética sobre uma superfície apolar é predominante em comparação a uma superfície polar. De fato, essa relação decrescente também foi observada por Ohkawa (2001)⁷⁵, com estudo similar para diferentes tipos de substratos.

Observou-se que quando comparado os resultados do trabalho de adesão (*Wadh*) em relação ao trabalho de adsorção (*Wads*), o qual leva em consideração a tensão superficial da água, podemos ressaltar sua importância (*Wads*) para sistema aquoso, uma vez que o mexilhão encontra-se nesse meio. Permitindo inferir que os mexilhões podem ser removidos por tratamento mecânico de limpeza em estruturas submersas do setor hidroelétrico ou dentre outros.

4.3 Dados de Campo

A cada mês foi contado, em campo, o número de mexilhões aderidos às placas de poliuretano, aço inoxidável, alumínio, PVC e concreto (coletor multi-placas), tendo-se trabalhado com o valor médio, por mês, no período de nove meses (janeiro a setembro). A **Figura 76** mostra os resultados obtidos.

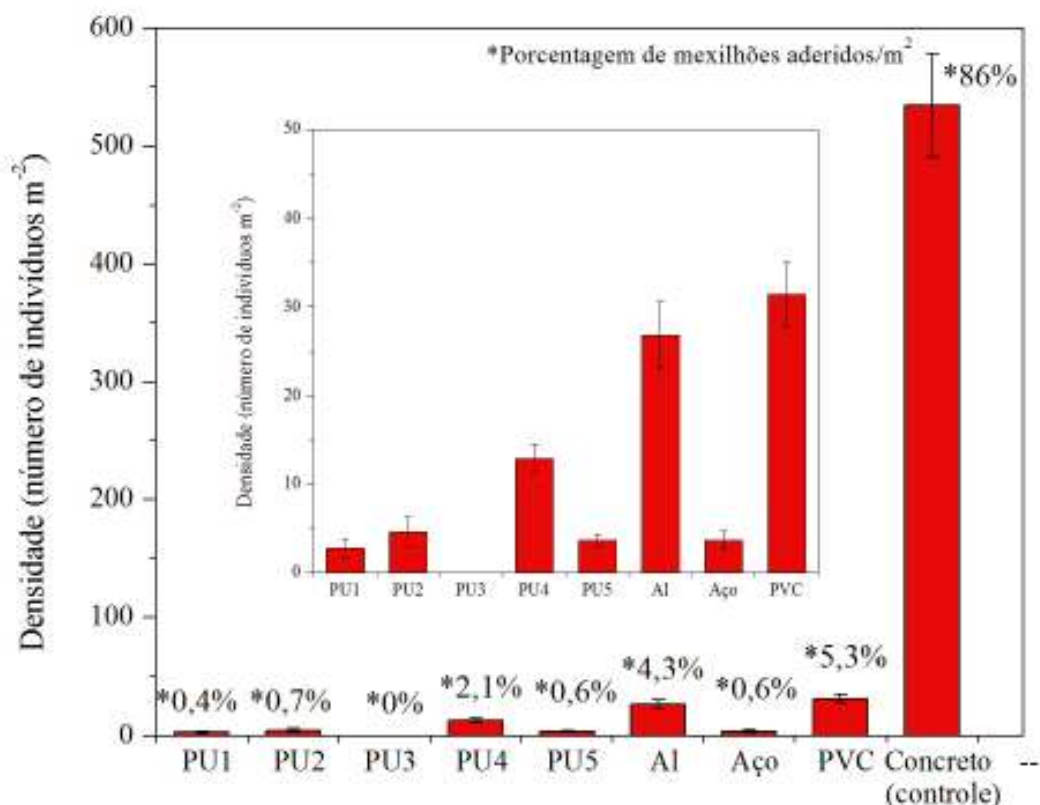


Figura 76: Densidade e porcentagem de mexilhões aderidos versus materiais utilizados.

Nota-se, em campo, que o PVC, o alumínio e a resina PU4 não se apresentaram como bons materiais anti-incrustantes, visto que com eles obtiveram-se maior número de organismos aderidos em relação aos outros materiais testados.

Observa-se entre as resinas de poliuretano o excelente desempenho das resinas PU3 e PU1, cabendo destacar os bons resultados da PU5, aço inoxidável e PU2. A **Figura 77** sumariza os materiais testados e seus respectivos efeitos anti-incrustantes através da atribuição de pontos aos parâmetros superficiais tais como: energia livre de superfície, componente polar e dispersivo, trabalhos de adsorção e de adesão.

