



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Propriedades Térmicas, Espectroscópicas e
Eletroquímicas: Complexos de
Poli(vinilpirrolidona)/Tiocianato de Cu(II) e
Blendas Poli(vinilpirrolidona)/Poli(4-vinilpiridina)**

Ana Cristina Franzoi

Prof. Dr. José Roberto Bertolino

Orientador

Florianópolis (SC), 28 de fevereiro de 2007.

ANA CRISTINA FRANZOI

**Propriedades Térmicas, Espectroscópicas e
Eletroquímicas: Complexos de
Poli(vinilpirrolidona)/Tiocianato de Cu(II) e
Blendas Poli(vinilpirrolidona)/Poli(4-vinilpiridina)**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Bertolino

Florianópolis (SC), 28 de fevereiro de 2007.

As pessoas mais felizes não têm as melhores coisas. Elas sabem aproveitar o melhor das oportunidades que aparecem em seus caminhos. A felicidade aparece para aqueles que choram, para aqueles que se machucam, para aqueles que buscam e tentam sempre e para aqueles que reconhecem a importância das pessoas que passam por suas vidas.

Autor desconhecido

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, que esteve comigo em todos os momentos de minha vida;

Agradeço também ao Prof. Dr. José Roberto Bertolino pela orientação, apoio, paciência e compreensão;

Aos colegas do Laboratório de Polímeros, especialmente à Adriana, Alexandra, Marly e Paula pela contribuição dada a este trabalho;

Aos meus pais, Arlindo e Goreti, e irmãos, Daniel e Luciana, que me apoiaram e me incentivaram nos momentos de dificuldade para que eu não desistisse do meu sonho;

Ao meu namorado Thiago, pelo seu amor e carinho nesses anos de luta;

Aos meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado nesta longa caminhada;

À Universidade Federal de Santa Catarina, professores e funcionários do Departamento de Química pela oportunidade de concluir este trabalho;

À CAPES pelo suporte financeiro;

Enfim, a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Siglas, Símbolos e Abreviaturas	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO I	
1 INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Polímeros	4
2.2 Blendas Poliméricas	5
2.3 Complexos Polímero-Metal	6
2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho	8
2.5 Análise Térmica	9
2.5.1 Termogravimetria	9
2.5.2 Calorimetria exploratória diferencial	11
2.6 Voltametria	12
2.7 Inibidores de Corrosão	13
CAPÍTULO III	
3 OBJETIVOS	14
3.1 Objetivos Gerais	14
3.2 Objetivos Específicos	14
CAPÍTULO IV	
4 MATERIAS E MÉTODOS	15
4.1 Materiais	15
4.1.1 Polímeros	15
4.1.2 Sais	16

4.2 Métodos	16
4.2.1 Preparação dos filmes PVP/P4VP	16
4.2.2 Preparação dos complexos	17
4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho	19
4.2.4 Termogravimetria	20
4.2.5 Calorimetria exploratória diferencial	20
4.2.6 Experimentos Eletroquímicos	20
 CAPÍTULO V	
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 Complexos PVP/sal de Cu(II)	22
5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho	22
5.1.2 Termogravimetria	28
5.1.3 Calorimetria exploratória diferencial	31
5.2 Blendas PVP/P4VP	33
5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho	33
5.2.2 Termogravimetria	35
5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial	37
5.3 Complexos PVP/P4VP/ sal de Cu(II)	41
5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho	41
5.3.2 Termogravimetria	44
5.3.3 Calorimetria exploratória diferencial	46
5.4 Experimentos Voltamétricos com o polímero PVP sobre eletrodo de cobre	47
5.4.1 Voltametria Cíclica	47
5.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho	53
5.4.3 Termogravimetria	55
 CAPÍTULO VI	
6 CONCLUSÃO	57
 CAPÍTULO VII	
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

Lista de Siglas, Símbolos e Abreviaturas

A	Absorbância
dm/dt	Variação de massa em função do tempo
dm/dT	Variação de massa em função da temperatura
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
E_p	Potencial no pico
$E_{\lambda,a}$	Potencial de inversão anódico
$E_{\lambda,c}$	Potencial de inversão catódico
EA	Eletrodo auxiliar
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
i	Corrente elétrica
ICTA	Confederação Internacional de Análise Térmica
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
j	Densidade de corrente
Pani	Polianilina
PET	Poli(tereftalato de etileno)
P2VP	Poli(2-vinilpiridina)
P4VP	Poli(4-vinilpiridina)
PVA	Poli(vinilálcool)
PVP	Poli(vinilpirrolidona)
PVP40	Poli(vinilpirrolidona) de Massa Molecular 40.000 g mol ⁻¹
PVP360	Poli(vinilpirrolidona) de Massa Molecular 360.000 g mol ⁻¹
RMN ¹³C	Ressonância magnética nuclear de Carbono-13
T_c	Temperatura de cristalização

T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T	Transmitância
TG	Termogravimetria
ΔG	Varição de Energia livre de Gibbs
ΔH	Varição de entalpia
ΔS	Varição de entropia
v	Velocidade de variação do potencial
°C	Graus Celsius
g mol⁻¹	gramas por mol
mA cm⁻²	miliampéres por centímetro quadrado
mL	mililitro
mmol	milimol
mol L⁻¹	Mol por litro
mV s⁻¹	milivolts por segundo
s	segundos
V	Volts

Lista de Figuras

CAPÍTULO II

1. Diagrama ilustrando a estrutura proposta para um polímero semicristalino, com regiões cristalinas e regiões amorfas [20] **5**
2. Diversas formas de coordenação do centro metálico ao polímero, na reação de complexação polímero-metal: (I) - monodentada, (II) - polidentada intramolecular e (III) - polidentada intermolecular (L - grupo ligante e M - íon metálico) **7**
3. Reação de polimerização de monômeros na presença de íons metálicos (L - grupo ligante e M - íon metálico) **8**
4. Curva de decomposição térmica de um material: (—) registro da decomposição térmica - TG; (- - -) registro da derivada da curva de decomposição térmica - DTG [17] **10**
5. Curva de DSC da amostra de poli(tereftalato de etileno) (PET), a 20 °C/min [17] **11**
6. Sinal de excitação de voltametria cíclica: variação de potencial em função do tempo **12**

CAPÍTULO IV

7. Fórmula estrutural da unidade monomérica dos polímeros poli(vinilpirrolidona) e poli(4-vinilpiridina) **15**
8. Representação esquemática da parte experimental **19**

9.	Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos	21
----	--	----

CAPÍTULO V

10.	Espectros na região do infravermelho para os polímeros, PVP40 e PVP360, puros e na forma sólida	22
11.	Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para o polímero puro PVP40 e para os complexos PVP40/Cu(II). A razão em mol PVP/Cu(II) está indicada em cada espectro. Gráfico inserido: ampliação da região entre 2000 – 1400 cm^{-1} . A linha pontilhada identifica a banda do PVP puro referente ao estiramento C=O para melhor visualização nos complexos	24
12.	Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para o polímero puro PVP360 e para os complexos PVP360/Cu(II). A razão em mol PVP/Cu(II) está indicada em cada espectro. Gráfico inserido: ampliação da região entre 2000 – 1400 cm^{-1} . A linha pontilhada identifica a banda do PVP puro referente ao estiramento C=O para melhor visualização nos complexos	25
13.	(A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero PVP de diferentes massas molares: PVP40 e PVP360	28
14.	(A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro PVP40 e os complexos PVP40/Cu(NO ₃) ₂ /KSCN obtidos na forma de precipitado. A razão em mol PVP/Cu(II) está indicada em cada espectro	30

15. (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro PVP360 e os complexos $\text{PVP360/Cu(NO}_3)_2/\text{KSCN}$ obtidos na forma de precipitado. A razão em mol PVP/Cu(II) está indicada em cada espectro **30**
16. (A) - Curvas de DSC para o PVP40, sólido, e para os complexos $\text{PVP40/Cu(NO}_3)_2/\text{KSCN}$ obtidos na forma de precipitado e (B) - Curvas de DSC para o PVP360, sólido, e para os complexos $\text{PVP360/Cu(NO}_3)_2/\text{KSCN}$ obtidos na forma de precipitado. A razão em mol PVP/Cu(II) está indicada em cada espectro **32**
17. Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para os polímeros puros PVP40 e P4VP e para as blendas. A razão em mol PVP40/P4VP está indicada em cada espectro. Gráfico inserido: ampliação da região entre $2000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. As linhas pontilhadas identificam a banda do PVP puro referente ao estiramento C=O e a banda do P4VP referente ao estiramento C=N do anel piridínico, para melhor visualização nas blendas **33**
18. Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para os polímeros puros PVP360 e P4VP e para as blendas. A razão em mol PVP360/P4VP está indicada em cada espectro. Gráfico inserido: ampliação da região entre $2000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. As linhas pontilhadas identificam a banda do PVP puro referente ao estiramento C=O e a banda do P4VP referente ao estiramento C=N do anel piridínico, para melhor visualização nas blendas **34**

- 19.** (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para os polímeros puros PVP40 e P4VP e as blendas PVP40/P4VP, obtidos na forma de filme. A razão em mol para as blendas está indicada em cada espectro **35**
- 20.** (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para os polímeros puros PVP360 e P4VP e as blendas PVP360/P4VP, obtidos na forma de filme. A razão em mol para as blendas está indicada em cada espectro **36**
- 21.** (A) - Curvas de DSC para os polímeros puros PVP40 e P4VP e para as blendas PVP40/P4VP, obtidos na forma de filmes. A razão em mol para as blendas está indicada em cada espectro. **38**
- 22.** Gráfico da temperatura de transição vítrea, T_g , em função da fração molar de P4VP: (A) - Para as blendas PVP40/P4VP e (B) - Para as blendas PVP360/P4VP. Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente e a linha sólida representa os valores obtidos com a equação (1) **40**
- 23.** Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para a blenda PVP40/P4VP (1:1) e complexos PVP40/P4VP/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{KSCN}$. Gráfico inserido: ampliação da região entre $1900 - 1400\text{ cm}^{-1}$. As linhas pontilhadas identificam as duas bandas da blenda (C=O do PVP e C=N do P4VP). A razão em mol para os complexos está indicada em cada espectro **41**

- 24.** Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para a blenda PVP360/P4VP (1:1) e complexos PVP360/P4VP/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{KSCN}$. Gráfico inserido: ampliação da região entre 1900 – 1400 cm^{-1} . As linhas pontilhadas identificam as duas bandas da blenda (C=O do PVP e C=N do P4VP). A razão em mol para os complexos está indicada em cada espectro **42**
- 25.** (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para a blenda PVP40/P4VP (1:1), obtida na forma de filme e os complexos PVP40/P4VP/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{KSCN}$ obtidos na forma de precipitado. A razão em mol PVP40/P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro **45**
- 26.** (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para a blenda PVP360/P4VP (1:1), obtida na forma de filme e para os complexos PVP360/P4VP/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{KSCN}$ obtidos na forma de precipitado. A razão em mol PVP360/P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro **46**
- 27.** (A) - Curvas de DSC para a blenda PVP40/P4VP (1:1), obtida na forma de filme, e para os complexos PVP40/P4VP/sal de Cu(II), obtidos na forma de precipitado, e (B) - Curvas de DSC para a blenda PVP360/P4VP (1:1), obtida na forma de filme, e para os complexos PVP360/P4VP/sal de Cu(II), obtidos na forma de precipitado. A razão em mol para os complexos está indicada em cada espectro **47**

- 28.** Voltamogramas cíclicos registrados em $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ para um eletrodo estacionário de cobre imerso em solução aquosa contendo: (A) - H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, (B) - H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + KSCN $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e polímeros $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e (C) H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + KSCN $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e polímeros $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (a linha cheia representa a varredura em direção a região anódica e a curva pontilhada em direção a região catódica). A região entre $-0,85$ e $0,2\text{V}$ foi ampliada para melhor visualização, nos voltamogramas B e C **49**
- 29.** Voltamograma cíclico registrado em $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ para um eletrodo estacionário de cobre imerso em solução aquosa H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ **51**
- 30.** Voltamogramas cíclicos registrados em $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ para um eletrodo estacionário de cobre imerso em solução aquosa contendo: H_2SO_4 1 mol L^{-1} + KSCN $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + e polímeros nas concentrações indicadas (a linha cheia representa a varredura em direção a região anódica e a curva pontilhada em direção a região catódica). Gráficos inseridos: ampliação da região entre: (B) $-0,75$ e $-0,05 \text{ V}$ e (C) $0,0$ e $-0,9 \text{ V}$; para melhor visualização **52**
- 31.** Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para: (A) polímero puro PVP40 e seus complexos e (B) polímero puro PVP360 e seus complexos. **a** - complexo obtido pela dissolução de $\text{PVP}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{KSCN}$ (3:1:2) em solução aquosa, **b** - para o complexo obtido pela dissolução de $\text{PVP}/\text{CuNO}_3/\text{KSCN}$ (2:1:2) em solução aquosa, **c** - para o filme formado na superfície do eletrodo de cobre **54**
- 32.** (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero PVP360 puro, para o complexo $\text{PVP360}/\text{Cu}(\text{II})/\text{SCN}^-$ (2:1:2) e para o filme gerado eletroquimicamente **55**

Lista de Tabelas

CAPÍTULO IV

1. Sais e ácidos utilizados na preparação dos complexos e nos experimentos voltamétricos **16**
2. Composições e características dos filmes obtidos **17**
3. Composições e características dos complexos obtidos **18**

CAPÍTULO V

4. Atribuição das principais bandas do polímero PVP **23**
5. Números de onda para o estiramento C–N do tiocianato nos complexos **27**
6. Parâmetros termogravimétricos referentes ao polímero PVP puro de diferentes massas molares: PVP40 e PVP360 **29**
7. Percentagens de perda de massa nos dois estágios de degradação dos complexos obtidos com o PVP40 e com o PVP360 **31**
8. Parâmetros termogravimétricos referentes aos polímeros PVP e P4VP puros, e as blendas formadas em diferentes razões mol/mol **37**
9. Valores da temperatura de transição vítrea para os polímeros PVP40, PVP360, P4VP e as respectivas blendas poliméricas em diferentes razões mol/mol **39**

10.	Números de onda dos estiramentos C=O e C=N dos complexos PVP/P4VP/Cu(II)	43
11.	Valores das densidades de corrente para o potencial 0,8 V	53

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a formação de complexos entre o polímero poli(vinilpirrolidona) (PVP) e blendas poli(vinilpirrolidona)/poli(4-vinilpiridina) (PVP/P4VP) e o íons Cu(II) na presença do ânion tiocianato. Investigou-se também o comportamento eletroquímico de um eletrodo de cobre em meio contendo íons tiocianato e poli(vinilpirrolidona) de diferentes massas molares.

Numa primeira etapa foi estudada a formação dos complexos entre PVP e Cu(II). Os espectros na região do infravermelho mostram que a complexação ocorre pela formação de ligação coordenada entre os íons Cu(II) e o átomo de oxigênio da carbonila e com os ânions tiocianato coordenados através dos átomos de nitrogênio. As curvas de termogravimetria e de calorimetria diferencial exploratória sugerem uma influência dos íons Cu(II), apresentando uma redução na temperatura de degradação do PVP, bem como valores de T_g pouco maiores que para o PVP puro. Os resultados para as blendas PVP/P4VP mostram que os polímeros são miscíveis, principalmente com relação às curvas de calorimetria diferencial exploratória, que mostram para todas as proporções estudadas apenas um valor de T_g .

Os resultados para os complexos obtidos entre Cu(II) e a blenda PVP/P4VP mostram que a complexação ocorre entre os íons Cu(II) e os componentes da blenda, apresentando deslocamentos nas bandas de estiramento C=O e C=N. As propriedades térmicas são modificadas, apresentando redução na temperatura de degradação da blenda e apenas um valor de T_g , consistente com um caráter miscível para o sistema.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre em meio contendo íons tiocianato e PVP evidenciam a potencialidade deste polímero em modificar as propriedades do eletrodo, como a redução na densidade de corrente anódica de dissolução do metal, e dependentes da concentração do polímero, de sua massa molar e da concentração hidrogeniônica do meio. O filme gerado eletroquimicamente em +0,75 V apresenta espectro na região do infravermelho e curvas de termogravimetria similares aos complexos preparados, destacando assim a participação desses complexos na modificação das propriedades do eletrodo de cobre.

ABSTRACT

The formation of complexes of poly(vinylpyrrolidone) (PVP) and poly(vinylpyrrolidone)/poly(4-vinylpyridine) (PVP/P4VP) blends with Cu(II) cations was studied in the presence of thiocyanate anions. The electrochemical behavior of the copper electrode was investigated in media containing thiocyanate ions and poly(vinylpyrrolidone) with different molecular weights.

The infrared spectra suggest a coordination between the Cu(II) ions and the oxygen atom of the PVP, and the thiocyanate anions are coordinated through nitrogen atoms. The thermal properties of PVP are modified with the complexation, reducing the degradation temperature and increasing the T_g values. The results for PVP/P4VP blends show that the polymers are miscible, with single glass transition temperature for different component compositions.

Infrared spectra for the complexes of Cu(II) and PVP/P4VP blend show that the coordination occurs between Cu(II) ions and the blend components, with displacements in the C=O and C=N stretching bands. The thermal properties show a behavior similar to that observed for the PVP/Cu(II) complexes.

The electrochemical behavior of the copper electrode in thiocyanate ions and PVP media show the potential of this polymer in modify the properties of the electrode. The anodic current density of dissolution of the metal is reduced, and is dependent on the polymer concentration, molecular weight and hydrogen ion concentration. The electrochemical film generated at +0.75 V had infrared spectra and termogravimetric curves very similar to those of the complexes prepared. These results highlight the participation of PVP polymer complexes in the modifications of copper electrode properties.

1. INTRODUÇÃO

Recentemente a incorporação de íons de metais de transição em cadeias poliméricas tornou-se uma rota conveniente para produzir novos materiais, com propriedades distintas dos componentes puros. Esses novos materiais podem ser obtidos com um custo inferior ao necessário para produzir um novo polímero e as mudanças são devidas à formação de complexos de coordenação entre o polímero e o metal [1].

Os complexos polímero-metal apresentam aplicações potenciais como materiais funcionais no campo da catálise e como modelos para sistemas biológicos e semicondutores [2], tratamento de águas residuais [3], recuperação de íons metálicos [4] e inibidores de corrosão [5].

A poli(vinilpirrolidona) é um polímero amorfo e possui alta temperatura de transição vítrea devido a presença do rígido grupo pirrolidona, com capacidade de formar complexos com vários sais de metais de transição.

Complexos polímero-metal de poli(vinilpirrolidona) com Co(II) e Fe(III) foram sintetizados por Liu e colaboradores [6]. Através dos espectros de infravermelho, observaram o deslocamento e assimetria da banda da carbonila do PVP indicando uma interação entre o polímero e os cátions metálicos.

