

Modificação de Superfícies Metálicas: Deposição de Filmes LbL de PAA e λ -carragenana e sua Influência no Crescimento de CaCO_3 .

Daniela Mica Espimpolo* (IC), Ana Paula Ramos (PG), Maria Elisabete Darbello Zaniquelli(PQ)
*danielamica@aluno.ffclrp.usp.br

Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Colóides, DQ-FFCLRP/USP-RP

Palavras Chave: LbL, PAA, λ -carragenana, CaCO_3 .

Introdução

A relevância do estudo da cristalização de CaCO_3 encontra-se na sua abundância em sistemas biológicos¹ e no crescimento indesejado deste mineral sobre os reservatórios e tubulações de petróleo². Estes dois problemas podem ser estudados através da deposição de filmes orgânicos, sobre suportes sólidos, por meio da técnica LbL (*layer-by-layer*) que permite o crescimento controlado de CaCO_3 ³. A técnica consiste na adsorção alternada e consecutiva de polieletrólitos de cargas opostas por meio da imersão do suporte de interesse na solução dos polieletrólitos, e posterior enxágüe. O objetivo deste trabalho é estudar a influência do poliânion formador da matriz polimérica no crescimento de CaCO_3 . Os poliânions empregados foram poliácido acrílico (PAA) e λ -carragenana (λ -car). Como policátion utilizou-se quitosana (Qt).

Resultados e Discussão

Os filmes LbL foram preparados sobre lâminas de alumínio previamente lixadas e polidas. Foram depositadas 13 camadas alternadas do poliânion (λ -car ou PAA) dissolvidos em solução 10 mmol.L⁻¹ de CaCl_2 e do policátion Qt, 0,05% (p/p), pH 5,4, terminando sempre com o poliânion. Para o crescimento de CaCO_3 as amostras contendo o filme LbL foram expostas a CO_2 , gerado a partir da decomposição de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ em recipiente fechado. Posteriormente, as amostras foram enxaguadas em álcool etílico para remoção de CaCl_2 que eventualmente tenha se cristalizado juntamente com CaCO_3 . As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

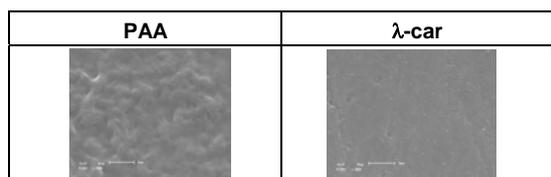


Figura 1: Micrografias (MEV) mostrando a topografia de filmes da matriz polimérica (13 camadas LbL).

Os filmes poliméricos formados com PAA são mais rugosos do que os filmes formados utilizando-se λ -car como poliânion, para o qual a morfologia da

superfície metálica persiste. Isto mostra que diferenças no grupo carregado, carboxilato e sulfato respectivamente, levam à diferenças nas interações poliânion/policátion³.

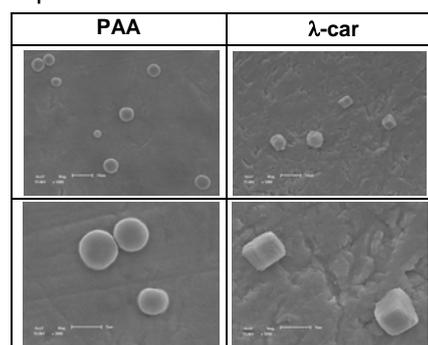


Figura 2: Matriz orgânica LbL após exposição a CO_2

As amostras preparadas utilizando PAA apresentam maior densidade de partículas de CaCO_3 e a rugosidade da superfície vizinha tem uma inversão com relação à característica de rugosidade da matriz LbL. Tal fato deve estar relacionado a um recobrimento da matriz LbL/PAA com nanopartículas de CaCO_3 . Ambos os efeitos são atribuídos a um aumento na supersaturação local, por meio do aprisionamento de solução contendo Ca^{2+} nas voltas (*loops*) do polieletrólito. O tipo de poliânion exerce influência na nucleação e crescimento das partículas: λ -car induz o crescimento axial de partículas romboédricas, já o PAA inibe o crescimento axial e leva à formação de estruturas esféricas achatadas.

Conclusões

→ O tipo de ligação do poliânion ao policátion altera a morfologia dos filmes LbL.

→ O filme de PAA origina partículas arredondadas e achatadas. Já o filme de λ -car produz estruturas romboédricas, em menor quantidade que os filmes formados com PAA.

Agradecimentos



1. *Biom mineralization: Chemical and Biochemical Perspectives*; Mann, S.; Webb, J.; Williams, R.J.P., Ed. VCH, New York, 1989.
2. Vrlstad, T. Fossen, M. Sjoblom, J. P. Randhol, P. J. *Dispersion Sci. Tech.* 2008, 29, 440.
3. Ramos, A.P., Nobre, T.M., Montoro, L.A. Zaniquelli, M.E.D *J.Phys.Chem B* 2008, 112, 14648.