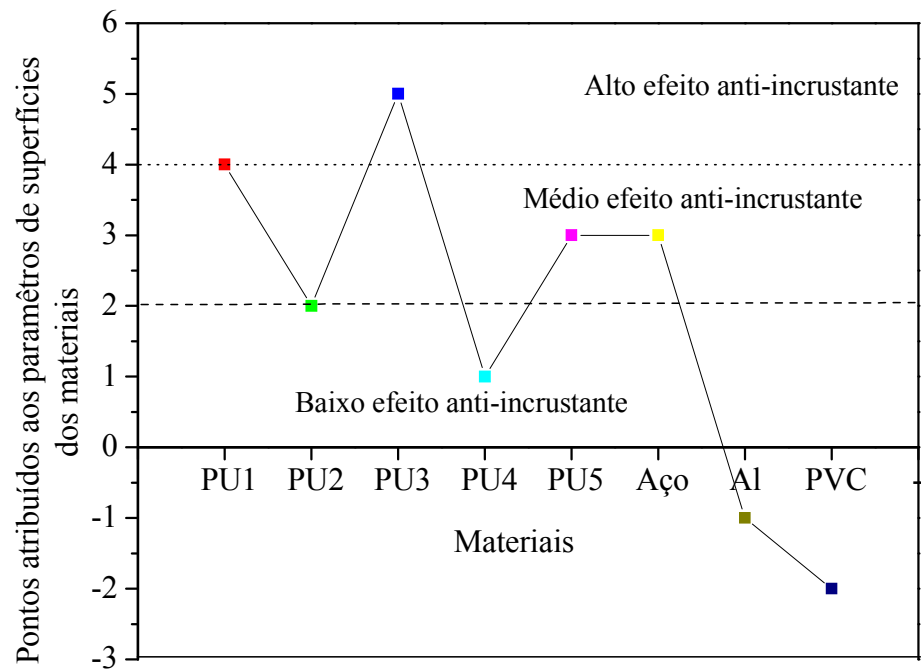


Figura 77: Desempenho dos materiais testados como anti-incrustantes.

A densidade de indivíduos nas placas teste em duas diferentes profundidades (0,5 e 1,0 m) foi avaliada por meio do teste a NOVA One-Way⁹⁰. Assim, para um número amostral de $n= 8$ em ambas as profundidades e valor médio de 4,24 e 133,50 para as respectivas profundidades 0,5 e 1,0 m conforme ilustra a **Figura 78**.

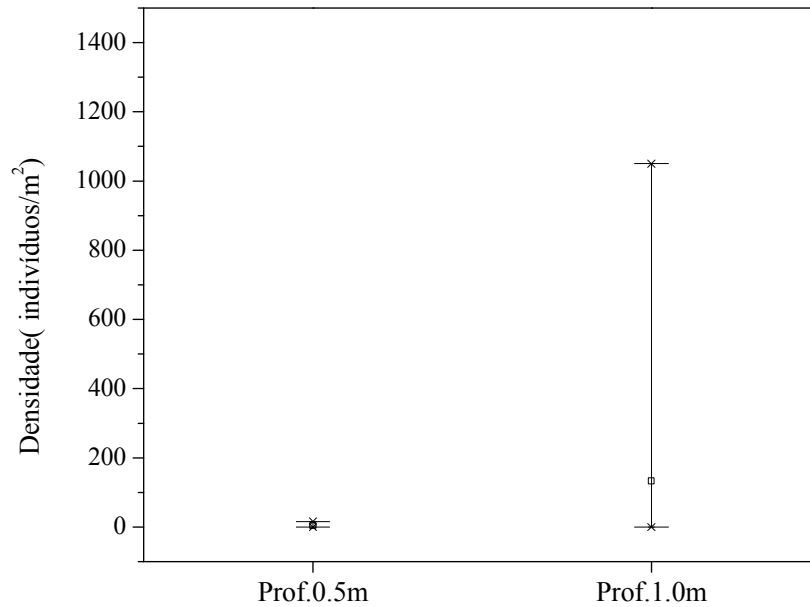


Figura 78: Densidade de mexilhão dourado com respectivo erro padrão nas diferentes profundidades (0,5 e 1,0 m da superfície da água).

Pode-se concluir que o teste não demonstrou significância estatística ($p = 0,277$) para um nível de significância de $\alpha = 0,05$ entre os materiais expostos nas diferentes profundidades. Segundo Mansur et al.; (2009)⁹¹ também não verificaram diferenças significativas em substratos de madeira (em forma de X) submersos em profundidades de 1,0; 1,5 e 3,0 m.

5 DISCUSSÃO

A molhabilidade da proteína do mexilhão nos substratos é afetada pela energia livre de superfície dos mesmos, ou seja, materiais de energia livre de superfície baixa tiveram menor molhabilidade das moléculas de proteína.