Kuo [7] avaliou o comportamento da poli(vinilpirrolidona) pela adição de perclorato de zinco. Uma nova banda aparece em 1615 cm^{-1} nos espectros de infravermelho, tornando-se mais intensa com o aumento da concentração de íons Zn(II). Esta banda corresponde à coordenação entre o cátion Zn^{2+} e o oxigênio carbonílico do PVP. Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) demonstraram um aumento na temperatura de transição vítrea na presença de íons Zn(II). Esses estudos comprovaram que existe forte interação no complexo PVP/Zn(II).

A interação do complexo polímero-metal poli(vinilpirrolidona)/Li(I) foi investigada por Wu e colaboradores [8]. Através dos espectros de RMN ^{13}C no estado sólido (observaram um deslocamento químico da ressonância referente

ao carbono da C=O quando complexado com o sal de Li(I), os autores constataram que tal interação é mais forte do que para sistemas com ligação de hidrogênio. Com relação à espectroscopia na região do infravermelho, observaram o deslocamento da carbonila para menores números de onda quando complexada ao íon metálico.

Complexos formados entre a poli(4-vinilpiridina) (P4VP) e sais de cobre(II) foram investigados através de análises térmicas e espectroscópicas [9]. Os espectros de infravermelho mostraram um deslocamento da banda de estiramento C=N para maiores números de onda quando complexada ao Cu(II). A coordenação polímero-metal confere diferentes propriedades aos complexos, como um aumento na temperatura de transição vítrea e diminuição na estabilidade térmica, quando comparados ao polímero puro.

Também se investigou o comportamento de complexos formados por poli(vinilpiridinas) (P4VP e P2VP) e iodeto de cobre. Resultados de DSC mostraram aumento na temperatura de transição vítrea com a complexação e dados espectroscópicos sugeriram que o cobre coordena-se com o nitrogênio piridínico. Medidas de condutividade da mistura P2VP/CuI indicaram que o complexo formado comporta-se como polímero semicondutor, devido ao efeito de ressonância do átomo de nitrogênio do anel piridínico [10].

Murugesan [11] constatou em seus estudos que o complexo poli(vinilálcool)/Cu(II) - PVA/Cu(II) é um melhor agente compatibilizante para a polianilina (Pani) do que o poli(vinilálcool) sozinho. O PVA complexado ao cobre, através de interação iônica, aumenta a condutividade e estabilidade térmica da blenda Pani-PVA + Cu(II).

Diversos estudos têm mostrado que os complexos polímero-metal comportam-se como inibidores de corrosão para vários materiais metálicos. Esse comportamento está relacionado estruturalmente com a presença de vários centros de adsorção, como anéis aromáticos e heteroátomos, como o oxigênio e nitrogênio [12].

Mostafa e colaboradores [13] avaliaram o efeito de poli(vinilpirrolidonas) (PVP de diferentes massas moleculares) e poli(vinilpiridinas) (P4VP e P2VP) como inibidores de corrosão para o zinco em solução H_2SO_4 1,0 mol L⁻¹. Observou-se que o efeito inibidor do PVP aumentou com o decréscimo da massa molecular. Com relação às poli(vinilpiridinas), a taxa de corrosão do

zinco usando P4VP como inibidor foi menor do que usando P2VP na mesma concentração.

O polímero poli(vinilpirrolidona) tem recebido particular atenção e tem sido aplicado na inibição de corrosão do cobre em solução ácida - H_2SO_4 2,0 mol L^{-1} [14]. Tal polímero demonstrou que, além de atuar na diminuição da taxa das reações de corrosão anódica e catódica, sua interação com o metal ocorre através do oxigênio carbonílico. Registrou-se uma eficiência de inibição de 66,1% para concentração de PVP de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .

O polímero poli(4-vinilpiridina) foi utilizado como inibidor para a corrosão do cobre em solução de ácido acético 3% [5] e em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} [15], ambos contendo íons tiocianato. Em cada sistema, o complexo polimérico resultante formou um filme protetor na superfície do eletrodo de cobre, que se mostrou resistente à corrosão. Esse caráter inibidor deve-se à interação entre o par de elétrons livres do nitrogênio piridínico e a superfície metálica.

A corrosão e efeito inibidor do aço carbono em HCl 1,0 mol L^{-1} na presença da poli(4-vinilpiridina) e iodeto de potássio foram investigados por Laraby e colaboradores [16]. Eles constataram que a ação inibidora do P4VP aumenta com a sua concentração, mas é consideravelmente elevada pela adição de iodeto de potássio.

2. REVISÃO BIBILOGRÁFICA

2.1 Polímeros

Polímero é uma molécula grande, de alta massa molar, originada da repetição de segmentos ao longo da cadeia; termo originado do grego: *poli* significa muitos e *mero* significa partes ou unidades [17]. Assim, podemos dizer que polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores (monômeros) e o número de monômeros da cadeia polimérica é definido como grau de polimerização, de maneira que mudanças na massa molar (acréscimo ou remoção de unidades monoméricas) não alteram suas propriedades gerais [18].

Desde o início do século passado o desenvolvimento de materiais poliméricos tem se expandido bastante, o que pode ser observado no nosso dia a dia, através da composição dos inúmeros utilitários que nos cercam, tais como: embalagens, máquinas e equipamentos, móveis, brinquedos, eletrodomésticos, produtos de limpeza, remédios, material hospitalar, entre outros [19].

O número de estruturas poliméricas diferentes e possíveis é enorme, pois cada polímero apresenta composição química e estrutura molecular particulares. Assim, os polímeros podem ser classificados com base em sua estrutura sólida, no qual é analisado o modo como as cadeias moleculares estão empacotadas [20].

Polímeros são cristalinos se há uma estrutura química regular e se as cadeias possuem um arranjo totalmente ordenado de seus segmentos. Esses polímeros apresentam temperatura de fusão (T_f) e temperatura de cristalização (T_c). Polímeros amorfos não possuem cadeias ordenadas e suas moléculas encontram-se arranjadas de forma aleatória, formando uma estrutura totalmente desordenada. A fase amorfa é caracterizada por apresentar

temperatura de transição vítrea (T_g). No entanto, uma forma intermediária de empacotamento com propriedades de ambas as formas, caracteriza um polímero semicristalino, que está ilustrado na Figura 1. Em sua grande maioria, os polímeros são semicristalinos e geralmente apresentam T_f , T_c e T_g [20].

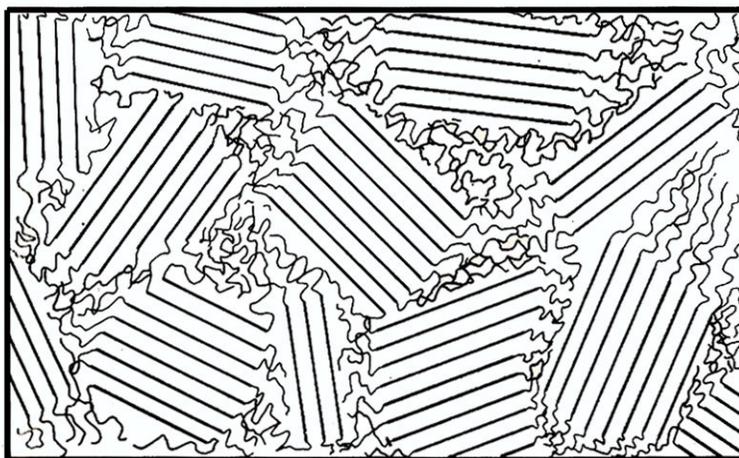


Figura 1. Diagrama ilustrando a estrutura proposta para um polímero semicristalino, com regiões cristalinas e regiões amorfas [20].

2.2 Blendas Poliméricas

A mistura física de homopolímeros (polímeros constituídos de uma única unidade de repetição) ou copolímeros (polímeros constituídos de duas ou mais unidades de repetição) diferentes, sem que haja reação química entre os componentes é denominada blenda polimérica. Vários estudos de blendas são realizados com o objetivo de melhorar e/ou modificar as propriedades dos materiais poliméricos. As blendas poliméricas são importantes materiais que se destacam pela ampla faixa de razão custo/benefício, pois além de representarem uma alternativa mais econômica e rápida para se obter um novo material, podem apresentar propriedades químicas e físicas diferentes dos polímeros puros, proporcionando desempenho desejável para o produto final [21].

Blendas poliméricas são, na sua maioria, imiscíveis e por isso tendem a separar fases, formando misturas heterogêneas. Uma blenda é miscível quando suas moléculas estão misturadas de forma homogênea, apresentando

uma única fase. Nestas blendas, as interações entre os componentes poliméricos são predominantemente intermoleculares, como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e Van der Waals [22].

Geralmente, as blendas poliméricas imiscíveis são compatibilizadas para atingirem um desempenho satisfatório. Os agentes compatibilizantes são geralmente copolímeros (enxertado, em bloco ou ao acaso) que possuem segmentos capazes de interações específicas com os componentes da blenda [21]. Outro modo para induzir a compatibilidade entre os componentes da blenda é a coordenação com sais de metais de transição [23].

2.3 Complexos Polímero-Metal

Um complexo polímero-metal é composto por um polímero e íons metálicos, e esta interação ocorre através de ligações coordenadas. Um polímero ligante contém em sua cadeia, sítios de coordenação tais como, nitrogênio, oxigênio ou enxofre [24]. A natureza da cadeia polimérica, o grau de ligações cruzadas, a geometria de coordenação dos centros metálicos ao ligante são decisivos para a estabilidade térmica dos complexos [25,26].

A coordenação de metais de transição em polímeros ou blendas poliméricas representa um mecanismo importante para melhorar e/ou induzir a compatibilidade entre componentes diferentes e gerar sistemas que exibam propriedades físicas superiores com relação às dos materiais puros. O componente principal nestas misturas é um sal que contenha um centro metálico com orbitais d semipreenchidos, e este metal deve apresentar capacidade de coordenação com moléculas neutras ou íons [23].

Os complexos polímero-metal podem ser classificados de acordo com a posição ocupada pelo íon metálico, que é decidida pelo método de preparação. Dois métodos importantes incluem a complexação entre o grupo funcional ancorado em uma matriz polimérica e o íon metálico e a reação de polimerização de monômeros na presença de íons metálicos [24], que serão demonstrados a seguir.

O ambiente estrutural da função ligante, bem como a conformação da cadeia polimérica são fatores determinantes para a habilidade de complexação

polímero-metal [25]. Este tipo de complexos é preparado pela reação química do ligante polimérico com o metal e sua estrutura de coordenação pode não ser bem definida. Assim, as interações do metal com o polímero podem ocorrer de diversas formas resultando em diferentes estruturas de coordenação [24], como mostra a Figura 2.

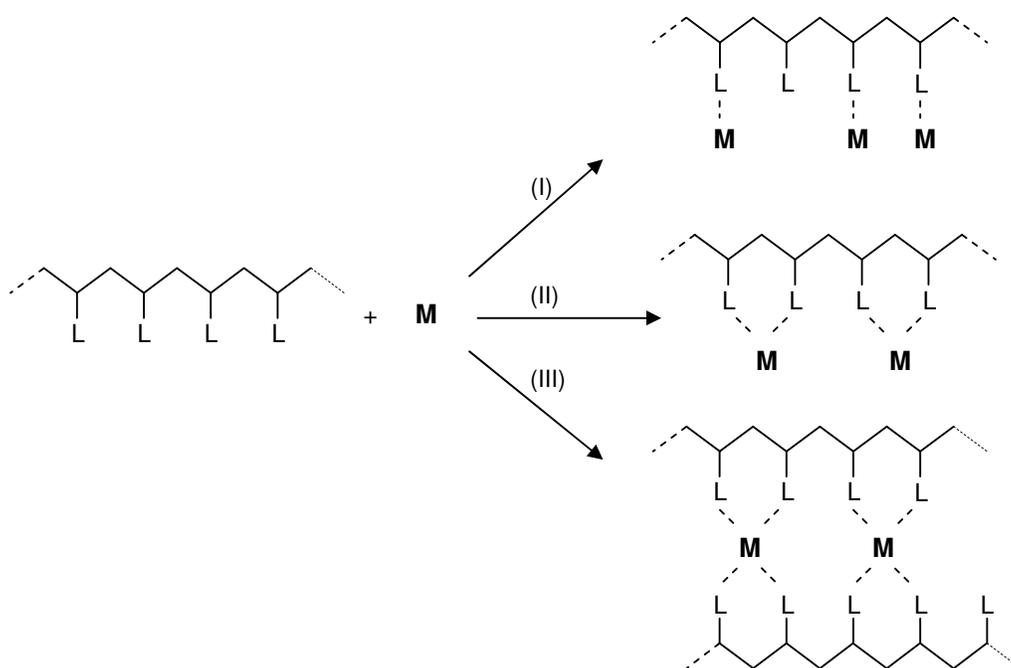


Figura 2. Diversas formas de coordenação do centro metálico ao polímero, na reação de complexação polímero-metal: (I) - monodentada, (II) - polidentada intramolecular e (III) - polidentada intermolecular (L - grupo ligante e M - íon metálico).

Outro método de preparação dos complexos polímero-metal baseia-se na reação de polimerização de monômeros contendo metais. Esses complexos apresentam uma estrutura de coordenação mais definida e ordenada quando comparada a complexação direta do polímero com o íon metálico [24]. A reação para a formação de tais complexos está exemplificada na Figura 3.

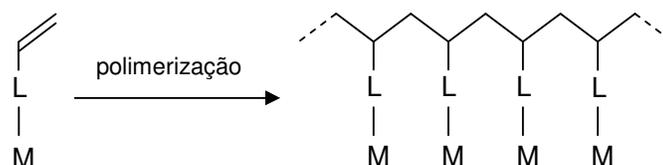


Figura 3. Reação de polimerização de monômeros na presença de íons metálicos. (L - grupo ligante e M - íon metálico).

Diversas técnicas, como espectroscopia na região do infravermelho e de ressonância magnética, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, têm sido utilizadas para caracterizar os complexos polímero-metal, bem como elucidar o tipo de interação existente entre eles.

2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas, que compreende uma faixa de 10.000 a 100 cm^{-1} . Esta radiação quando absorvida pela matéria converte-se em energia de vibração molecular, sendo quantizado este processo de absorção. Logo, o espectro aparece como uma série de bandas características das ligações químicas e grupos funcionais presentes no composto [27].

As deformações axiais e as deformações angulares são os dois tipos de vibrações moleculares presentes em uma molécula, sendo importante salientar que o modo vibracional deve provocar mudança no momento dipolar para que tal absorção origine bandas na região do infravermelho. Vibrações de deformação axial são movimentos rítmicos ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente, já vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação. Ocorrem nesta região absorções correspondentes a grupos funcionais importantes tais como -OH , -NH , C=N e C=O [27], comumente presentes nas

estruturas poliméricas como, por exemplo, em poli(vinilálcool), polianilina, poli(4-vinilpiridina), poli(2-vinilpiridina) e poli(vinilpirrolidona).

Analisando os espectros na região do infravermelho podemos caracterizar inúmeros compostos, como polímeros e suas blendas, através de seus grupos funcionais e também identificar interações intra e intermoleculares e complexação. O deslocamento, alargamento ou aparecimento de certas bandas podem ser observados quando ocorre algum tipo de interação em sistemas poliméricos, seja interação polímero-polímero ou polímero-metal.

Trabalhos anteriores têm revelado que a banda da carbonila referente ao polímero poli(vinilpirrolidona) quando complexada com cátions metálicos, como Co(II), Fe(III), Zn(II) e Li(I) [6-8] sofre um deslocamento para diferentes números de onda e provoca o surgimento de novas bandas, sugerindo a interação do oxigênio carbonílico com estes cátions. Um deslocamento também foi constatado na formação de complexos entre poli(vinilpiridinas) e cátions como Cu(II) e Cu(I) [9,10].

2.5 Análise Térmica

As técnicas termoanalíticas são definidas como métodos nos quais se mede a variação de uma determinada propriedade física de uma amostra em função do tempo ou da temperatura. Essa definição foi proposta por Mackenzie [28] e aceita pela Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTA). Essas técnicas fornecem resultados na forma de curvas, as quais contêm informações a respeito da variação do parâmetro medido [17] e têm a possibilidade de caracterizar qualitativa e quantitativamente um grande número de materiais em uma ampla faixa de temperatura [28].

2.5.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é a técnica que acompanha a variação da propriedade física **massa**, da amostra em função do tempo (com a temperatura constante - modo isotérmico), ou em função da temperatura. O tipo mais comum de experimentos empregando esta técnica é a “Termogravimetria

Dinâmica”, em que se submete a amostra a uma variação constante de temperatura (controlada por um programador), em um forno, enquanto uma balança monitora sua massa. A técnica TG é essencialmente aplicável quando se deseja acompanhar mudanças de massa envolvidas em um experimento, seus resultados são fundamentalmente de ordem quantitativa [29].

Instrumentos equipados com computador permitem acompanhar as alterações sofridas pela amostra e podem fornecer também a derivada da curva. Nestes equipamentos, a velocidade de variação de massa em função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt) é denominada termogravimetria derivada - DTG. A curva de DTG é muito útil nos casos em que o registro de TG apresenta sobreposições decorrentes do tipo de amostra ou mesmo das condições experimentais. A Figura 4 mostra um exemplo de curva de TG, em que foi calculada a curva de DTG [17].

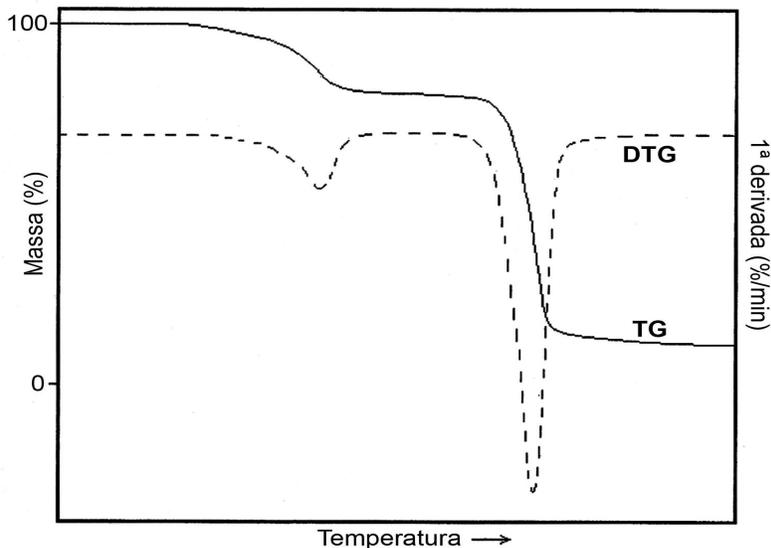


Figura 4. Curva de decomposição térmica de um material: (—) registro da decomposição térmica - TG; (- - -) registro da derivada da curva de decomposição térmica - DTG [17].

Os resultados de uma medida de TG podem ser afetados por diversos fatores experimentais e instrumentais. Podemos citar: forma da amostra, velocidade de aquecimento, atmosfera do forno, tamanho e geometria do cadinho [17].