Quando se estabelece uma correlação mais detalhada entre ângulo de contato e trabalho de adesão frente ao número de indivíduos aderidos, nas placas teste, pode-se concluir que independente do percentual de organismos incrustados a energia envolvida para a remoção, trabalho de adesão ou força de desligamento, destes será menor quanto maior o ângulo da proteína formado nesse substrato. Portanto, embora na resina PU4 observa-se um maior percentual de mexilhões incrustados esse tipo de material é de fácil limpeza, visto que a força de desligamento do mexilhão é uma das menores em relação a outros materiais (65 mJm^{-2}) tanto em ar quanto em meio aquático, trabalho de adsorção (14 mJm^{-2}).

As resinas de poliuretano apresentaram valores de energia livre de superfície na faixa de 22 a 33 mJm^{-2} enquanto que os materiais comerciais a faixa encontrada foi de 28 a 33 mJm^{-2} . Não se pode concluir nesse estudo que a energia livre de superfície foi um bom indicativo em relação ao número de mexilhões aderidos nas placas teste em virtude do número amostral testado (baixo número de placas). Contudo, quando se desmembra a energia livre de superfície em seus dois componentes polar (γ_S^p) e dispersivo (γ_S^d) e se faz uma relação entre eles de acordo com a equação 19;

$$R = \frac{\gamma_S^p}{\gamma_S^d} \quad (19)$$

Onde:

R = fator de predominância;

γ_S^p = componente polar do substrato;

γ_s^d = componente de dispersão do substrato.

Observam-se valores de R maior que 1,00, onde há predominância do componente polar, e valores de R menor que 1,00 predominâncias do componente de dispersão. Como mostra a **Tabela 20**

Tabela 20- Fator de predominância dos materiais.

| Materiais | Fator de predominância (R) |
|------------------|-----------------------------------|
| PU1 | 1,14 |
| PU2 | 2,69 |
| PU3 | 1,03 |
| PU4 | 2,70 |
| PU5 | 0,58 |
| Aço | 0,20 |
| Alumínio | 0,04 |
| PVC | 0,17 |

De acordo com a composição química as resinas PU1 e PU3 parte do mesmo componente de polimerização, pré-polímero 249 e polioliol 160, onde na PU3 há um excesso de polioliol. Esse excesso de polioliol faz diminuir o valor de R de 1,14 para 1,03 (**Tabela 20**) melhorando o desempenho do polímero como material anti-incrustante.

Quando as resinas PU2 e PU4, as quais também possuem os mesmos componentes de polimerização, pré-polímero 249 e polioliol 1640, porém diferente composição de polioliol das resinas PU1 e PU3. O aumento do polioliol 1640 na formulação PU4 fez com que ocorresse um

aumento não muito significativo no valor de $R = 2,70$ quando comparado com a resina PU2 para um $R = 2,69$. Esse aumento no valor do fator de predominância (R) piorou o desempenho da resina PU4 como material anti-incrustante.

Na resina PU5, a qual se trata de um compósito com a incorporação de 5% de ZnO, o valor de R encontrado foi de 0,58 predominando o componente de dispersão nesse tipo de substrato. A literatura Ohkawa (2001)⁷⁵ sugere que o componente de dispersão não tem nenhuma correlação clara com a percentagem de mexilhão incrustado enquanto o componente polar certamente correlaciona-se com a percentagem de mexilhões incrustados. No entanto, o que se observa é que a resina teve um desempenho razoável como material anti-incrustante, o que nos leva a concluir que o óxido de zinco atuou como um agente biocida para o mexilhão⁷⁸.

No caso do aço o seu desempenho razoável apesar da predominância do componente de dispersão ($R = 0,20$) pode estar relacionado a fatores elétricos tal com a condutividade elétrica $1,4 \cdot 10^6$ S.m, que promove na interface metal-líquido a formação de uma dupla camada elétrica, que possivelmente induz a superfície metálica ao um processo de polarização desfavorável ao ancoramento do mexilhão. Este mesmo fenômeno, para o alumínio, o qual apresenta uma condutividade elétrica $(38 \cdot 10^6$ S.m)⁹², sendo 27 vezes maior que o aço inox 304 induz a um processo de não polarização mais acentuado facilitando o processo de ancoramento.

A incrustação do mexilhão afeta diferentes tipos de materiais submersos no ambiente aquático. Esses materiais podem estar ou não submetidos a solicitações mecânicas estando essas relacionadas à sua aplicação como, por exemplo, no setor hidroelétrico onde há diferentes situações como dutos de refrigeração, grelhas de escoamento, tubulações e filtros onde a solicitação mecânica esta relacionada à pressão, velocidade e temperatura da água ou ainda no caso de rotores e pás que estão em movimentos constantes.

Para cada situação necessita-se que o material de revestimento tenha propriedades físicas e químicas compatíveis com o local de sua aplicação além de ser um agente anti-incrustante. Na **Tabela 21** estão sumarizados os resultados obtidos em relação às propriedades físicas e químicas das resinas estudadas bem como a densidade de organismos aderidos nesses materiais.

Tabela 21- Propriedades físicas e químicas encontradas para as resinas de poliuretano.

| Propriedades | Resinas | | | | |
|---|---------|--------|--------|--------|--------|
| | PU1 | PU2 | PU3 | PU4 | PU5 |
| Temp.de decomposição (°C) | 267 | 231 | 254 | 265 | 240 |
| %Uretana/%Éster | 0,37 | 0,61 | 0,32 | 0,48 | 0,31 |
| Cristalinidade (%) | 28 | 34 | 24 | 29 | 25 |
| Temp. transição vítrea (Tg) (°C) | 18 | 70 | 5 | 36 | 36 |
| Módulo de elasticidade dinâmico (E*) (MPa) | 26 | 1747 | 3 | 481 | 680 |
| Resistência a tração (Kgf/cm ²) | 22 | 255 | 6 | 129 | 181 |
| Resistência a compressão (Kgf/cm ²) | 43 | 246 | 10 | 3147 | 166 |
| Índice de superfície | 1,0016 | 1,0002 | 1,0034 | 1,0000 | 1,0008 |
| Energia livre de superfície (mJ m ⁻²) | 22,21 | 30,90 | 28,66 | 26,99 | 29,61 |
| Componente polar (mJ m ⁻²) | 11,84 | 22,56 | 14,52 | 19,70 | 10,98 |
| Componente de dispersão (mJ m ⁻²) | 10,37 | 8,38 | 14,14 | 7,29 | 18,64 |
| Trabalho de adesão (mJ m ⁻²) | 62,0 | 69,0 | 68,0 | 65,0 | 69,0 |
| Trabalho de adsorção (mJ m ⁻²) | 21,0 | 12,70 | 19,55 | 14,30 | 23,31 |
| Porcentagem de mexilhões aderidos /m ² | 0,4% | 0,7% | 0% | 2,1% | 0,6% |

De acordo com a **Tabela 21** podemos observar que as resinas PU1 e PU3 tiveram os melhores desempenhos anti-incrustantes, apresentando temperatura de transição vítrea (T_g) de 18 e 5°C, respectivamente. Esses valores de temperatura de transição vítrea são característicos de polímeros borrachosos na temperatura ambiente, onde prevalece em sua estrutura a região amorfa que a 20°C (temperatura média da água do experimento) suas moléculas já possuem energia suficiente para que ocorram as relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares tais como, pequenos movimentos da cadeia principal e movimentos rotacionais de grupos laterais⁹⁵. Essas resinas possuem um maior grau de amortecimento apresentando o inconveniente de valores baixos de tração e compressão e devido a sua temperatura de transição vítrea elas ficam restritas na utilização de águas frias.

Para as resinas PU2, PU4 e PU5 a temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade dinâmico (E^*) mostram-se maiores em relação a PU1 e PU3, dando a esses materiais uma maior rigidez a 20°C e permitindo sua utilização em águas quentes de lagoas e rios. Essas resinas também apresentaram maiores valores de tração e compressão conferindo uma maior versatilidade de aplicações, por serem polímeros de maior resistência mecânica.

Em suma, todas as formulações de resinas estudadas apresentaram bom desempenho anti-incrustante, sendo que a sua aplicação fica específica ao local de utilização

6 CONCLUSÃO

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi conclusiva na determinação das bandas características de materiais uretânicos, comprovando a cura total do material;

A difração de raios X forneceu o percentual de cristalinidade das resinas de poliuretano,

A análise das curvas TG/DTG confirma a influência do percentual de cristalinidade na relação de perda de massa uretana/ éster;

A análise dinâmico-mecânica (DMA) determinou a temperatura de transição vítrea (Tg) e a propriedade viscoelástica das resinas demonstrando que a PU1 e a PU3 apresentaram propriedades borrachosas, com maior grau de amortecimento frente às resinas PU2, PU4 e PU5;

A partir do comportamento mecânico das resinas avaliado pelo ensaio de tração e compressão pode-se concluir que à medida que o percentual de cristalinidade de um polímero cresce, o módulo elástico, resistência ao escoamento e a dureza também aumentam.

A metodologia utilizada para avaliar o desempenho de materiais anti-incrustante, mostrou-se promissora. Os estudos das propriedades físicas e químicas de superfícies dos substratos revelaram as seguintes características da proteína adesiva em água:

As resinas de poliuretano apresentaram valores de energia livre de superfície na faixa de 22 a 30 mJm^{-2} enquanto os materiais comerciais a faixa encontrada foi de 28 a 33 mJm^{-2} . Para o componente polar da energia livre de superfície os valores obtidos para as resinas de poliuretano foram na faixa de 10 a 22 mJm^{-2} , enquanto que para os materiais comerciais o componente polar da energia livre de superfície ficaram na faixa de 4 a 7 mJm^{-2} . Por meio dos resultados apresentados, pode-se concluir que as resinas de poliuretano utilizadas como

substrato vão ter uma menor tendência de incrustação, ou seja, alto efeito anti-incrustante em relação a alguns materiais comerciais testados tais como o PVC e o alumínio.