2.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Quando uma substância sofre uma mudança química ou física, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Esta medida da variação de entalpia entre a amostra e um material de referência ou padrão (material inerte), em função de uma programação controlada de temperatura, constitui a base da técnica conhecida como Calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas obtidas por meio desta técnica representam realmente a quantidade de energia elétrica fornecida para o sistema, assim as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação [17].

A Figura 5 mostra uma curva de DSC típica, onde três tipos básicos de transformações podem ser detectados: transformações endotérmicas e transformações exotérmicas (transições de primeira ordem) e transições de segunda ordem [17]. As variações de entalpia são chamadas de transições de primeira ordem (ex.: cristalização (T_c), fusão (T_f)). Como exemplo de transição de segunda ordem pode ser citada a temperatura de transição vítrea, T_g , na qual a entalpia não sofre variação, mas a capacidade calorífica sofre uma mudança repentina, resultando em um desvio da linha base [30].

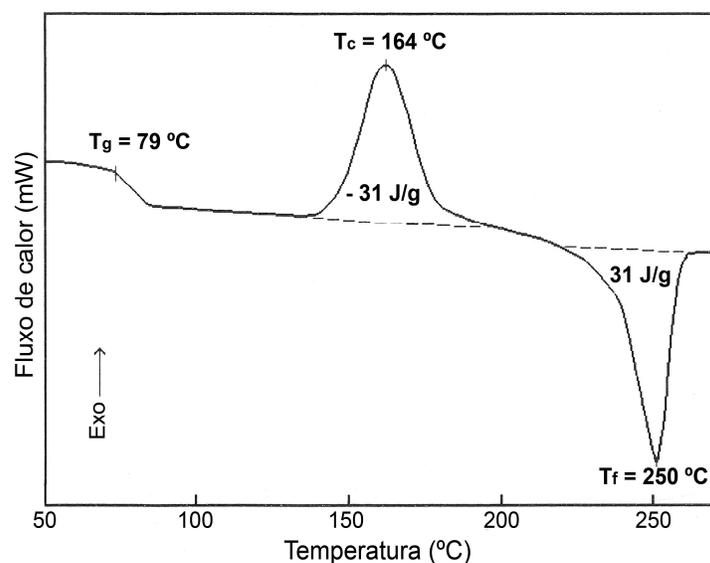


Figura 5. Curva de DSC da amostra de poli(tereftalato de etileno) (PET), a 20 °C/min [17].

2.6 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial [31]. Assim, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho (ET) ao se aplicar um potencial entre ele (ET) e um eletrodo auxiliar (EA). Tem-se também a presença de um eletrodo de referência (ER), que é usado para medir o potencial do eletrodo de trabalho. O parâmetro ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i), sendo o registro da corrente em função do potencial, denominado voltamograma [32].

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente utilizada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos, apresentando a habilidade de rapidamente fornecer informações, por exemplo, sobre processos redox [33]. Neste tipo de voltametria, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho ao se aplicar um potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, como mostrado na Figura 6. O potencial é cíclico entre dois valores: o potencial varia, inicialmente, de forma linear, até um potencial máximo e depois o potencial volta linearmente ao seu valor inicial [31].

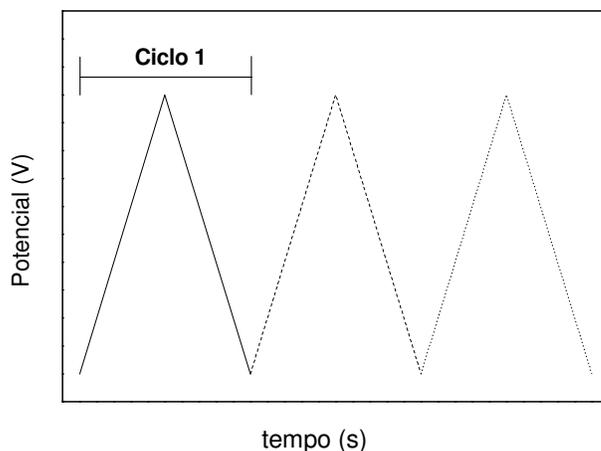


Figura 6. Sinal de excitação de voltametria cíclica: variação de potencial em função do tempo.

2.7 Inibidores de Corrosão

A corrosão consiste na reação de um metal com os elementos do seu meio, onde o metal é convertido a um estado não metálico. Com isto, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade e ductibilidade [34]. Os materiais metálicos podem ter sua resistência à corrosão ampliada pela utilização de métodos ou técnicas de proteção anticorrosiva. Dentre estes métodos ou técnicas podem ser citadas a proteção catódica e anódica, os revestimentos, e ainda os inibidores de corrosão.

Inibidores de corrosão são substâncias ou misturas de substâncias que, em condições adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam o processo corrosivo [34]. Dependendo da forma de atuação, os inibidores podem ser classificados como: **inibidores anódicos** - atuam reprimindo reações anódicas, pela formação de um filme aderente na superfície do metal; **inibidores catódicos** - reprimem as reações catódicas, pela formação de produtos insolúveis que envolvem a área catódica e **inibidores de adsorção** - formam uma película protetora por adsorção à superfície metálica.

Compostos orgânicos em meio ácido podem estar protonados e assim formar cátions orgânicos. Considerando que a superfície metálica em meio ácido encontra-se carregada positivamente, ocorre uma redução da eficiência de inibição para estes compostos [35]. Deste modo, a adição de ânions à solução têm sido interessante para aumentar a adsorção desses cátions orgânicos e assim realçar o caráter inibidor de tais compostos em meio ácido [12,35].

Os polímeros poli(vinilpirrolidona), poli(4-vinilpiridina) e poli(2-vinilpiridina) reduziram a taxa de corrosão do zinco em meio ácido [13].

Compostos poliméricos são de grande interesse como inibidores de corrosão de diversos materiais, sendo que alguns polímeros apresentam a possibilidade de formar um filme polimérico protetor. Estudos utilizando a poli(4-vinilpiridina) em meios ácidos, na presença de íons como tiocianato mostraram resistência à corrosão de um eletrodo de cobre, devido à formação de um filme polimérico protetor [5,15].

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

- Preparar e caracterizar os complexos formados entre o polímero poli(vinilpirrolidona) e a blenda poli(vinilpirrolidona)/poli(4-vinilpiridina) com sal de Cu(II), na presença do ânion tiocianato. Este ânion têm como característica formar produtos insolúveis;
- Avaliar e caracterizar as propriedades dos filmes formados entre os polímeros poli(vinilpirrolidona)/poli(4-vinilpiridina);
- Avaliar o comportamento eletroquímico de um eletrodo de cobre em meio contendo o polímero poli(vinilpirrolidona).

3.2 Objetivos Específicos

- Preparar os complexos PVP/Cu(II) e PVP/P4VP/Cu(II) na presença do ânion tiocianato, bem como os filmes PVP/P4VP, em várias proporções;
- Avaliar através dos espectros vibracionais na região do infravermelho as interações polímero/metal nos complexos, bem como as interações nos filmes PVP/P4VP;
- Analisar as propriedades térmicas dos complexos e filmes, através das técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial;
- Avaliar o comportamento eletroquímico de um eletrodo de cobre em meio contendo o polímero poli(vinilpirrolidona), na presença do ânion tiocianato, utilizando a técnica eletroanalítica de voltametria cíclica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 *Polímeros*

O polímero poli(vinilpirrolidona) [PVP], é um polímero amorfo que apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) na faixa de 170 °C. Neste trabalho utilizou-se poli(vinilpirrolidonas) de diferentes massas molares: PVP – 40.000 g.mol⁻¹ (PVP40 - Sigma Aldrich) e PVP – 360.000 g.mol⁻¹ (PVP360 - Sigma Aldrich e Scientific Polymer Products). O polímero PVP360 de procedência Sigma Aldrich foi utilizado apenas nos experimentos voltamétricos.

O polímero poli(4-vinilpiridina) [P4VP], também é um polímero amorfo que apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) na faixa de 140-150 °C. O P4VP utilizado apresenta massa molar de 200.000 g.mol⁻¹ (Scientific Polymer Products). Os polímeros foram utilizados sem prévia purificação. As fórmulas estruturais do PVP e do P4VP estão representadas na Figura 7.

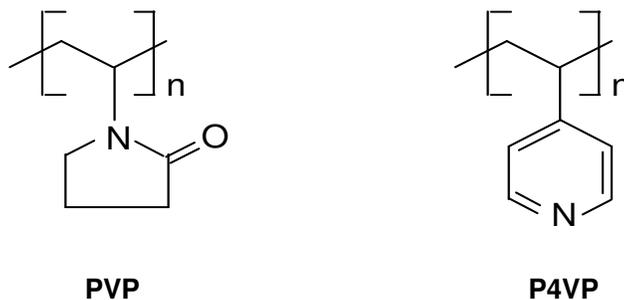


Figura 7. Fórmula estrutural da unidade monomérica dos polímeros poli(vinilpirrolidona) e poli(4-vinilpiridina).

4.1.2 Sais

Os sais e ácidos utilizados para a preparação dos complexos, bem como para os experimentos voltamétricos estão listados na Tabela 1, com suas respectivas procedências. Todos os reagentes foram usados sem prévia purificação.

Tabela 1. Sais e ácidos utilizados na preparação dos complexos e nos experimentos voltamétricos.

Sais/Ácidos	Fórmula Química	Procedência
Nitrato cúprico trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Synth
Tiocianato de potássio	KSCN	Vetec
Ácido Acético	CH_3COOH	Nuclear
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Nuclear

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação dos filmes PVP/P4VP

Os filmes PVP/P4VP foram preparados pela mistura das soluções em diferentes porcentagens em mol, com relação à unidade monomérica dos polímeros. O PVP foi dissolvido em solução aquosa (15 mL) e o P4VP em solução de ácido acético 3% (15 mL). Após a mistura, as soluções permaneceram 24 horas sob agitação e foram vertidas sobre placas de poliestireno (15 cm de diâmetro) para evaporação do solvente. Finalmente, os filmes foram secos sob vácuo a temperatura ambiente por 24 h. A Tabela 2 mostra as composições e características dos filmes obtidos.

Tabela 2. Composições e características dos filmes obtidos.

Razão PVP/P4VP	PVP (mmol)	P4VP (mmol)	Características
1:0	4,504	-	Filmes transparentes: quebradiço (PVP40) maleável (PVP360)
3:1	3,378	1,126	Filmes transparentes: quebradiço (PVP40) maleável (PVP360)
1:1	2,252	2,252	Filmes transparentes: quebradiço (PVP40) maleável (PVP360)
1:3	1,126	3,378	Filmes transparentes: quebradiço (PVP40) maleável (PVP360)
0:1	-	4,504	Filme transparente e maleável

4.2.2 Preparação dos complexos

Os complexos PVP/Cu(NO₃)₂/KSCN e PVP/P4VP/Cu(NO₃)₂/KSCN foram preparados pela mistura física das soluções em várias razões mol/mol, com relação à unidade monomérica do polímero. Inicialmente o PVP foi solubilizado em 15 mL de água destilada e após os componentes Cu(NO₃)₂.3H₂O e KSCN serem solubilizados em 15 mL de água, as soluções foram misturadas. Quando os complexos foram preparados com a mistura de PVP/P4VP (blenda), os dois polímeros foram dissolvidos em uma mistura de 15 mL de água destilada com 15 mL de solução de ácido acético 3%. Em ambas as preparações, as soluções obtidas pela mistura foram deixadas sob agitação por aproximadamente 3 h. Os produtos sólidos foram filtrados, lavados seguidamente com água destilada e secos em estufa a vácuo a temperatura de 60 °C por 24 h. As composições e características dos complexos obtidos estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Composições e características dos complexos obtidos.

PVP/Cu(II)	PVP (mmol)	P4VP (mmol)	Cu(II) (mmol)	KSCN (mmol)	Características *
3:1	4,504	-	1,501	3,002	pó, opaco, marrom escuro
2:1	4,504	-	2,252	4,504	pó, opaco, marrom
PVP/P4VP/Cu(II)					
8:1	2,252	2,252	0,563	1,126	pó, opaco, verde-musgo escuro
4:1	2,252	2,252	1,126	2,252	pó, opaco, verde-musgo escuro
2:1	2,252	2,252	2,252	4,504	pó, opaco, verde-musgo
1:1	2,252	2,252	4,504	9,008	pó, opaco, verde-musgo claro

* As características foram semelhantes nos sistemas PVP40/sal de Cu(II) e PVP360/sal de Cu(II). Vale também para os sistemas PVP40/P4VP/sal de Cu(II) e PVP360/P4VP/sal de Cu(II).

A representação esquemática da parte experimental, para a preparação das blendas PVP/P4VP (I), bem como para os complexos com PVP (II) e mistura dos polímeros (III), está na Figura 8.

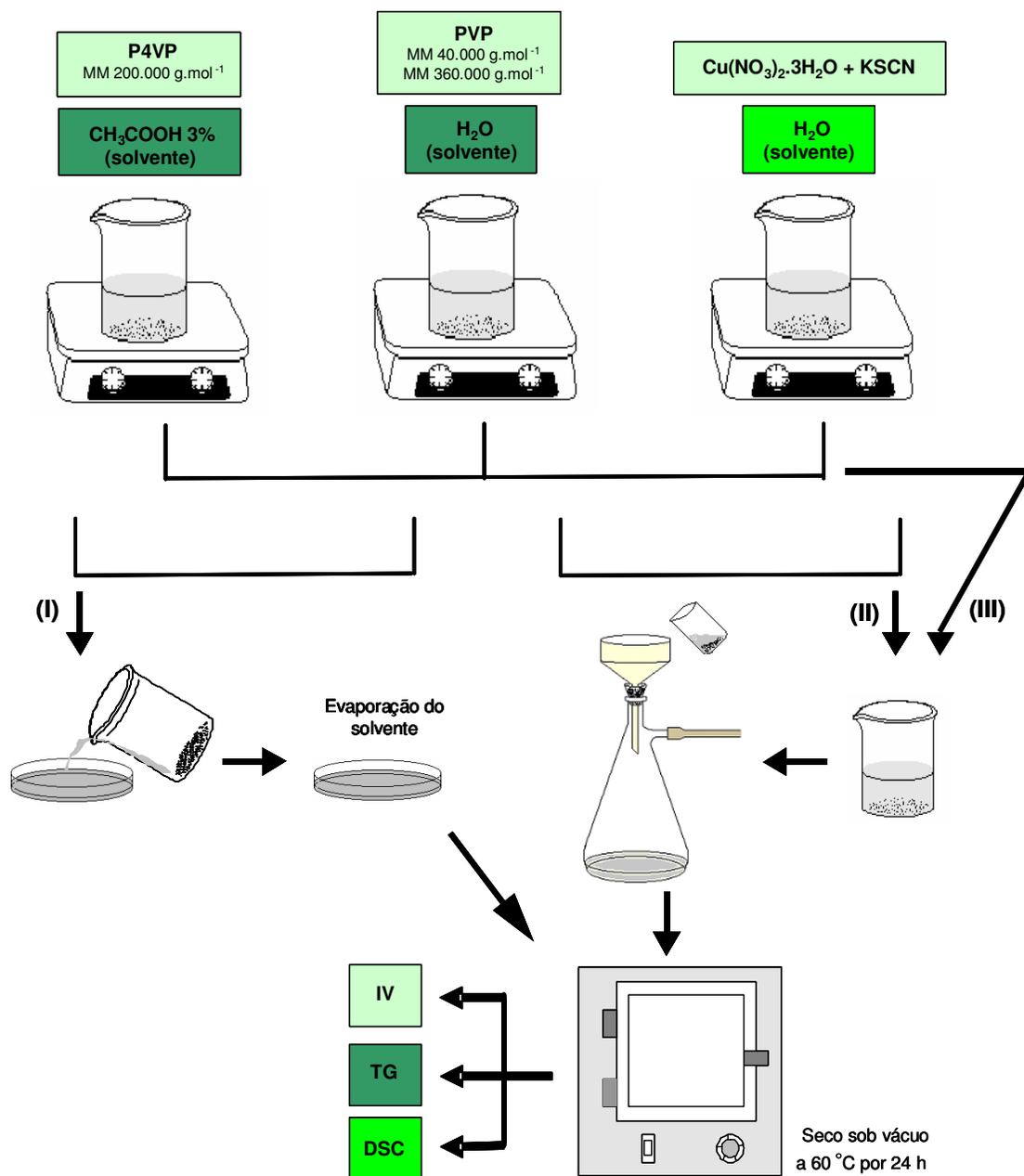


Figura 8. Representação esquemática da parte experimental.

4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Para obtenção dos espectros na região do infravermelho foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer 16PC. Os

espectros foram obtidos na forma de pastilha de KBr para os polímeros puros e para os complexos, onde houve a formação de precipitado. Para as soluções que formaram filmes e também para os polímeros puros, os espectros foram obtidos diretamente dos filmes.

4.2.4 Termogravimetria (TG)

Os experimentos termogravimétricos foram realizados em um equipamento Shimadzu TGA-50. Para isto, amostras com massas entre 5,0 e 20,0 mg foram submetidas a corridas de temperatura (de 30 °C até 650 °C), com taxa de aquecimento constante de 10 °C.min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 150 mL.min⁻¹.

4.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento Shimadzu DSC 50, calibrado com índio. Primeiramente, as amostras foram aquecidas até 165 °C e após esta corrida foram efetuados choques térmicos, sendo as amostras resfriadas em nitrogênio líquido. A seguir foi realizada a segunda corrida, na faixa de 30 - 240 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e sob fluxo de nitrogênio de 150 mL.min⁻¹.

4.2.6 Experimentos Eletroquímicos

As medidas eletroquímicas foram realizadas com o uso de um potenciostato Radiometer Copenhagen VoltaLab® 10 juntamente com o logiciário VoltaMaster 4.0 para aquisição e tratamento de dados.

Para obtenção dos voltamogramas cíclicos, as soluções empregadas foram obtidas pela dissolução dos reagentes em água destilada e desionizada. Uma atmosfera saturada de nitrogênio foi mantida durante todos os experimentos, onde as soluções foram desoxigenadas com borbulhamento de nitrogênio por aproximadamente 8 min antes de cada experimento.

A célula eletroquímica utilizada continha cinco aberturas: três foram utilizadas para os eletrodos e duas para borbulhamento de nitrogênio. O eletrodo auxiliar (EA) foi um bastão de grafite e o eletrodo de referência (ER) foi um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) conectado à célula através de um capilar de Luggin-Haber, sendo que todos os potenciais mencionados neste trabalho referem-se a este eletrodo. O eletrodo de trabalho (ET) foi um disco de cobre eletrolítico (99,99% de pureza) com área geométrica de $0,50 \text{ cm}^2$. Antes de cada experimento, a superfície do eletrodo foi polida mecanicamente com lixa, sendo em seguida limpo em ultra-som, desengordurado com acetona, lavado com água desionizada e secado com jatos de ar.

Os experimentos foram realizados usando variação triangular simples de potencial (voltametria cíclica) entre os potenciais $E_{\lambda,c} = -1,05 \text{ V}$ e $E_{\lambda,a} = 0,8 \text{ V}$. Inicialmente o eletrodo foi polarizado durante 5 min em $-1,20 \text{ V/ECS}$ e 3 min em $-1,05 \text{ V/ECS}$ para remover os óxidos formados espontaneamente. A representação esquemática da cela eletroquímica utilizada em todos os experimentos está demonstrada na Figura 9.