7 TRABALHOS FUTURO

Estudo detalhado em campo, com maior número amostral de materiais testes e monitoramento da espécie em períodos mais longos de tempo;

Extração da proteína adesiva do mexilhão dourado utilizando os exemplares localizados na área do estudo bem como a determinação da sua tensão superficial e de seus componentes;

Desenvolver uma metodologia para quantificar a força de desligamento do mexilhão sob diferentes substratos.

REFERÊNCIAS

1. GODOI, A. F. L.; FAVORETO, R.; SANTIAGO-SILVA, R. F. Contaminação ambiental por compostos organoestânicos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 708-716, 2003.
2. CHAMP, M. A.; LOWENSTEIN, F. L. The dilemma of high-technology antifouling paints. **Oceanus**, v. 30, n. 3, p. 69-77, 1987.
3. HUGGETT, R. J.; UNGER, M.A.; SELIGMAN, P. F.; VALKIRS, A. O. The marine biocide tributyltin. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 2, p. 232-237, 1992.
4. BENNETT, R.F. **Tributyltin**: case study of an environmental contaminant. [S.l.]: Cambridge University, 1996. p. 21-26. Disponível em: <<http://www.csa.com/partners/viewrecord.php?requester=gs&collection=ENV&recid=9>>. Acesso em: 13 abr. 2006.
5. BEAUMONT, A. R.; NEWMAN, P. B. Some effects of low concentrations of tributyl tin on planktonic organisms. **Water Science and Technology**, v. 18, n. 4-5, p. 299, 1986. Disponível em: <<http://wos.isiknowledge.com/CIM.cgi>>. Acesso em: 11 abr. 2006.
6. FENT, K. Ecotoxicology of organotin compounds. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 26, n. 1, p.1-117, 1996.
7. FERNANDES, M. A.; WAGENER, A. D. R.; LIMAVERDE, A. M.; SCOFIELD, A. L.; PINHEIRO, F. M.; RODRIGUES, E. Imposox and surface sediment speciation: a combined approach to evaluate organotin contamination in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brasil. **Marine Environmental Research**, v. 59, n. 5, p. 435-452, 2005.
8. BRYAN, G. W.; GIBBS, P. E.; HUGGETT, R. J. H.; CURTIS, L. A.; BAILEY, D. S. Effects of tributyltin pollution on the mud snail, *Littoridin obsoleta*, from the and Sarah creek, Chesapeake Bay. **Marine Pollution Bulletin**, v. 20, n. 9, p. 458-462, 1989.
9. ALZIEU, C. Impact of tributyltin on marine invertebrates. **Ecotoxicology**, v. 9, n. 1-2, p. 71-76. 2000.
10. CHAMP, M. A. A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits. **Science of the Total Environment**, v. 258, n. 1-2, p. 21-71, 2000.
11. ALMEIDA, E., DIAMANTINO, T. C., DE SOUSA, O. Marine paints: The particular case of antifouling paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 1, p. 2-20, 2007.

12. SHIM, W. J.; HONG, S. H.; KIM, N. S.; YIM, U. H.; LI, D.; OH, J. R. Assessment of butyl- and phenyltin pollution in the coastal environment of Korea using mussels and oysters. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, n. 8-12, p. 922-931, 2005.
13. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 marc. 2005. seção 1, p. 58-63.
14. CHAPMAN, J. W.; CARLTON J. T. A test of criteria for introduced species: The global invasion by the isopod *Synoditea laevidorsalis* (Miers 1881). **Journal of Crustacean Biology**, v. 11, n. 3, p. 386-400, 1991.
15. CRANFIELD, H. J.; GORDON, D. P.; WILLAN, R. C.; MARSHALL, B. A.; BATTERSHILL, C. N.; FRANCIS, M. P.; NELSON, W. A.; GLASBY, C. J.; READ, G. B. **Adventive marine species in New Zealand**. Auckland: National Institute of Water and Air Research (NIWA), 1998. 48p. (Technical Report 34).
16. MANSUR, M. C. D.; SANTOS, C. P.; DARRIGRAN, G.; HEYDRICH, I.; CALLIL, C.; CARDOSO, F. R. Primeiros dados quali-quantitativos do mexilhão dourado, *Limnoperna 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 ambiente. **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 20, n. 1, p. 75-84, 2003.
17. MCNEELY, J. A. An introduction to human dimensions of invasive alien species. In: MC NEELY, J. A. **The great reshuffling human dimensions of invasive alien species**. Cambridge: The world conservation union IUCN, 2001. 242p.
18. THOMAS, M. B.; WILLIS, A. J. Biocontrol—risky but necessary? **Trends in Ecology & Evolution**, v. 13, n. 8, p. 325-329, 1998.
19. CARLTON, J. T. **Introduced species in U.S. coastal waters: environmental impacts and management priorities**. Arlington: Pew Oceans Commission, 2001. 28p.
20. ICS; INTERTANKO. **Model for a ballast water management plan**. 3. ed. London: M&I Book, 2007. p. 68.
21. ENDRESEN, O.; SORGARD, E.; BEHRENS, H. L.; ANDERSEN, A. B. How much ballast? In: BALLAST water news. Disponível em: <<http://globallast.imo.org/Ballastwaternews14.pdf>>. Acesso em: 4 abr. 2007.

22. NEWELL, N. D. Classification of Bivalvia. In: MOORE, R. (Ed.). **Treatise on invertebrate paleontology**. Kansas: The geological society of America & University of Kansas Press, 1969. v. 1, p. 205-224.
23. DARRIGRAN, G.; DE DRAGO, E. Distribucion El *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) (Mytilidae), en la cuenca del Plata, Region Neotropical. **Meio Ambiente**, v. 13, n. 2, p. 75-79, 2005.
24. FILIPPO, R. Mexilhão dourado nos ecossistemas brasileiros. **Sepronews**, v. 1, n. 3, p. 101-103, 2003.
25. DARRIGRAN, G.; PASTORINO, G. The recent introduction of freshwater Asiatic bivalve *Limnoperna fortunei* (Mytilidae) into South America. **The Veliger**, v. 32, n. 2, p. 171-175, 1995.
26. PASTORINO, G.; DARRIGRAN, G.; MARTIN, S.; LUNASCHI, L. *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) (Mytilidae) nuevo bivalve invasor en aguas del Rio de la Plata. **Netropica**, v. 39, p. 101-102, 1993.
27. CATALDO, D.; BOLTOVSKOY, D. MARINI, V.; CORREA, N. Limitantes de *Limnoperna fortunei* en la cuenca del Plata: la predación por peces. In: JOURNADA SOBRE CONSERVACIÓN DE LA FAUNA ÍCTICA EN EL RÍO URUGUAY, 3., Paysandu Uruguai: Comisión Administradora de Río Uruguay, 2002. Disponível em: <<http://biolo.bg.fcen.uba.ar/Lmito2.PDF>>. Acesso em: 10 out. 2008
28. DARRIGRAN, G. Potential impact of filter-feeding invaders on temperate inland freshwater environments. **Biological Invasions**, v. 4, p. 145-156, 2002.
29. CATALDO, D. H.; BOLTOVSKOY, D. Yearly Reproductive activity of *Limnoperna fortunei* (Bivalvia) as inferred from the occurrence of its larvae in the plankton of the lower Paraná river and the Rio da Prata estuary (Argentina). **Aquatic Ecology**, v. 34, p. 307- 317, 2000.
30. BOLTOVSKOY, D.; CATALDO, D. H. Population Dynamics of *Limnoperna fortunei*, an Invasive Fouling Mollusc, in the Lower Paraná River (Argentina). **Biofouling**, v. 14, n. 3, p. 255-263. 1999.
31. COMPANHIA ENERGÉTICA DE SÃO PAULO. **Relatório de sustentabilidade**. São Paulo: CESP, 2008. 74 p. (Relatório Técnico).

32. DARRIGRAN, G. **Invasive freshwater bivalves of the neotropical region**. New York: Dreissena, 2000. 13 p.
33. RADY, R.F.J.R. A fracture mechanical analysis of fouling release from nontoxic antifouling coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 43, p. 188–192, 2001.
34. MARSDEN, E.J.; LANSKY, M. D. Substrate selection by zebra mussels, *Dreissena polymorpha*, relative to material, texture, orientation, and sunlight. **Canadian Journal of Zoology**, v. 78, p. 78–793, 2000.
- 35 BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Agricultura, Pecuária, Recursos Pesqueiros, Agricultura e Recursos Florestais Recursos Pesqueiros e Aqüicultura 4.2.1 Políticas e Práticas Competência Partilhada Deliberação. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/ultimas/index>> Acesso em: 10 nov. 2008
36. MATSUI, Y.; NAGAYA, K.; FUNAHASHI, G.; GOTO, Y.; YUASA, A.; YAMAMOTO, H.; OHKAWA, K.; MAGARA, Y. Effectiveness of antifouling coatings and water flow in controlling attachment of the nuisance mussel *Limnoperna fortunei*. **Biofouling**, v. 18, n. 2, p. 137–148, 2002.
37. PETROVIC, Z. S.; FERGUSON, J. Polyurethane elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 16, p. 695-836, 1991
38. BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. New York: John Wiley, 1984. 578 p.
39. DODGE, J. Polyurethanes and polyureas. In: ROGERS, M. E.; LONG, T. E. (Ed.). **Synthetic methods in step-growth polymers**. New York: John Wiley, 2003. p. 197-258.
40. OERTEL, G. **Polyurethane handbook**. 2. ed. Cincinatti: Hanser Gardner, 1993. p. 415.
41. DOMBROW, B. A. **Polyurethanes**: 2.ed. New York: Reinhold, 1965. p. 31.
- 42 WEGENER, G.; BRANDT, M.; DUDA, L.; HOFMANN, J.; KLESCZEWSKI, B.; KOCH, D.; KUMPF, R. J.; ORZESEK, H.; PIRKL, H. G.; SIX, C.; STEINLEIN, C.; WEISBECK, M. Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 303-335, 2001.