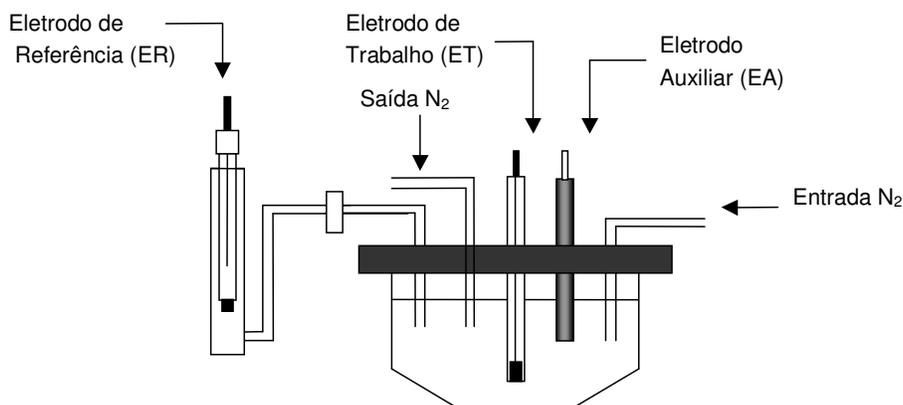


Figura 9. Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Complexos PVP/sal de Cu(II)

5.1.1 *Espectroscopia na região do infravermelho*

Na Figura 10 estão apresentados os espectros vibracionais para os polímeros PVP40 e PVP360 e na Tabela 4 estão listados os números de onda e atribuição vibracional de algumas bandas fundamentais.

Os espectros vibracionais permitem avaliar possíveis deslocamentos das bandas dos polímeros após a complexação com íons Cu(II) e ânion tiocianato.

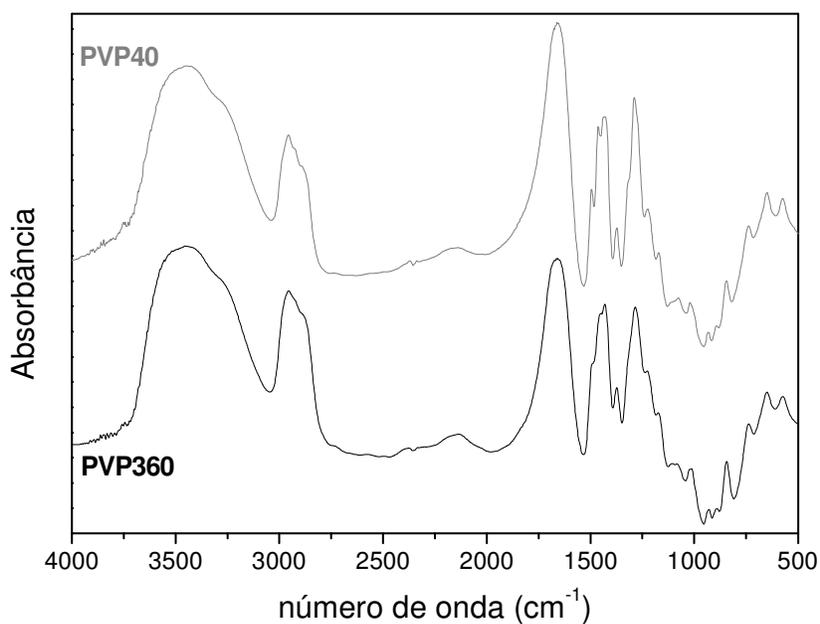


Figura 10. Espectros na região do infravermelho para os polímeros, PVP40 e PVP360, puros e na forma sólida.

Tabela 4. Atribuição das principais bandas do polímero PVP.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
2950 - 2930	Estiramento CH ₂ e CH alifáticos
1660 (1670)	Contribuição dos estiramentos dos grupos C=O e C–N
1460 - 1429	Deformação angular CH ₂ (bending)
1374	Deformação angular simétrica CH ₂ (wagging)
1290	Estiramento C–N–C
730	Deformação angular assimétrica CH ₂ (rocking)

Para ambos os polímeros, PVP40 e PVP360, a banda de absorção observada em 1660 cm⁻¹ é uma combinação da contribuição dos estiramentos dos grupos C=O e C–N [36]. Esta banda exibe um deslocamento para menores números de onda quando o polímero está complexado a íons metálicos, indicando que para o PVP a coordenação ocorre através da formação de ligação entre o oxigênio do grupo C=O e íons metálicos. A formação da ligação M-O carbonílico ocorre através da doação do par de elétrons livres do oxigênio.

Nas Figuras 11 e 12 são apresentados os espectros, na região do infravermelho para o PVP puro, PVP40 e PVP360, respectivamente e os complexos PVP/Cu(II) na presença do ânion tiocianato. Analisando a Figura 11, que corresponde aos complexos formados com o PVP40 e íons Cu(II), observa-se que há um deslocamento para menores números de onda na banda referente ao estiramento C=O. Para todas as proporções polímero/íon Cu(II) observa-se o mesmo deslocamento na banda de estiramento vibracional C=O, de 1660 para 1629 cm⁻¹. Isso pode ser devido a vários fatores, entre eles uma "saturação" na coordenação para a relação 2:1, a partir da qual a adição de íons Cu(II) não reflete em formação de ligação. Em todo caso, para a relação 3:1 é possível se observar, na parte destacada da Figura 11, que há um ombro na região de 1660 cm⁻¹, possivelmente devido a grupos C=O não complexados, menos proeminente para a relação polímero/íon 2:1 e não observada para a relação 1:1. O mesmo comportamento é observado nos espectros da Figura 12

para o polímero PVP360, tanto com relação ao deslocamento da banda vibracional C=O para menores números de onda (1635 cm^{-1}) quanto à presença de um ombro na região de 1660 cm^{-1} , relativo a grupos C=O não complexados.

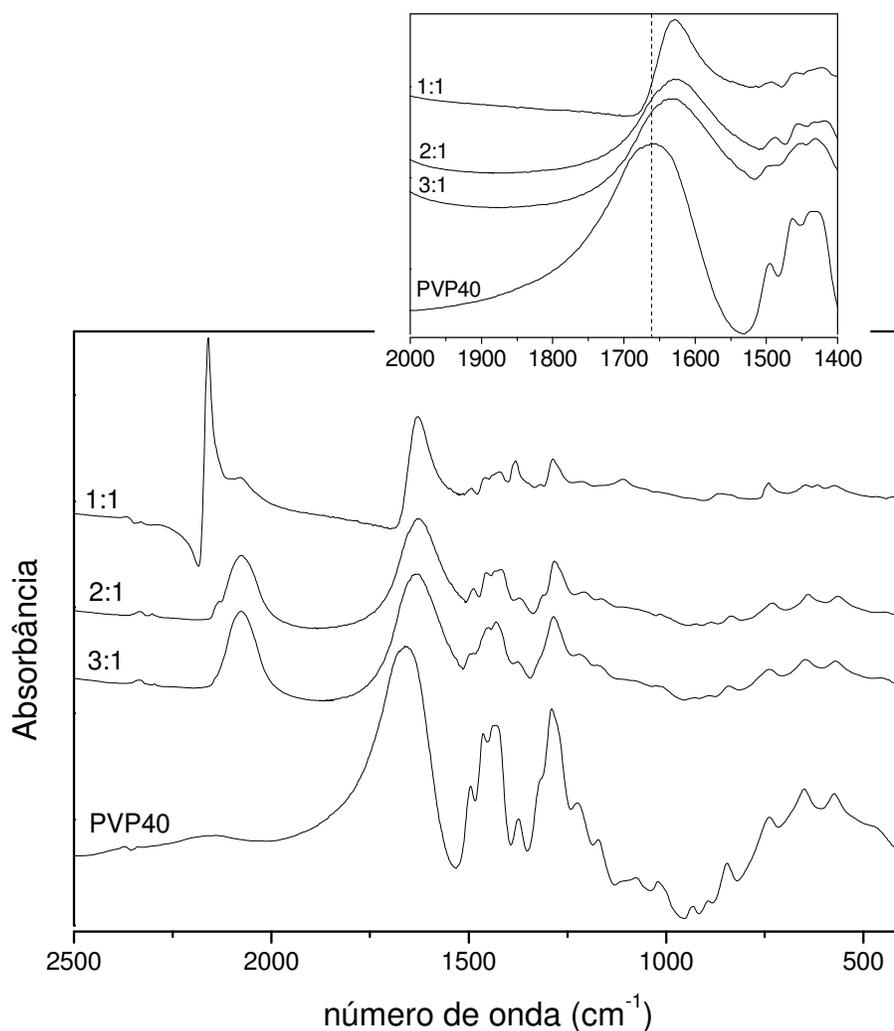


Figura 11. Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para o polímero puro PVP40 e para os complexos PVP40/Cu(II). A razão em mol PVP/Cu(II) está indicada em cada espectro. Gráfico inserido: ampliação da região entre $2000 - 1400\text{ cm}^{-1}$. A linha pontilhada identifica a banda do PVP puro referente ao estiramento C=O para melhor visualização nos complexos.

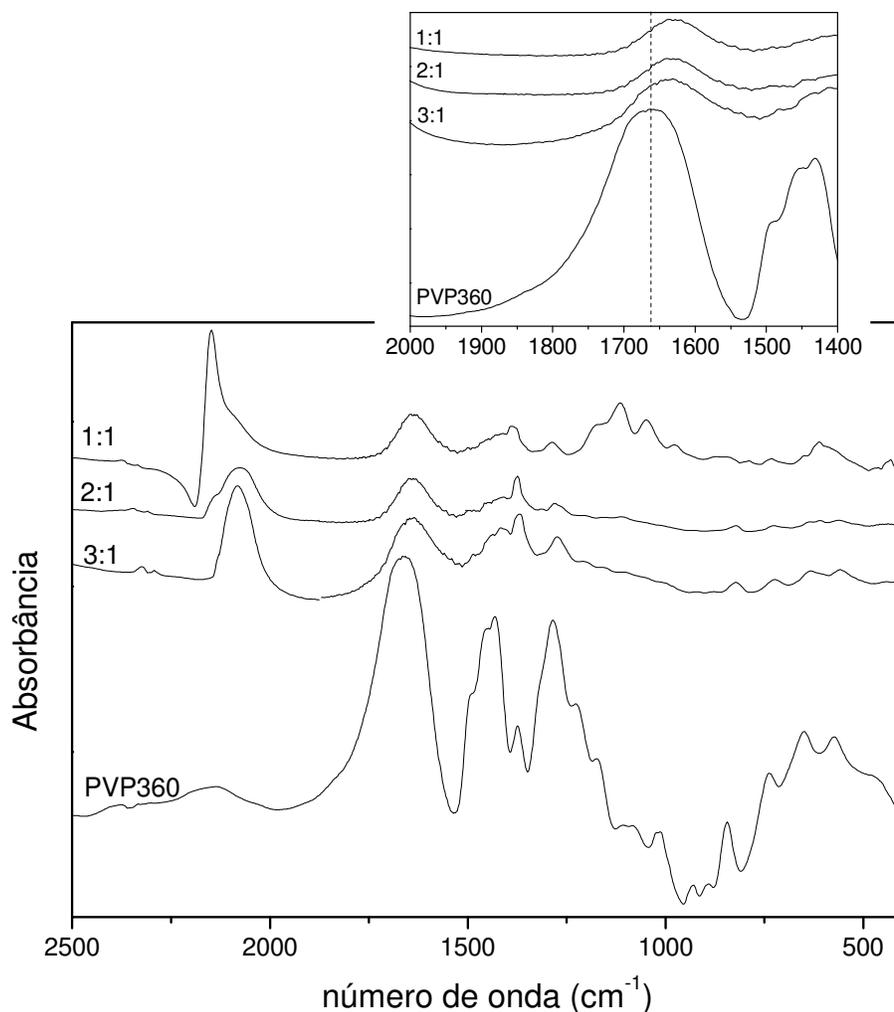


Figura 12. Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para o polímero puro PVP360 e para os complexos PVP360/Cu(II). A razão em mol PVP/Cu(II) está indicada em cada espectro. Gráfico inserido: ampliação da região entre 2000 – 1400 cm^{-1} . A linha pontilhada identifica a banda do PVP puro referente ao estiramento C=O para melhor visualização nos complexos.

Aparentemente não há diferenças significativas nos espectros vibracionais dos complexos formados com o PVP40 e PVP360, inclusive a diferença entre os números de onda da banda de estiramento C=O em 1660 cm^{-1} em ambos, PVP40 e PVP360, desloca-se para 1629 cm^{-1} no PVP40 complexado e para 1635 cm^{-1} para o PVP360, e levando-se em consideração que são bandas vibracionais largas, esta diferença pode ser considerada pequena e não sendo reflexo de variação na interação Cu(II)/polímero.

Trabalhos anteriores descrevem um comportamento similar para complexos formados com o polímero PVP e íons metálicos. Kuo e col. observaram o deslocamento da banda da carbonila para 1615 cm^{-1} , ou seja, para menores números de onda, no complexo PVP/Zn(II) [7]. Para o complexo PVP/Li(I), os espectros vibracionais também exibiram a banda C=O em menores números de onda - 1650 cm^{-1} quando complexada ao íon metálico [8].

O grupo tiocianato SCN^- pode estar coordenado ao metal através do nitrogênio ou do enxofre, ou ambos ($\text{M-NCS-M}'$), formando pontes [37]. A espectroscopia na região do infravermelho é uma excelente técnica para avaliar o modo de coordenação do ânion SCN^- em complexos metálicos, uma vez que os espectros fornecem os três modos vibracionais deste ânion, estiramentos C-N e C-S e a deformação angular SCN [38].

A observação de bandas vibracionais do tiocianato pode ser dificultada pela presença de bandas vibracionais do polímero e também por sua intensidade. Este comportamento é observado pelas bandas referentes ao estiramento C-S e deformação angular SCN. Os espectros do PVP, Figuras 11 e 12, exibem várias bandas na faixa de $860\text{-}730\text{ cm}^{-1}$. Estudos sugerem que é nesta região que aparecem as bandas de estiramento referente ao C-S: $860\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ para ligação pelo N e $720\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ para complexos ligados pelo S. Com relação à deformação angular SCN, complexos que se apresentam ligados pelo N exibem um único pico próximo a 480 cm^{-1} , ao passo que complexos com ligações pelo S mostram algumas bandas fracas próximo de 420 cm^{-1} [38].

O terceiro modo de vibração do ânion tiocianato coordenado a um centro metálico refere-se ao estiramento C-N, cujas bandas aparecem em números de onda maiores. Complexos ligados pelo N exibem bandas de estiramento C-N em números de onda próximos ou menores que 2070 cm^{-1} , enquanto complexos com ligação pelo S exibem bandas em números de ondas maiores que 2100 cm^{-1} [38]. Contudo outros fatores podem estar presentes e alterar as posições destas bandas.

Os espectros para os complexos formados com o PVP, Figuras 11 e 12, exibem bandas mais intensas na região de estiramento C-N. Na Tabela 5 estão listados os números de onda para a banda de estiramento C-N do tiocianato nos complexos.

Para os complexos formados com PVP40 e PVP360, observa-se a banda de estiramento C–N na região de 2076-2072 cm^{-1} , o que caracteriza a coordenação do tiocianato como ocorrendo através do nitrogênio. Estudos de raio-X demonstram que, geralmente, metais da 1ª série de transição, no estado de oxidação 2+, como o Cu(II), coordenam-se com o tiocianato pela formação de ligação metal-nitrogênio [39].

Tabela 5. Números de onda para o estiramento C–N do tiocianato nos complexos.

Complexos PVP/Cu(II) (Razão molar)	Estiramento C–N (cm^{-1})
PVP40/Cu(II)	
3:1	2076
2:1	2076** 2145*
1:1	2073* 2154**
PVP360/Cu(II)	
3:1	2075
2:1	2074** 2147*
1:1	2072* 2148**

** Banda principal e * Aparece com um ombro na banda principal.

É interessante notar que a partir da relação polímero/íon Cu(II) de 2:1, há o aparecimento de uma banda entre 2154-2145 cm^{-1} , devido à formação de tiocianato de Cu(II), $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, para ambos os polímeros PVP40 e PVP360. Esta banda não é observada na relação 3:1, aparece pouco intensa na relação 2:1 e é proeminente no espectro da relação 1:1. Os resultados sugerem que para a relação 2:1 já se tem uma complexação máxima, e a partir desta relação, a adição de íons Cu(II) e tiocianato, provoca a precipitação de $\text{Cu}(\text{SCN})_2$.

5.1.2 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas para o polímero PVP de diferentes massas molares, PVP – 40.000 g.mol⁻¹ (PVP40) e PVP – 360.000 g.mol⁻¹ (PVP360), estão mostradas na Figura 13(A). Observa-se uma perda inicial de massa na faixa de 30-100 °C, associada à perda de umidade presente nas amostras. Os polímeros PVP40 e PVP360 apresentam apenas um estágio de decomposição, e seus parâmetros como as temperaturas inicial e final de degradação, bem como a temperatura de degradação máxima (determinada a partir das derivadas das curvas termogravimétricas – Figura 13(B)) e percentagem de resíduo sólido gerado estão listados na Tabela 6.

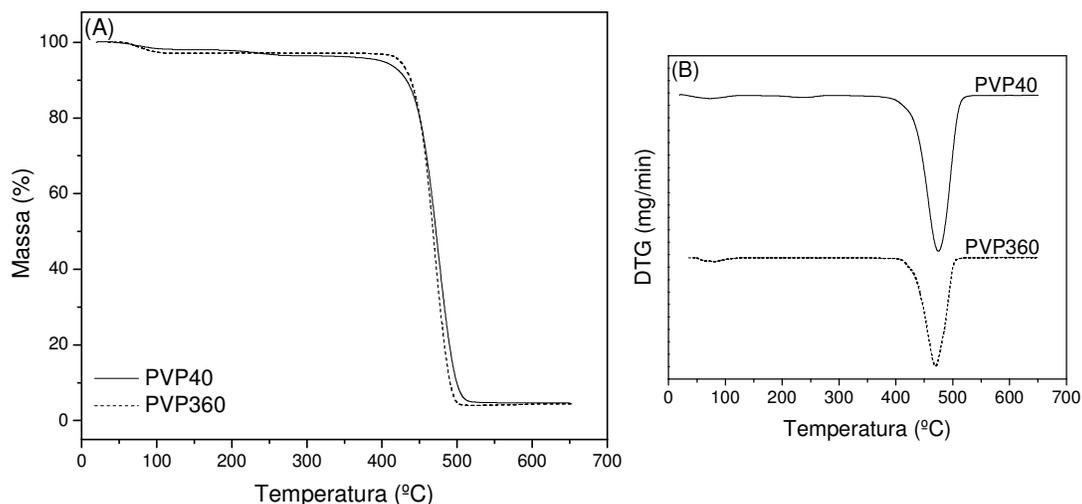


Figura 13. (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero PVP de diferentes massas molares: PVP40 e PVP360.

Estudos mostraram que o PVP degrada termicamente em um único estágio (início em cerca de 400 °C), levando à formação de éster em consequência da cisão da ligação N–C–O em 480 °C, confirmado pela liberação de NH₃ [40].

Tabela 6. Parâmetros termogravimétricos referentes ao polímero PVP puro de diferentes massas molares: PVP40 e PVP360.

Polímero PVP	Estágio de decomposição do polímero	% Resíduo
PVP40	$T_1^* - 395 \text{ }^\circ\text{C}$	4%
	$T_2^* - 475 \text{ }^\circ\text{C}$	
	$T_3^* - 520 \text{ }^\circ\text{C}$	
PVP360	$T_1^* - 400 \text{ }^\circ\text{C}$	4%
	$T_2^* - 470 \text{ }^\circ\text{C}$	
	$T_3^* - 510 \text{ }^\circ\text{C}$	

* T_1 – Temperatura inicial para o estágio de decomposição do polímero, T_2 – Temperatura de degradação máxima para o estágio de decomposição do polímero e T_3 – Temperatura final para o estágio de decomposição do polímero.

As Figuras 14(A) e 15(A) mostram as curvas termogravimétricas para os polímeros puros PVP40 e PVP360, respectivamente e seus complexos obtidos na forma de precipitado PVP40/Cu(NO₃)₂/KSCN e PVP360/Cu(NO₃)₂/KSCN, respectivamente. Alguns complexos apresentam uma perda de massa entre 30 e 140 °C, provavelmente devido à perda de água presente na amostra. Entre 280 e 520 °C ocorre a perda de massa relativa ao polímero PVP e ao tiocianato, restando como produto de decomposição sulfeto de cobre(II), CuS. Este resíduo sólido é proporcional à quantidade de íons Cu(II) presente nas amostras. Nas amostras em que havia presença de nitrato, observaram-se pequenas perdas de massa na faixa entre 200 e 300 °C, que após lavagens do complexo desaparecem.

Os complexos apresentam dois estágios de degradação, diferentemente do polímero puro que apresenta somente um estágio de degradação. Esse comportamento pode ser observado mais claramente nas curvas termogravimétricas derivadas, apresentadas nas Figuras 14(B) e 15(B). Também pode ser observado que um dos estágios de degradação ocorre em temperatura inferior, enquanto o segundo em temperatura próxima à do polímero puro. Isto mostra que a estabilidade térmica é influenciada pelos íons Cu(II), uma vez que os complexos sofrem decomposição a uma temperatura menor que a do PVP puro.

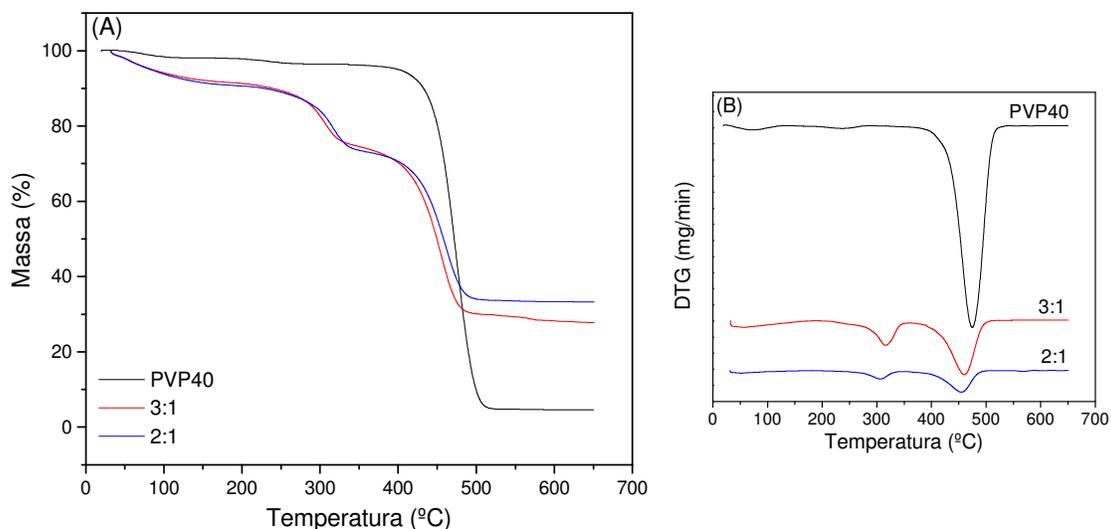


Figura 14. (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro PVP40 e os complexos PVP40/Cu(NO₃)₂/KSCN obtidos na forma de precipitado. A razão em mol PVP/Cu(II) está indicada em cada espectro.

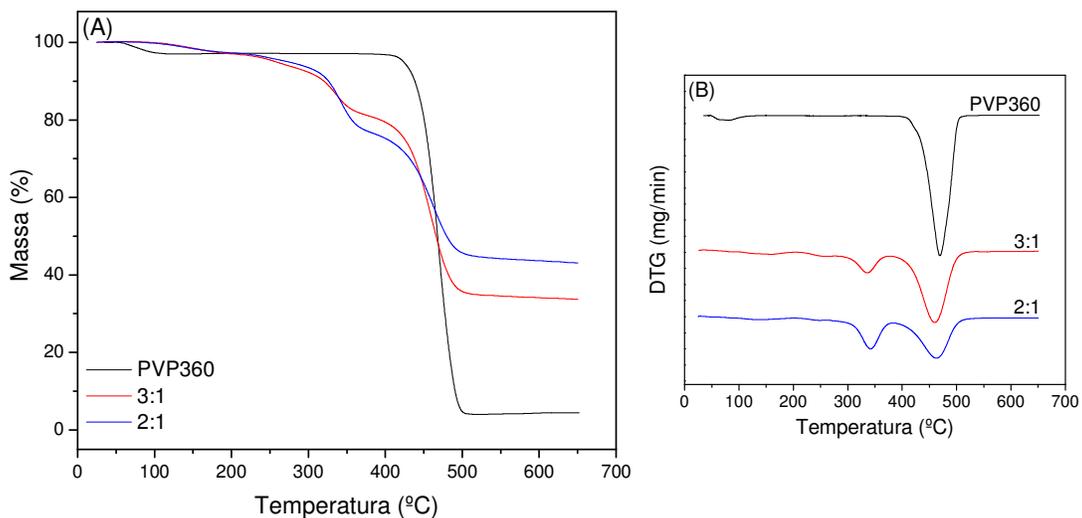


Figura 15. (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro PVP360 e os complexos PVP/360Cu(NO₃)₂/KSCN obtidos na forma de precipitado. A razão em mol PVP/Cu(II) está indicada em cada espectro.

Para o PVP40, as curvas termogravimétricas para os complexos obtidos na razão 3:1 e 2:1 diferem em percentagem de resíduo de aproximadamente 7%, já para o polímero PVP360 diferem em 10%. As percentagens de perda de

massa nos dois estágios de degradação dos complexos obtidos com o PVP40 e com o PVP360 estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7. Percentagens de perda de massa nos dois estágios de degradação dos complexos obtidos com o PVP40 e com o PVP360.

Polímero PVP	Estágio 1	Estágio 2
PVP40	3:1	17%
	2:1	15%
PVP360	3:1	16%
	2:1	19%

5.1.3 Calorimetria exploratória diferencial

As curvas de DSC do polímero PVP40 e seus complexos estão mostradas na Figura 16(A), e do polímero PVP360 e seus complexos estão na Figura 16(B). Os polímeros PVP40 e PVP360 apresentam T_g em 168 °C e 175 °C, respectivamente. Esta diferença no valor da T_g para os polímeros PVP pode ser explicada com base em suas massas molares. Quanto menor a massa molar, maior será o número relativo de terminais de cadeia, os quais estão mais livres para se movimentar que os segmentos posicionados no meio da cadeia, e também menor o número de emaranhamentos formados pelas cadeias, os quais dificultam o movimento molecular, resultando em um aumento da T_g [17]. As cadeias também podem estar entrelaçadas diferentemente, de forma a provocar alterações na mobilidade das cadeias como um todo.

Estudos mostram que para os complexos formados entre a poli(4-vinilpiridina) e tiocianato de Cu(II), os valores da T_g crescem na ordem de 30 °C para relações de polímero/íon Cu(II) 8:1 e 4:1, mas apresentam um valor de apenas 10°C acima da T_g para relações 2:1 e 1:1 [9]. Como para o presente

sistema, não foi possível obter os complexos para as relações 8:1 e 4:1, a comparação fica prejudicada, embora a tendência para as relações 3:1 e 2:1 seja a de apresentar T_g em valores pouco maiores que para o polímero puro.

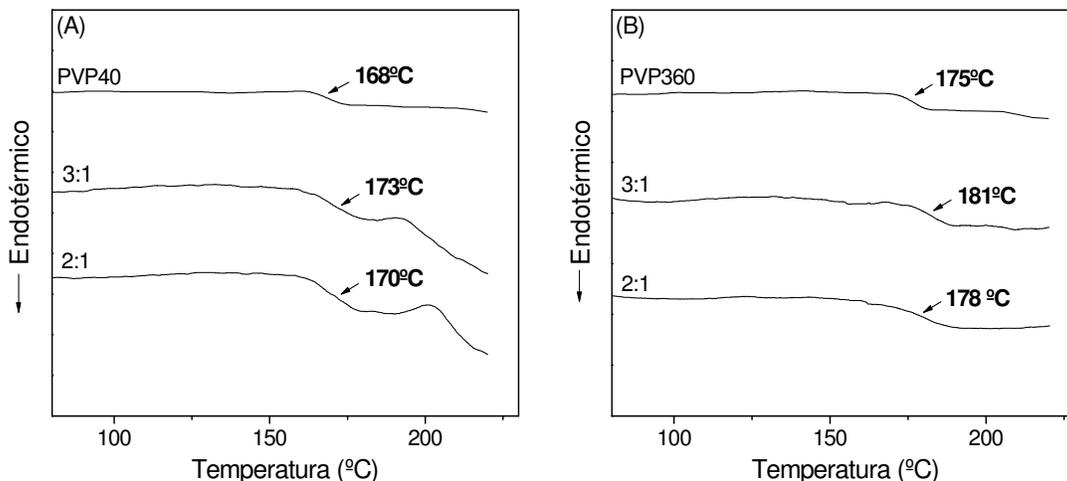


Figura 16. (A) - Curvas de DSC para o PVP40, sólido, e para os complexos PVP40/Cu(NO₃)₂/KSCN obtidos na forma de precipitado e (B) - Curvas de DSC para o PVP360, sólido, e para os complexos PVP360/Cu(NO₃)₂/KSCN obtidos na forma de precipitado. A razão em mol PVP/Cu(II) está indicada em cada espectro.

O comportamento observado para os complexos estudados, com um pequeno aumento no valor da T_g , provavelmente deve-se a não formação de ligações cruzadas pelo ânion tiocianato, o que provoca então uma variação menos significativa na T_g em função da quantidade de tiocianato e cobre. Resultados semelhantes foram obtidos por Kuo e col. para os complexos obtidos entre o PVP e perclorato de zinco [7], onde a presença do sal de Zn(II) induz a retardação da mobilidade da cadeia, sugerindo que o aumento na T_g seja causado devido a complexação do polímero PVP com os íons Cu(II).

Interações polímero-cátion ocorrem comumente em sistemas polímero/sal metálico, mas um excesso de sal tende a diminuir o valor da T_g do polímero devido ao aumento da distância entre as cadeias, o que resulta em um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas [41]. Assim, a temperatura de transição vítrea, T_g de polímeros pode ser afetada pela adição de certos materiais. Alguns aditivos como plastificantes, diminuem o valor da T_g de

alguns polímeros, pois interagem fracamente com o polímero por meio de forças de van der Waals [42]. Já metais de transição geralmente aumentam a T_g de polímeros que possuem em sua cadeia grupos funcionais aptos a formação de complexos [43], pois, os metais podem formar ligações σ e π com o grupo funcional adequado na macromolécula [44]. Além disso, os metais de transição podem formar ligações cruzadas nas cadeias poliméricas originando uma estrutura mais rígida, o que reduz a mobilidade da cadeia polimérica [43].

5.2 Blendas PVP/P4VP

5.2.1 *Espectroscopia na região do infravermelho*

Os espectros vibracionais para os polímeros PVP, P4VP e blendas estão mostrados nas Figuras 17 e 18, com a região de maior interesse destacada para se identificar as possíveis interações entre os polímeros PVP e P4VP.

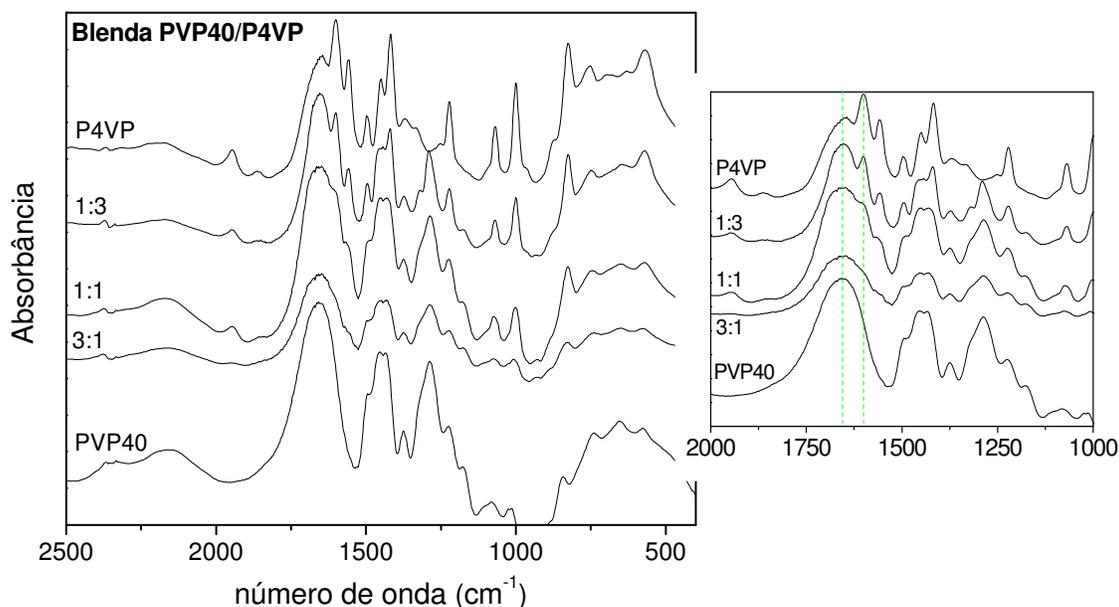


Figura 17. Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para os polímeros puros PVP40 e P4VP e para as blendas. A razão em mol PVP40/P4VP está indicada em cada espectro. Gráfico inserido: ampliação da região entre 2000 – 1000 cm^{-1} . As linhas pontilhadas identificam a banda do PVP puro referente ao estiramento C=O e a banda do P4VP referente ao estiramento C=N do anel piridínico, para melhor visualização nas blendas.

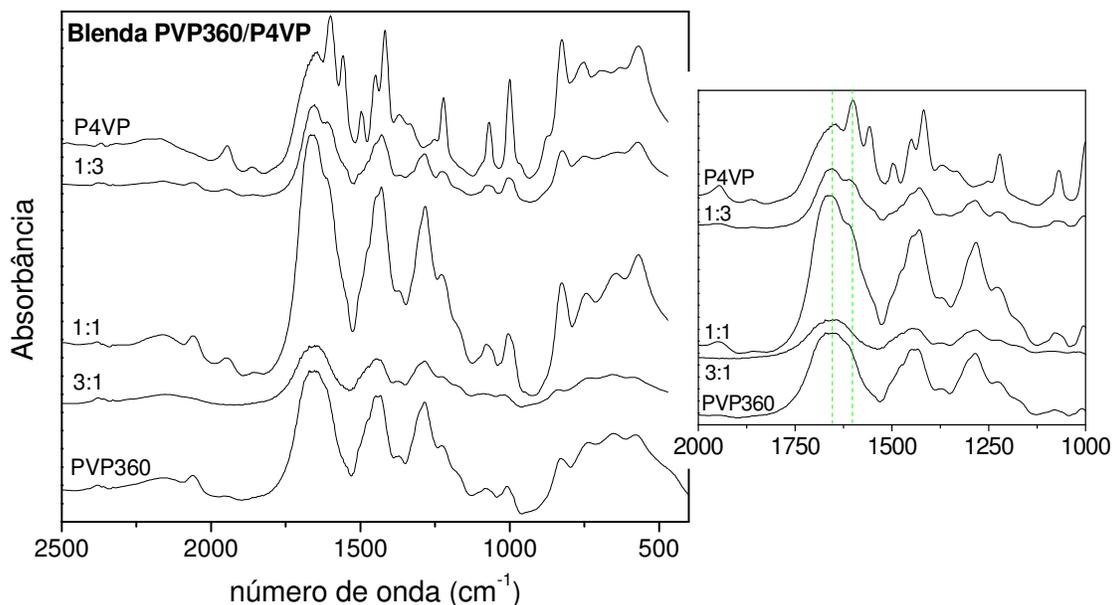


Figura 18. Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para os polímeros puros PVP360 e P4VP e para as blendas. A razão em mol PVP360/P4VP está indicada em cada espectro. Gráfico inserido: ampliação da região entre 2000 – 1000 cm^{-1} . As linhas pontilhadas identificam a banda do PVP puro referente ao estiramento C=O e a banda do P4VP referente ao estiramento C=N do anel piridínico, para melhor visualização nas blendas.

Na região próxima a 1660 cm^{-1} apresenta-se a banda característica do estiramento C=O do grupo carbonílico presente no PVP e na região próxima a 1600 cm^{-1} têm-se a banda correspondente ao estiramento C=N do anel piridínico do P4VP.

Os espectros ampliados para a região de 2000 – 1000 cm^{-1} com destaque para as bandas de estiramento C=O (PVP) e C=N (P4VP) mostram que praticamente não há deslocamentos nos números de onda dessas bandas na blenda, quando comparados aos números de onda dos polímeros puros. Deve-se considerar também que, principalmente a banda de estiramento C=O (PVP) é muito larga e pequenos deslocamentos podem não ser observados. Os espectros resultantes nas blendas comportam-se como sendo a sobreposição dos espectros individuais dos polímeros PVP e P4VP.

De acordo com Prinos, a explicação para a formação de blendas miscíveis está baseada na descrição termodinâmica da mistura, onde

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Assim, para que dois polímeros sejam miscíveis, a energia livre de Gibbs deve ser negativa ($\Delta G < 0$). Em blendas poliméricas a contribuição do termo entrópico é muito baixa devido ao elevado tamanho das moléculas poliméricas, e isto torna o termo entálpico como o principal fator para determinação da miscibilidade dos polímeros. Geralmente, a presença de uma interação específica desenvolvida entre os polímeros implica em $\Delta H < 0$ (deste modo $\Delta G < 0$). Como exemplo pode-se destacar a blenda miscível formada pelos polímeros poli(vinilpirrolidona) e poli(estireno-co-vinilfenol) [45].