43. HARE, C. H. Polyurethanes. In: HARE, C. H. **Protective coatings: fundamentals of chemistry and composition**. Pensilvania: Technology Publishing Company, 1994. p. 239-266.
44. BOCK, M. **Polyurethanes for coatings**. Hannover: Ulrich Zorll, 2001. 237p.
45. VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 1999. 400 p.
46. SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica**. New York: John Wiley, 1996. p. 153-154.
47. MELCHIORS, M.; SONNTAG, M.; KOBUSCH, C.; JÜRGENS, E. Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 40, n. 1-4, p. 99-109, 2000.
48. HEPBURN, C. **Polyurethane elastomers**. 2.ed. Amsterdam: Elsevier, 1992. 120 p.
49. WOODS, G. **The ICI polyurethane book**. New York: John Wiley, 1987. 330 p.
50. CLARO NETO, Salvador. **Caracterização Físico-Química de um poliuretano derivado do óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. 1997. 127 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
51. CANTIN, S.; BOUTEAU, M.; BENHABIB, F., PERROT, F. Surface free energy evaluation of well-ordered Langmuir-Blodgett Comparison of different approaches. **Colloids and Surface A: Physicochem. Engineering Aspects**, v. 276, p. 107-115, 2006.
52. WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988, 1936.
53. KAMUSWITZ, H.; POSSART, W. The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surface. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspect**, v. 156, p. 271-279, 1999.
54. SCULZE, R. D.; POSSART, W.; KAMUSEWITZ, H.; BISCHOF, C. Young's equilibrium contact angle rough solid surfaces. Part I. An empirical determination. **Journal of Adhesion Science Technology**, v. 3, p. 39-48, 1989.

55. PINTO, G. V. V.; ABREU, C. A. M.; KNOECHELMANN, A.; ALMEIDA, Y. M. B. Caracterização Físico-Química da Superfície de Filmes de Poli(Tereftalato de Etileno). **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v. 9, n. 4, p. 184-188, 1999.
56. LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo de revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 174-183, 2008.
57. WYKO Surface Profilers Technical Reference Manual. Version 2.2.1. Tucson: Veeco Instruments, 1999. 1 v. (Manual do equipamento).
58. GALEMBEK, F. Superfícies de polietileno, suas características e sua adesão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 34-38, 1991.
59. ZISMAN, W. A. Influence of constitution on adhesion. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 18-38, 1963.
60. KAMUSEWITZ, H.; POSSART, W. Wetting and scanning force microscopy on rough polymer surfaces: Wenzel's roughness factor and thermodynamic contact angle. **Applied Physics A**, v. 76, p. 899-902, 2003.
61. FOWKES, F. M. Additivity of intermolecular forces at interfaces .1. Determination of contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids. **Journal of Physical Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2538-2541, 1963.
62. NUSEL, D.; WIGHTMAN, J. P. Effect acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 164, p. 325-336, 2000.
63. LEITE, F. L.; HERRMANN, P. S. P.; DA RÓZ, A. L.; FERREIRA, F. C.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Investigation of sisal fibers by atomic force microscopy: morphological and adhesive characteristics. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 2354-2361, 2006.
64. AKECELROD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2007. 288p.
65. BRADY, E. J.; HUMISTON, E.G. **Química Geral**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 1986. v. 1, p. 263-307.