Nos espectros das Figuras 17 e 18 não foram observados deslocamentos significativos para as bandas de estiramentos C=O (PVP) e C=N (P4VP), o que indica que a interação entre os polímeros, se ocorrer, deve ser fraca.

5.2.2 Termogravimetria

Nas Figuras 19(A) e 20(A) estão mostradas as curvas termogravimétricas e nas Figuras 19(B) e 20(B) as derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para os polímeros PVP (PVP40 e PVP360) e P4VP puros e suas blendas em várias razões mol/mol.

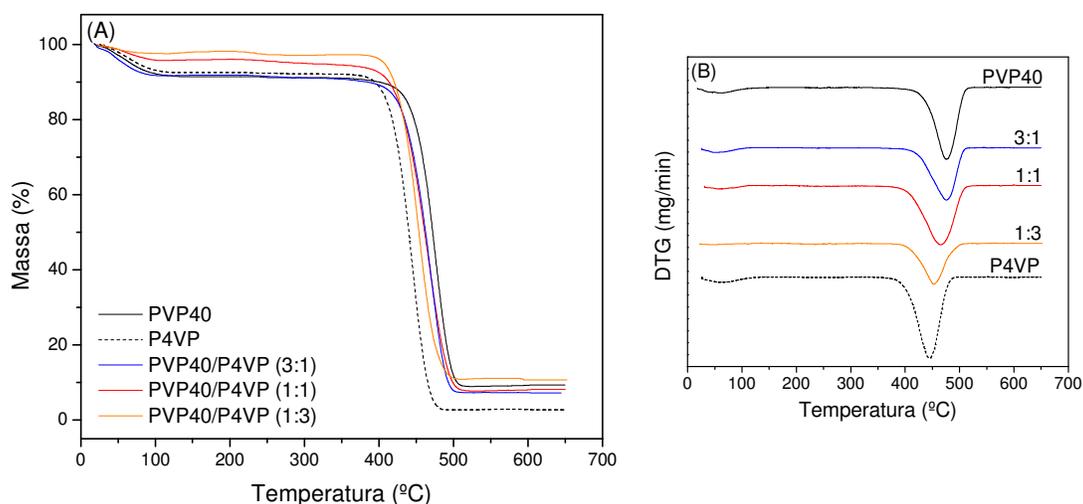


Figura 19. (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para os polímeros puros PVP40 e P4VP e as blendas PVP40/P4VP, obtidos na forma de filme. A razão em mol para as blendas está indicada em cada espectro.

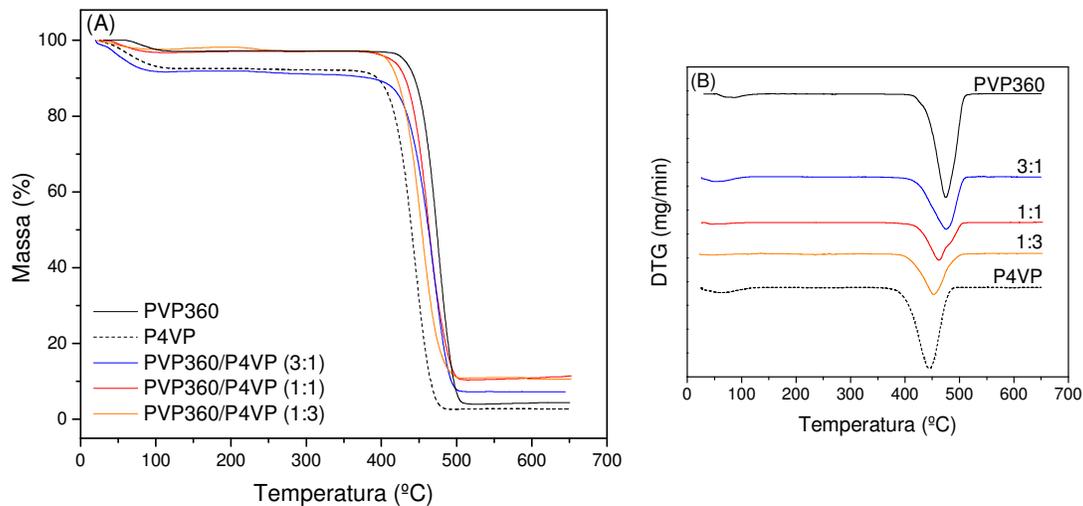


Figura 20. (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para os polímeros puros PVP360 e P4VP e as blendas PVP360/P4VP, obtidos na forma de filme. A razão em mol para as blendas está indicada em cada espectro.

Os polímeros puros PVP40, PVP360 e P4VP, bem como suas blendas apresentam apenas um estágio de decomposição, e parâmetros como as temperaturas inicial e final de degradação, bem como a temperatura de degradação máxima estão listados na Tabela 8.

O polímero PVP é mais estável termicamente do que o polímero P4VP, embora a diferença entre as temperaturas obtidas nas curvas de derivadas primeiras mostrem uma diferença de apenas 32 °C. As curvas termogravimétricas das Figuras 19(A) e 20(A) sugerem que existe apenas um mecanismo para a degradação de cada um dos polímeros. A formação das blendas não provoca mudanças em tal mecanismo de degradação, conforme pode ser visto nas Figuras 19 e 20, destacando que os valores obtidos nas curvas das derivadas primeiras para as blendas exibem valores intermediários aos valores do PVP e do P4VP, deslocados e provavelmente em função da quantidade de cada polímero na blenda.

Tabela 8. Parâmetros termogravimétricos referentes aos polímeros PVP e P4VP puros, e as blendas formadas em diferentes razões mol/mol.

Blenda PVP/P4VP	Estágio de decomposição		
	T ₁ [*] /°C	T ₂ [*] /°C	T ₃ [*] /°C
PVP40	400	477	515
PVP40/P4VP (3:1)	394	470	505
PVP40/P4VP (1:1)	385	466	510
PVP40/P4VP (1:3)	380	453	501
P4VP	370	445	487
PVP360	404	474	512
PVP360/P4VP (3:1)	396	470	508
PVP360/P4VP (1:1)	392	463	507
PVP360/P4VP (1:3)	386	454	503
P4VP	370	445	487

* T₁ – Temperatura inicial para o estágio de decomposição, T₂ – Temperatura de degradação máxima para o estágio de decomposição e T₃ – Temperatura final para o estágio de decomposição.

5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial

Na Tabela 2, do Capítulo IV, foram destacadas as características das blendas PVP/P4VP após a evaporação do solvente. Em todas as composições, os filmes apresentam-se claros e transparentes, que usualmente sugere completa miscibilidade dos polímeros. Entretanto, a aparência da blenda não é uma prova definitiva de miscibilidade, pois dois polímeros com similares índices de refração também podem formar filmes transparentes embora possam ser imiscíveis [45].

Um dos métodos utilizados para estimar a miscibilidade polímero-polímero é a determinação da T_g da blenda, comparada as dos polímeros

puros. Para que ocorra a completa interação entre os polímeros, as cadeias devem se interpenetrar, formando um sistema homogêneo que vai adquirir mobilidade instantânea, a uma temperatura intermediária às T_g 's dos polímeros puros. Mas, para blendas poliméricas completamente imiscíveis, as cadeias não interagem entre si, assim as cadeias poliméricas vão adquirir mobilidade na mesma temperatura registrada como se estivessem isoladas [17]. Como estas amostras são de característica amorfa, não são observados picos relacionados à T_f . Os polímeros PVP40 e PVP360 puros exibem T_g em 165 °C e 180 °C, respectivamente, e o P4VP puro em 146 °C.

Na Figura 21 estão mostradas as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os polímeros puros PVP40, P4VP e respectivas blendas, e na Tabela 9 estão os valores da T_g para os polímeros PVP40, PVP360, P4VP e blendas.

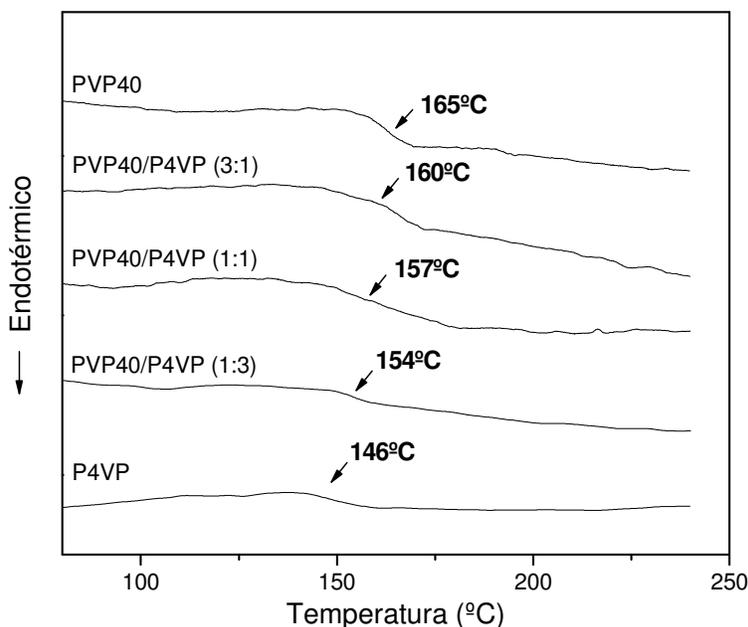


Figura 21. Curvas de DSC para os polímeros puros PVP40 e P4VP e para as blendas PVP40/P4VP, obtidos na forma de filmes. A razão em mol para as blendas está indicada em cada espectro.

Tabela 9. Valores da temperatura de transição vítrea para os polímeros PVP40, PVP360, P4VP e as respectivas blendas poliméricas em diferentes razões mol/mol.

Blenda PVP/P4VP	Temperatura de transição vítrea - T_g/°C
PVP40	165
PVP40/P4VP (3:1)	160
PVP40/P4VP (1:1)	157
PVP40/P4VP (1:3)	154
P4VP	146
PVP360	180
PVP360/P4VP (3:1)	171
PVP360/P4VP (1:1)	165
PVP360/P4VP (1:3)	159
P4VP	146

Embora os valores da temperatura de transição vítrea, T_g , sejam muito próximos para os polímeros, principalmente considerando-se o PVP40, há uma mudança nos valores da T_g na blenda em função da composição da mesma, indicando uma miscibilidade entre os polímeros PVP (40 e 360) e P4VP. A miscibilidade em sistemas binários pode ser descrita pela variação nos valores de T_g em função da composição da amostra. Um valor único de T_g para a blenda indica miscibilidade.

Na Figura 22 (A) e (B) está representada a variação no valor da T_g para as blendas em função da quantidade de P4VP. Para blendas miscíveis, a T_g pode ser descrita pela equação de Fox (equação (1)), que é definida como:

$$\frac{1}{T_{g(b)}} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}} \quad (1)$$

onde $T_{g(b)}$ é a temperatura de transição vítrea da blenda, $T_{g(1)}$ e $T_{g(2)}$ são as T_g 's dos polímeros puros e w_1 e w_2 representam as frações molares dos componentes do sistema binário.

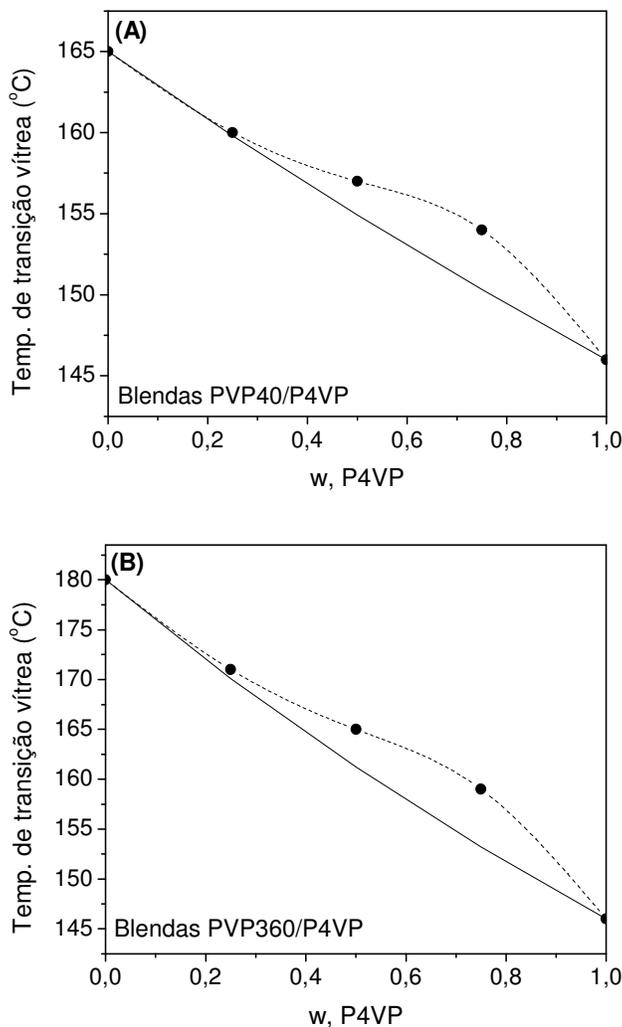


Figura 22. Gráfico da temperatura de transição vítrea, T_g , em função da fração molar de P4VP: (A) - Para as blendas PVP40/P4VP e (B) - Para as blendas PVP360/P4VP. Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente e a linha sólida representa os valores obtidos com a equação (1).

Os resultados da Figura 22 indicam que os sistemas PVP/P4VP são miscíveis em ambos os casos, com PVP40 e PVP360. Vale ressaltar que mesmo que os valores da T_g dos polímeros sejam próximos, principalmente para o PVP40 e P4VP, a tendência de se observar um único valor e T_g e intermediário aos valores dos polímeros é mantida em todas as blendas.

5.3 Complexos PVP/P4VP/sal de Cu(II)

5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A mudança de comportamento nas blends PVP/P4VP devido à influência dos íons Cu(II) pode ser observada nas Figuras 23 e 24, que ilustram os espectros na região do infravermelho para os filmes PVP/P4VP (na razão molar 1:1) e para os complexos obtidos na forma de precipitado. Os gráficos inseridos ampliam a região que exibe a interação da blenda com o Cu(II).

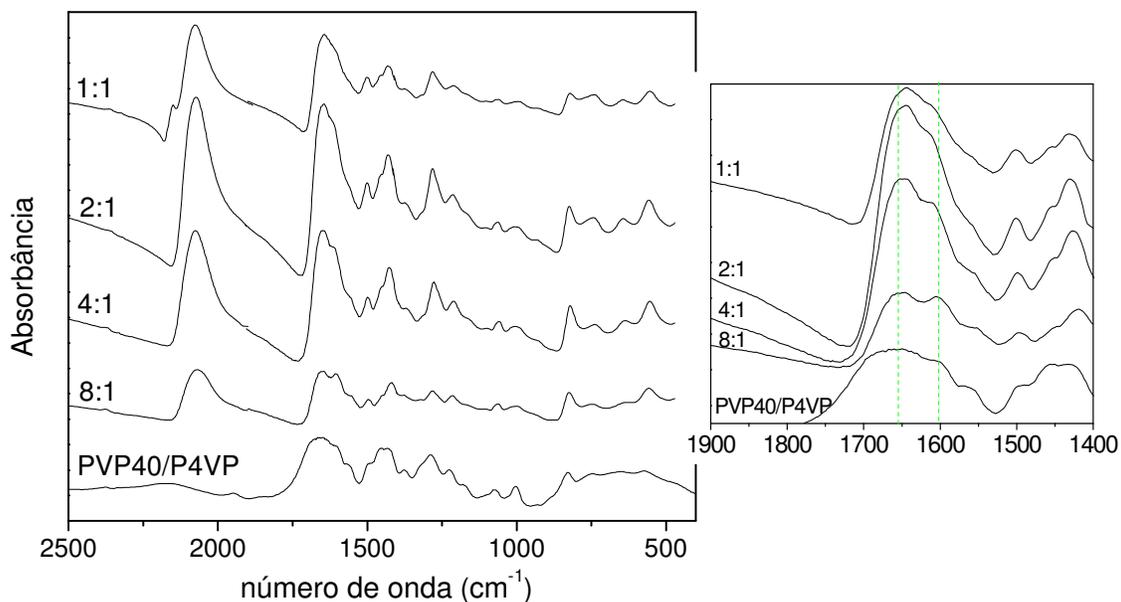


Figura 23. Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm⁻¹ para a blenda PVP40/P4VP (1:1) e complexos PVP40/P4VP/Cu(NO₃)₂/KSCN. Gráfico inserido: ampliação da região entre 1900 – 1400 cm⁻¹. As linhas pontilhadas identificam as duas bandas da blenda (C=O do PVP e C=N do P4VP). A razão em mol para os complexos está indicada em cada espectro.

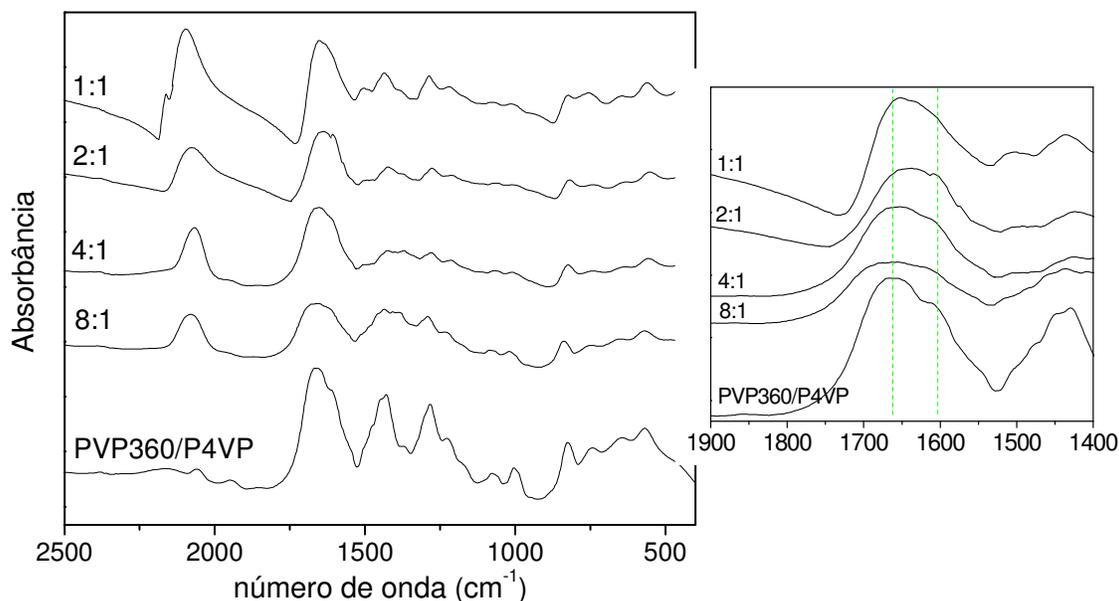


Figura 24. Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para a blenda PVP360/P4VP (1:1) e complexos PVP360/P4VP/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{KSCN}$. Gráfico inserido: ampliação da região entre 1900 – 1400 cm^{-1} . As linhas pontilhadas identificam as duas bandas da blenda (C=O do PVP e C=N do P4VP). A razão em mol para os complexos está indicada em cada espectro.

Para o polímero PVP puro, a banda característica do estiramento C=O aparece em 1660 cm^{-1} e para o P4VP puro, a banda correspondente ao estiramento C=N aparece em 1598 cm^{-1} . Os espectros das Figuras 23 e 24, ampliados na região de 1900-1400 cm^{-1} , mostram a tendência da banda de estiramento C=N (anel piridínico) deslocar-se para maiores números de onda, enquanto a banda de estiramento C=O (PVP) apresenta-se deslocada para menores números de onda. Ambos os comportamentos ocorrem em função do aumento na concentração de íons Cu(II).

Estudos anteriores de complexos formados entre o polímero P4VP e sal de Cu(II) na presença de tiocianato, mostraram que a banda de estiramento C=N exibe um deslocamento para maiores números de onda com o aumento da concentração de íons Cu(II) - de 1598 cm^{-1} no P4VP puro para 1609 cm^{-1} no complexo P4VP/Cu(II) (2:1). Este fato deve-se à coordenação entre o nitrogênio piridínico e o cátion metálico Cu(II) [9].

Na Tabela 10 estão os valores dos estiramentos C=O e C=N das blendas e dos complexos formados.

Tabela 10. Números de onda dos estiramentos C=O e C=N dos complexos PVP/P4VP/Cu(II).

Complexos PVP/P4VP/Cu(II) (Razão molar)	Estiramentos (cm⁻¹) C=O e C=N
PVP40/P4VP/Cu(II)	
8:1	1650 e 1603
4:1	1644 e 1606
2:1	1638 e 1607
1:1	1637 e 1607
PVP360/P4VP/Cu(II)	
8:1	1653 e 1602
4:1	1647 e 1604
2:1	1643 e 1606
1:1	1642 e 1606

Os complexos P4VP/Cu(II) [9] e PVP/Cu(II), ambos obtidos com tiocianato, apresentam as bandas de estiramento deslocadas de 1598 para 1609 cm⁻¹ para a banda de estiramento C=N (P4VP) e de 1660 para 1630 cm⁻¹ para a banda de estiramento C=O (PVP), respectivamente, enquanto nas blendas PVP/P4VP, as bandas são observadas em 1607 cm⁻¹ e 1637 cm⁻¹, não diferindo significativamente nos dois sistemas, o que sugere que a complexação Cu(II)/polímero e Cu(II)/blenda ocorre da mesma forma e com o mesmo número de coordenação do metal.

Com relação à banda de estiramento CN do ânion SCN⁻, é interessante notar que a mesma apresenta-se em 2067 cm⁻¹ (proporção 8:1) e progressivamente desloca-se até 2083 cm⁻¹ (proporção 1:1) em função da quantidade de íons Cu(II) Para a proporção 1:1 nota-se o aparecimento de um

ombro de baixa intensidade em 2154 cm^{-1} , devido à presença de $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ formado com a adição de excesso de íons $\text{Cu}(\text{II})$, a partir da relação 2:1. O deslocamento de 2067 cm^{-1} para 2083 cm^{-1} é provavelmente devido à complexação se dar inicialmente com o polímero P4VP, e com o PVP para sistemas com maior quantidade de íons $\text{Cu}(\text{II})$, embora o deslocamento até 2083 cm^{-1} apresente um número de onda maior que o observado para o complexo PVP/ $\text{Cu}(\text{II})$. A possibilidade do íon $\text{Cu}(\text{II})$ coordenar-se simultaneamente aos grupos dos polímeros PVP e P4VP poderia explicar este comportamento, mas pelo menos até o momento carece de confirmação experimental.

5.3.2 Termogravimetria

Nas Figuras 25(A) e 26(A) são apresentadas as curvas termogravimétricas para as blendas PVP/P4VP (1:1) e seus complexos formados em várias proporções. Pode-se observar que ambos os complexos PVP40/P4VP/ $\text{Cu}(\text{II})$ e PVP360/P4VP/ $\text{Cu}(\text{II})$ apresentam uma temperatura inicial de decomposição menor do que para suas respectivas blendas, aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$ em comparação a $390\text{ }^\circ\text{C}$, comportamento que confere aos complexos uma menor estabilidade térmica. A quantidade de resíduo sólido após a decomposição dos complexos é proporcional a quantidade de íons $\text{Cu}(\text{II})$. As curvas termogravimétricas para os complexos formados entre P4VP e íons $\text{Cu}(\text{II})$ e tiocianato são semelhantes às observadas para as blendas complexadas, apresentando dois valores máximos nas curvas das derivadas primeiras em $340\text{ }^\circ\text{C}$ e $380\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ [9]. Para todas as proporções de polímero/íon $\text{Cu}(\text{II})$ observou-se uma redução na temperatura de degradação térmica dos complexos.

As blendas PVP/P4VP apresentam somente um estágio de decomposição, já os complexos comportam-se de maneira diferente, com vários estágios de decomposição, como pode ser observado nas curvas termogravimétricas derivadas, mostradas nas Figuras 25(B) e 26(B). Verifica-se, que a estabilidade térmica é influenciada pelos íons $\text{Cu}(\text{II})$, pois aumentando a concentração de íons $\text{Cu}(\text{II})$ na mistura, há um aumento

gradativo de perda de massa no primeiro estágio de degradação da blenda, ou seja, ocorre uma maior perda de massa a uma temperatura menor. Nota-se também, que os complexos apresentam comportamento similar nas mesmas proporções, independente do polímero PVP utilizado para formar a blenda com o P4VP.

Observam-se dois picos nas Figuras 25(B) e 26(B) entre 300 e 400 °C e um pico em 450 °C. Há uma diminuição na contribuição do pico em 450 °C e aumento gradativo das contribuições entre 300 e 400 °C, e para a relação 1:1 apenas um pico é observado (entre 300 e 400 °C). O comportamento é consistente com o fato de que para altas relações, polímero/íon Cu(II) (mol/mol), há uma parcela significativa dos polímeros na forma não complexada, que diminui à medida que a quantidade dos íons Cu(II) aumenta.

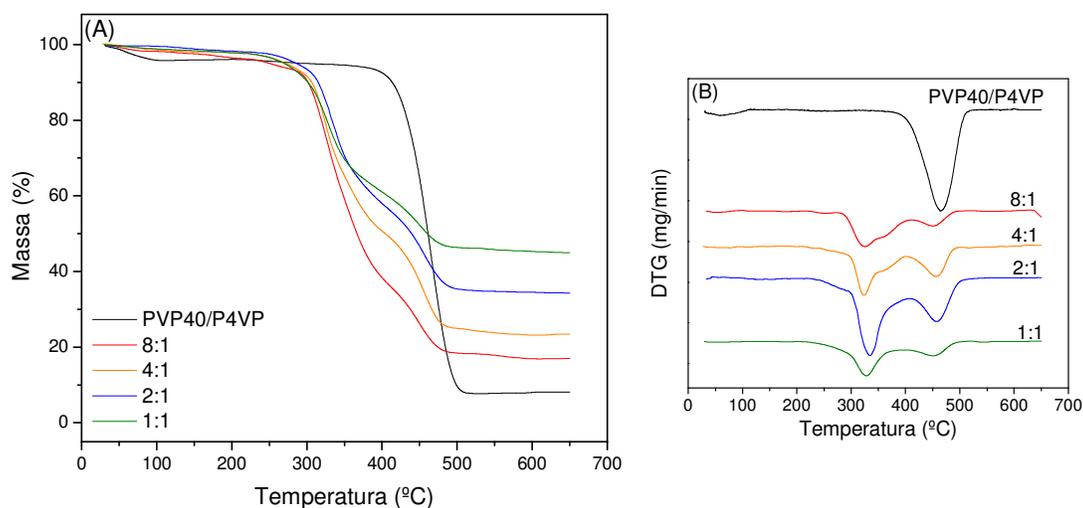


Figura 25. (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para a blenda PVP40/P4VP (1:1), obtida na forma de filme e os complexos PVP40/P4VP/Cu(NO₃)₂/KSCN obtidos na forma de precipitado. A razão em mol PVP40/P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro.

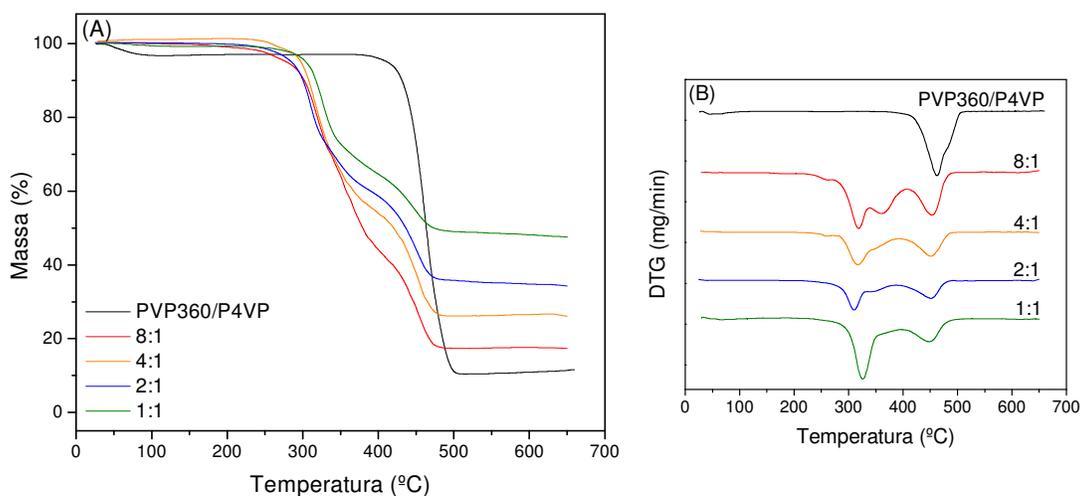


Figura 26. (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para a blenda PVP360/P4VP (1:1), obtida na forma de filme e para os complexos PVP360/P4VP/Cu(NO₃)₂/KSCN obtidos na forma de precipitado. A razão em mol PVP360/P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro.

5.3.3 Calorimetria exploratória diferencial

Nesta etapa do trabalho será investigada a influência dos íons Cu(II) na mobilidade das cadeias poliméricas da blenda. Para essa mistura ternária, a razão dos polímeros foi mantida constante em 1:1 (mol/mol). Na Figura 27 (A) e (B) estão mostradas as curvas de DSC para as blendas e seus complexos.

Para os complexos formados pelas blendas PVP/P4VP observa-se uma mesma tendência para os complexos formados pelo polímero PVP e P4VP [9], onde os valores de T_g são maiores do que na blenda pura, exibindo um valor máximo e diminuindo gradativamente. O aumento máximo obtido foi para a proporção 8:1, para ambos os sistemas (complexos formados com as blendas PVP40/P4VP e PVP360/P4VP). Com a adição de íons Cu(II), observa-se o aumento no valor da T_g e somente um valor de T_g .

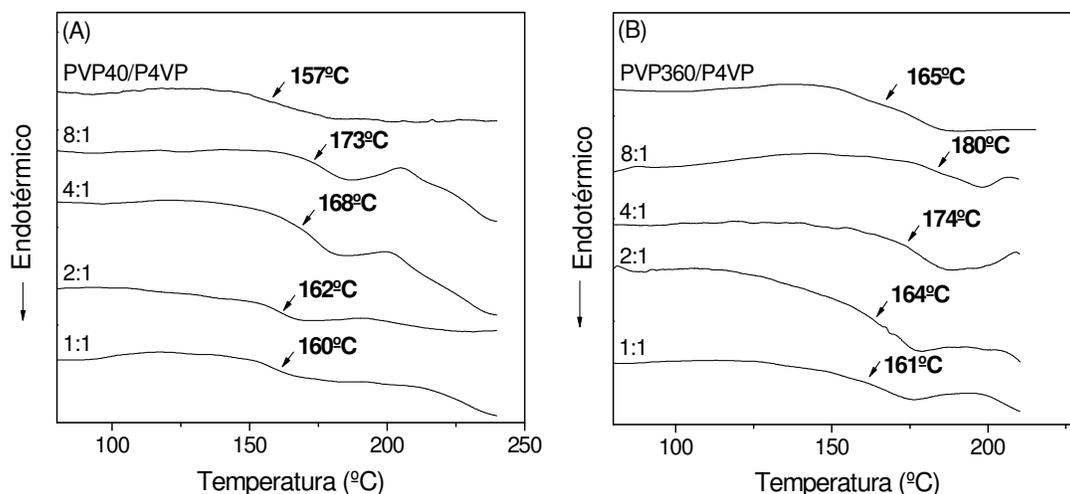


Figura 27. (A) - Curvas de DSC para a blenda PVP40/P4VP (1:1), obtida na forma de filme, e para os complexos PVP40/P4VP/sal de Cu(II), obtidos na forma de precipitado e (B) - Curvas de DSC para a blenda PVP360/P4VP (1:1), obtida na forma de filme, e para os complexos PVP360/P4VP/sal de Cu(II), obtidos na forma de precipitado. A razão em mol para os complexos está indicada em cada espectro.

É interessante comparar estes resultados com os obtidos pelas curvas termogravimétricas, onde para altas relações polímero/íon Cu(II) foi observada uma elevada perda de massa em temperaturas menores, o que sugere que mesmo a quantidade de íons Cu(II) sendo menor, este provoca uma tal organização das cadeias poliméricas, que restringem significativamente a mobilidade das mesmas.

5.4 Experimentos Voltamétricos com o polímero PVP sobre eletrodo de cobre

5.4.1 Voltametria Cíclica

O perfil voltamétrico registrado em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência de KSCN e do polímero PVP, para velocidade de variação do potencial (ν) de 10 mV s^{-1} está na Figura 28 (A). Na região em torno de $-1,0 \text{ V}$, inicia-se a reação de desprendimento de hidrogênio. Entre os potenciais $-0,8 \text{ V}$ e $0,0 \text{ V}$, nota-se que nenhuma reação está ocorrendo, pois a densidade de corrente permanece

constante (aproximadamente $0,0 \text{ mA cm}^{-2}$). Além disso, observa-se que a dissolução do cobre ocorre acima do potencial de $0,0 \text{ V}$ e não há evidências de passivação. Na presença de $\text{KSCN } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Figura 28 (B) e (C), o voltamograma obtido mostra um pico por volta de $-0,36 \text{ V}$, que corresponde ao primeiro estágio de oxidação do cobre, com a posterior formação de um filme de CuSCN na superfície do eletrodo, na ausência do polímero [46]. No sentido anódico, um aumento abrupto da corrente por volta de $0,4 \text{ V}$ é atribuído a formação de Cu(SCN)_2 a partir do CuSCN . Neste potencial ocorre a transpassivação.

A adição de PVP na célula eletroquímica causou mudanças significativas na resposta eletroquímica do cobre, que também se mostrou dependente da concentração do polímero e de sua massa molar. Analisando a Figura 28 (B), com o polímero PVP de concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, o voltamograma exibe o primeiro pico de oxidação do cobre ($E_p = -0,34 \text{ V}$) cuja densidade de corrente é $0,39 \text{ mA cm}^{-2}$ para o PVP40 e $0,85 \text{ mA cm}^{-2}$ para o PVP360, valores cerca de 82% e 61% menor do que na ausência dos polímeros PVP40 e PVP360 ($2,17 \text{ mA cm}^{-2}$), respectivamente. Essas modificações podem ser atribuídas à formação de um complexo envolvendo Cu(I) , PVP e SCN^- , que passiva parcialmente o eletrodo. O processo de formação e crescimento do filme polimérico sobre a superfície do eletrodo consiste em uma etapa inicial de dissolução-precipitação, a qual deve estar associada à oxidação Cu(0)/Cu(I) . De acordo com Son e col. [46], o íon Cu(I) participa de uma reação química originando CuSCN (na ausência do polímero). Todavia, nas nossas condições de trabalho, além do filme de CuSCN ocorre também a formação de um complexo polimérico, que será discutido a seguir.

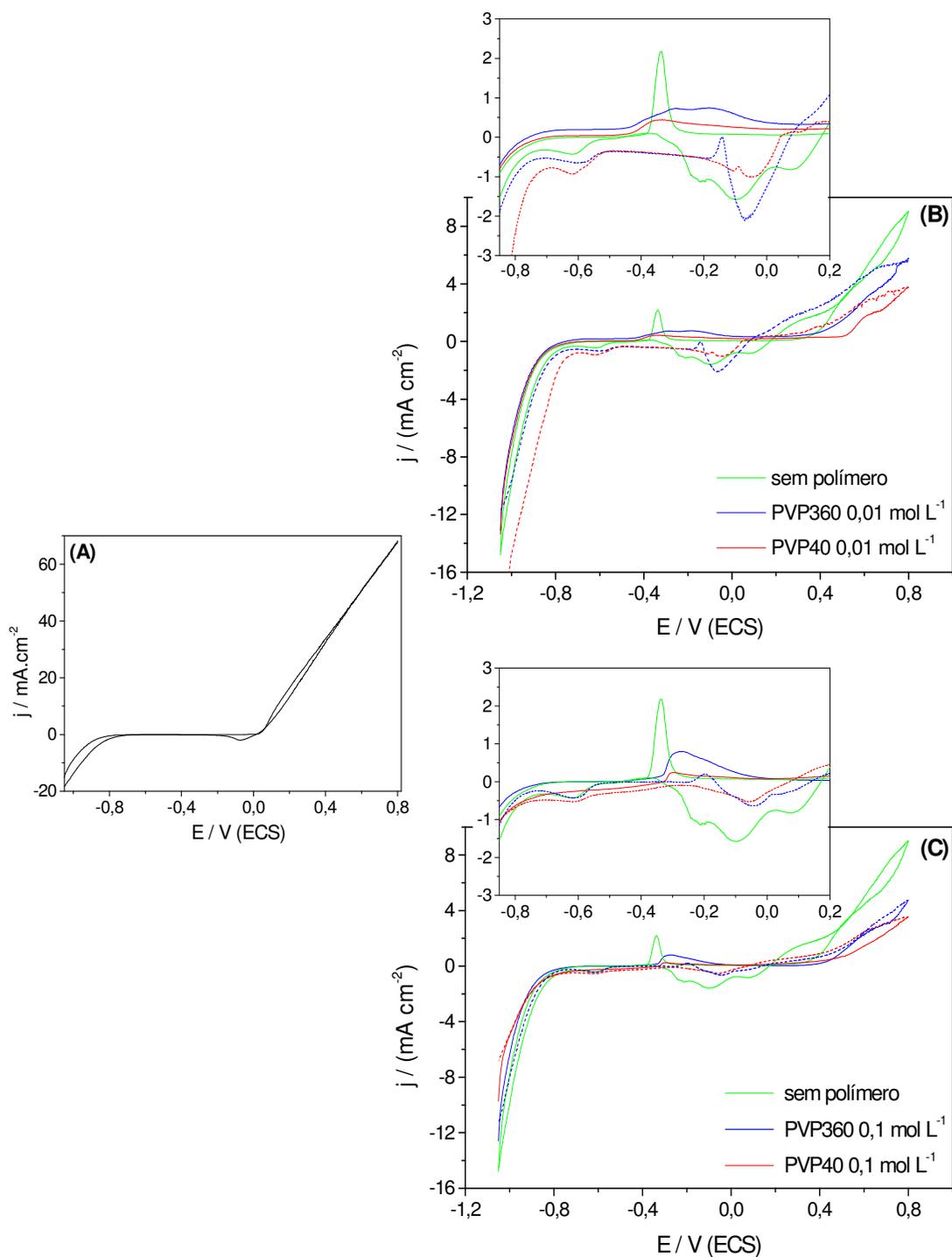


Figura 28. Voltamogramas cíclicos registrados em $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ para um eletrodo estacionário de cobre imerso em solução aquosa contendo: (A) - H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, (B) - H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + KSCN $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e polímeros $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e (C) H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + KSCN $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e polímeros $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (a linha cheia representa a varredura em direção a região anódica e a curva pontilhada em direção a região catódica). A região entre $-0,85$ e $0,2\text{V}$ foi ampliada para melhor visualização, nos voltamogramas B e C.