66. YAMAMOTO, H.; NISHIDA, A.; OHKAWA, K. Wettability and adhesion of marine and related adhesive proteins. **Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 149, p. 553-559, 1999.
67. YAMAMOTO, H.; OGAWA, T.; OHKAWA, K. Wettability and adhesion of synthetic marine adhesive proteins and related model compounds. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 176, p. 111-116, 1995.
68. MICROCAL Origin software. Version 7.5. Northampton: OriginLab Corporation, 2003. Programa de Computador.
69. STANDARD test method for tensile properties of plastics. In: ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 1998. D638-03.
70. STANDARD test method for Compressive properties of rigid plastics. In: ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 1998. D695-02a.
71. OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 8, p. 1741-1747, 1969.
72. COSTA, T. H. C.; FEITOR, M. C.; ALVES JUNIOR, C.; BEZERRA, C. M. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O₂ a baixa pressão. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 65-76, 2008.
73. BUSSCHER, H. J.; VAN PELT, A. W. J; DE POER, P.; DE JONG, H. P.; ARENDS, J. The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. **Colloids and Surfaces**, v. 9, n. 4, p. 319-331, 1984.
74. BIRDI, K. S. (Ed). **CRC handbook of surface and colloid chemistry**. Boca Raton: CRC, 1997. cap. 9, p. 292.
75. OHKAWA, K. K.; INCHIMIYA, K.; NISHIDA, A.; YAMAMOTO, H. Synthesis and surface chemical properties of adhesive protein of the Asian freshwater mussel, *Limnoperna fortunei*. **Macromolecular Bioscience**, v. 1, n. 9, p. 376-386, 2001.
76. YAMAMOTO H.; OHARA, S.; TANISHO, H.; OHKAWA, K.; NISHIDA, A. Synthesis and crosslinking of catechol containing copolypeptides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 156, p. 515- 517, 1993.

77. MC MILLEN, E. L. The adhesion-tension cell in paint investigations. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, n. 8, p. 890-893, 1930
78. FARIA, E. A.; BRANCO, J. R. T.; CAMPOS, M. C. S.; Oliveira, M. D.; ROLLA, M. E. Estudo das características antiincrustantes de materiais. *Metalurgia & Materiais*. **REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto**, v. 59, n. 2, p. 233-238, 2006.
79. TROVATI, G.; SANCHES, E. A.; CLARO NETO, S.; MASCARENHAS, Y. P.; CHIERICE, G. O. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 263-268, 2010.
80. CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artiliber, 2002. 183p.
81. FENG, W.; SUN, E.; FUJII, A.; WU, H.; NIHARA, K.; YOSHINO, K.. Synthesis and characterization of photoconducting polyaniline-TiO₂ nanocomposite. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 73, n. 11, p. 2627-2633, 2000.
82. INORGANIC Crystal Structure Database (ICSD). Karlsruhe: Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ, 2001. 1 CD-ROM. DOS 5.0.
83. BERGERHOFF, G.; BERNDT, M.; BRANDENBURG, K. Evaluation of crystallographic data with program diamond. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 101, p. 221-225, 1996.
84. CANGEMI, J. M.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, O. G.; SANTOS, A. M. Study of the Biodegradation of a polymer Derived from Castor Oil by Scanning Electron Microscopy, Thermogravimetry and Infrared Spectroscopy. **Polímeros**, v. 16, n. 2, p. 129-135, 2006.
85. CANGEMI, J. M.; CLARO NETO, S.; SANTOS, A. M. Biodegradation: an alternative for minimizing the impacts from plastic residues. **Química Nova na Escola**, v. 22, p. 17-21, 2006.
86. BIKIARIS, D.; VASSILIOU, A.; CHRISAFIS, K.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; JANNAKOUDAKIS, A.; DOCOSLIS, A. Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 952-967, 2008.

87. GUM, R. U. **Reaction polymers**: polyurethanes, epoxies, unsaturated, polyesters, phenolics, special monomers and additive; chemistry technology, application markets. New York: Hanser, 1997. 200p.
88. HADIAN, M.; DREW, A. L. Thermodynamic modeling of wetting at silicon nitride/Ni-Cr-Si alloy interfaces. **Materials Science Engineering: A**, v. 189, p. 209-217, 1994.
89. COUTINHO, B. M. F.; DEEPECH, C. M.; SANTOS, C. C.; ALMEIDA, B. L. R.; ALMIDA, B. R. L. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos a base de copolímeros em blocos de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico). **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1437-1443, 2008.
90. ORIGIN for Windows 95/98/NT. Version 6.0: One-way ANOVA software. [S.I.]: Microcal Software, 1999 1CD-ROM Programa de computador.
91. MANSUR, M. C. D; PERIRA, D.; SANTOS, P. C.; BERGONCI, A. E. P.; THORMANN, M. B.; TAKEDA, M. A. Colonização de substrato artificial pelo mexilhão dourado, *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) (Bivalvia, Mytiloidea, Mytilidae), no delta do rio Jacuí (RS, Brasil). **Biotemas**, v. 22, n. 1, p. 75-80, 2009.
92. INGLEHART, A. J. Aluminum vs. steel conductivity. Disponível em: http://www.ehow.com/facts_5997828_aluminum-vs_-steel-conductivity.html. Acesso em: 20 agost. 2010.
93. CASSU, N. S.; FELISBERTI, I. M. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.