Para o polímero PVP360 observa-se um pico de oxidação relativamente largo em potenciais mais positivos, comparado ao obtido em meio sem polímero ($E_p = -0,34$ V). Já para o PVP40, observa-se valor da densidade de corrente significativamente menor na região citada. Para ambas as concentrações estudadas – $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os polímeros, observa-se um deslocamento no potencial de transpassivação no sentido de potenciais mais positivos e na ordem $\text{PVP40} > \text{PVP360} >$ ausência de polímero. A partir de potenciais da ordem de $0,8$ V observa-se a formação de um composto verde escuro na superfície do eletrodo.

No sentido de varredura catódica notam-se vários picos de redução no meio contendo apenas íons tiocianato e picos de redução em $-0,05$ V e $-0,6$ V, observados em meio contendo os polímeros PVP40 e PVP360.

Os resultados mostraram que há uma redução na densidade de corrente anódica com o aumento na concentração do polímero, seja o PVP40 ou o PVP360, e também quando se utiliza o polímero PVP40, comparado aos resultados para o PVP360. Assim, a corrente anódica diminuiu na seqüência: $\text{PVP360 } 0,01 \text{ mol L}^{-1} > \text{PVP360 } 0,1 \text{ mol L}^{-1} > \text{PVP40 } 0,01 \text{ mol L}^{-1} > \text{PVP40 } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Ainda com relação à massa molar, o PVP40 apresentou uma maior diminuição na densidade de corrente, de maneira semelhante aos resultados obtidos por Mostafa e col. [13] no estudo da corrosão do Zn em solução de ácido sulfúrico. Uma explicação para este comportamento, pode ser a melhor capacidade de complexação do polímero de menor massa molar.

Com o intuito de verificar a potencialidade do polímero PVP na formação de filmes na superfície do cobre, os estudos foram efetuados variando-se a concentração do ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 29 está apresentado o comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Em $E_p \approx -1,0$ V, tem início o desprendimento hidrogênio e na região entre $0,8$ V e $0,0$ V nenhuma reação está ocorrendo. Seguindo na direção de potenciais mais positivos, observa-se um aumento significativo na corrente anódica, o que provoca a dissolução anódica do eletrodo de cobre, mostrando densidades de corrente muito elevadas para potenciais anódicos. Antes desse aumento, nota-se um pico de oxidação em $0,07$ V, que está relacionado com pico de redução em $-0,08$ V.

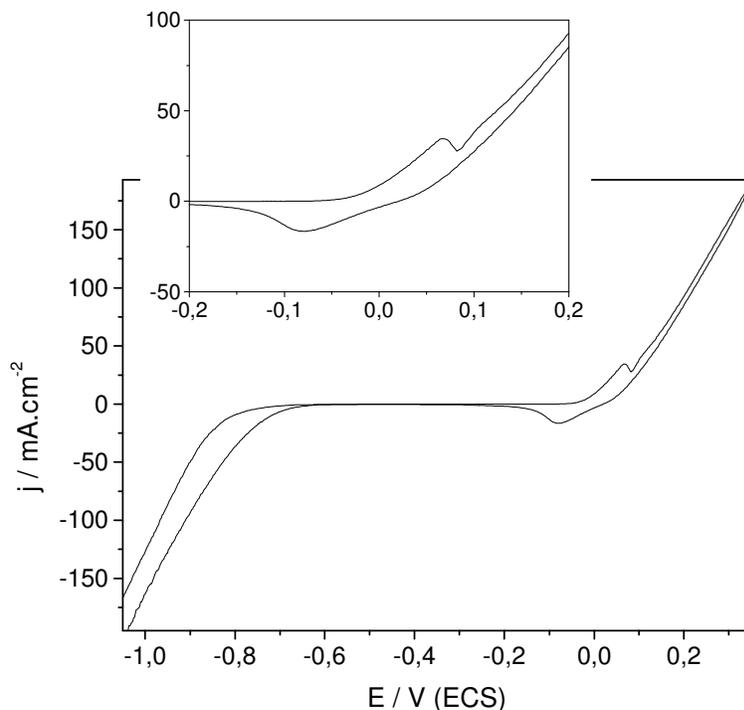


Figura 29. Voltamograma cíclico registrado em $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ para um eletrodo estacionário de cobre imerso em solução aquosa H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 30 (A) estão mostrados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de cobre em meio de PVP40 e PVP360, ambos com concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores das correntes anódicas em $0,8 \text{ V}$ estão listados na Tabela 11.

Conforme mostrado na Figura 30 (A), e ampliado na Figura 30 (C) e Tabela 10, no potencial de $0,8 \text{ V}$, o sistema com o PVP360 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ possui o maior valor de densidade de corrente, 93 mA cm^{-2} , que se comparado ao sistema na sua ausência, não mostra uma variação significativa. Já na presença do polímero PVP40 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a densidade de corrente apresenta uma diminuição considerável, valor cerca de 74% menor do que na sua ausência. Comportamentos similares, com relação à massa molar e à concentração, foram mostrados pelos sistemas em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$: o efeito de redução na densidade de corrente para o eletrodo de cobre é mais pronunciado para o polímero de menor massa molar e de maior concentração. Ainda com relação à Figura 30 (C), nota-se que o processo de

dissolução do cobre é atrasado, ou seja, com a adição de KSCN o potencial de transpassivação é deslocado para potenciais mais positivos. Com relação ao polímero, o PVP40 desloca ainda mais esse potencial para o sentido anódico, mas o PVP360 não mostra mudanças significativas.

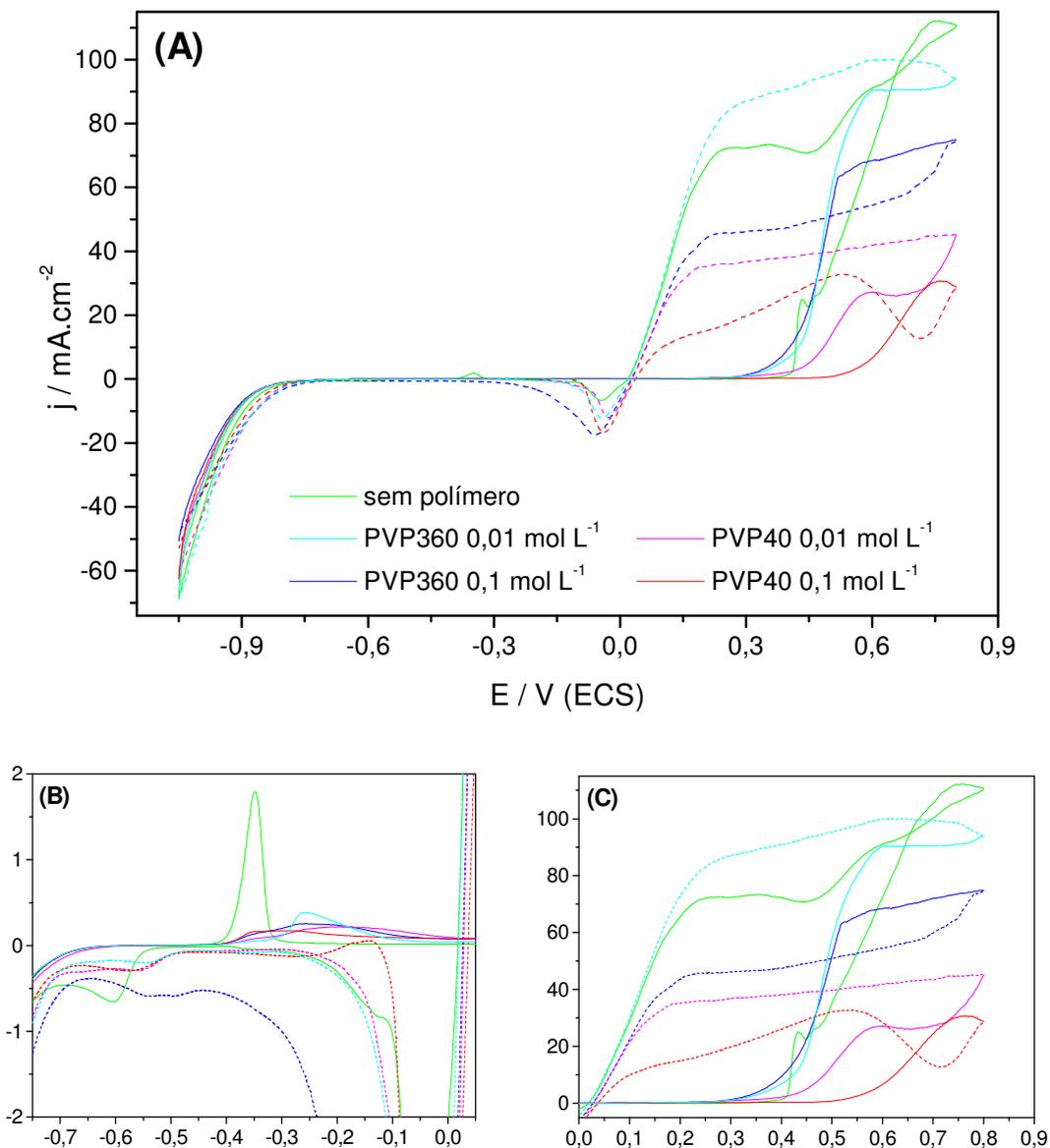


Figura 30. (A) - Voltamogramas cíclicos registrados em $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ para um eletrodo estacionário de cobre imerso em solução aquosa contendo: $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mol L}^{-1} + \text{KSCN } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + e polímeros nas concentrações indicadas (a linha cheia representa a varredura em direção a região anódica e a curva pontilhada em direção a região catódica). Gráficos inseridos: ampliação da região entre: (B) -0,75 e -0,05 V e (C) 0,0 e -0,9 V; para melhor visualização.

Tabela 11. Valores das densidades de corrente para o potencial 0,8 V.

Sistemas	I / (mA cm ⁻²) em E _p = 0,8 V
KSCN 0,1 mol L ⁻¹	110
PVP360 0,01 mol L ⁻¹	93
PVP40 0,01 mol L ⁻¹	74
PVP360 0,1 mol L ⁻¹	45
PVP40 0,1 mol L ⁻¹	28

Para ambos os sistemas, com a adição dos polímeros nota-se um sinal largo de oxidação do cobre, como mostrado no sistema anterior. Este sinal exibe densidade de corrente relativamente menor do que na ausência do polímero, indicando que o PVP atua de forma que inibe a oxidação do cobre e também se desloca para valores de potenciais mais positivos.

No sentido inverso da variação do potencial, neste caso, no sentido catódico, o sistema na presença de KSCN 0,1 mol L⁻¹ exibe dois picos mais significativos de redução em E_p = -0,045 V e E_p = -0,6 V, que também foram exibidos para os meios contendo os polímeros PVP40 e PVP360, porém com um discreto deslocamento, e são condizentes com os processos de redução envolvendo Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu(0).

5.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho para o polímero PVP puro, para os complexos PVP/Cu(II)/KSCN formados pela mistura física dos componentes e para o filme gerado eletroquimicamente sobre eletrodo de cobre no potencial +0,75 V estão apresentados na Figura 31 (A) e (B). O filme gerado eletroquimicamente sobre o eletrodo de cobre corresponde ao sistema PVP 0,1 mol L⁻¹, KSCN 0,1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

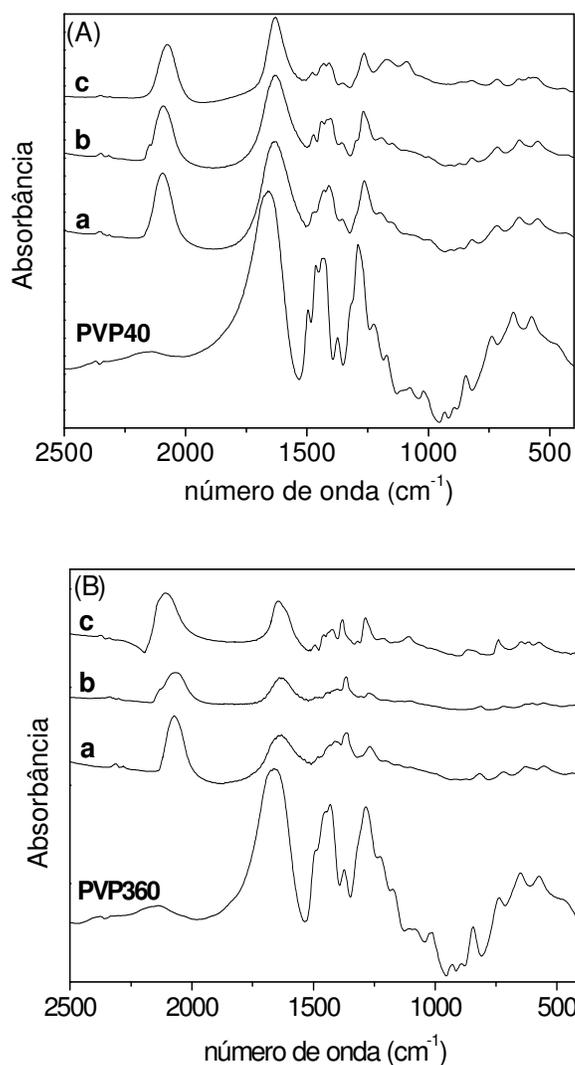


Figura 31. Espectros na região do infravermelho entre 2500 e 400 cm^{-1} para: (A) polímero puro PVP40 e seus complexos e (B) polímero puro PVP360 e seus complexos. **a** - complexo obtido pela dissolução de PVP/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{KSCN}$ (3:1:2) em solução aquosa, **b** - para o complexo obtido pela dissolução de PVP/ $\text{CuNO}_3/\text{KSCN}$ (2:1:2) em solução aquosa, **c** - para o filme formado na superfície do eletrodo de cobre.

A banda de estiramento C=O do PVP apresenta um deslocamento para menores números de onda com a complexação, que ocorre a partir de 1660 cm^{-1} no PVP puro para 1635 cm^{-1} no complexo com PVP360 e para 1629 cm^{-1} no complexo com PVP40, indicando a complexação pela coordenação entre o oxigênio carbonílico do polímero e o íon cobre. Para os filmes gerados

eletroquimicamente (espectros **c** da Figura 31) esse deslocamento também é observado e apresenta a banda referente ao estiramento C=O em 1630 cm^{-1} (para o filme com o PVP40) e 1633 cm^{-1} (para o filme com o PVP360), valor que corresponde aos observados para os números de onda dos complexos PVP/Cu(II)/KSCN (espectros **a** e **b**).

Ainda com relação ao filme, pode-se observar uma banda em aproximadamente 2075 cm^{-1} , correspondente ao estiramento CN do ânion tiocianato, que é exibida no mesmo valor dos complexos. Como já discutido anteriormente, essa banda indica a coordenação do SCN^- ao centro metálico através do átomo de nitrogênio.

5.4.2 Termogravimetria

Na Figura 32(A) estão mostradas as curvas termogravimétricas para o polímero PVP360 puro, para o complexo PVP360/Cu(II)/ SCN^- na proporção 2:1:2 e para o filme gerado em eletrodo de cobre.

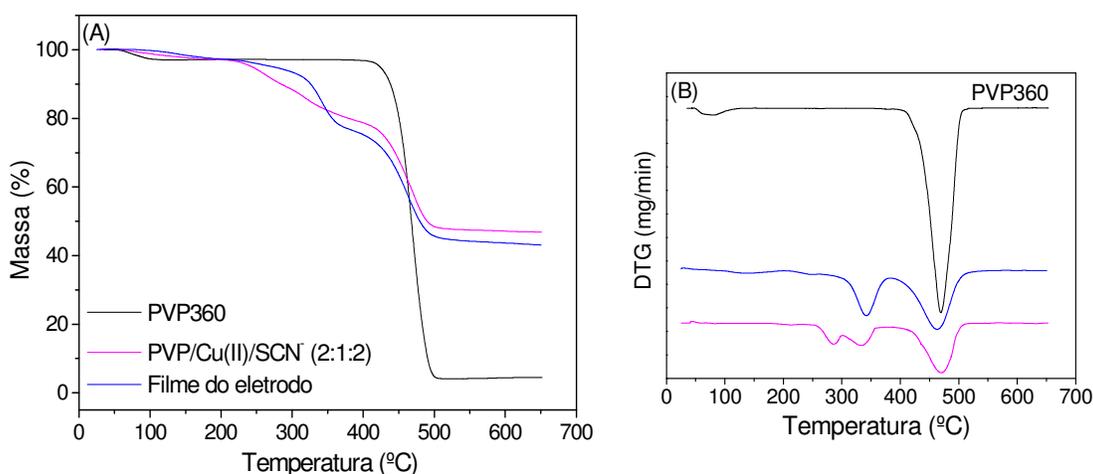


Figura 32. (A) - Curvas termogravimétricas e (B) - Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero PVP360 puro, para o complexo PVP360/Cu(II)/ SCN^- (2:1:2) e para o filme gerado eletroquimicamente.

Com relação ao polímero puro, observa-se uma perda inicial de massa na faixa de 30-100°C, associada à presença de água na amostra. O principal e único estágio de decomposição PVP360 inicia-se em cerca 400 °C e termina em aproximadamente 510 °C, restando 5% de resíduo sólido. Esse comportamento pode ser observado na figura 32(B), que ilustra as derivadas primeiras das curvas termogravimétricas.

Analisando a Figura 32, observa-se que o complexo e filme gerado eletroquimicamente apresentam uma perda de massa muito pouco significativa abaixo de 250 °C, provavelmente devido à água presente na amostra. As curvas são muito similares mostrando duas etapas coincidentes de perda de massa, havendo diferenças quando se compara a primeira etapa, entre 200 e 350 °C, observada no filme obtido em eletrodo e que pode ser devido à presença de solvente no filme gerado eletroquimicamente ou até mesmo de algum resíduo de ácido sulfúrico, visto a alta concentração deste na solução.

Assim, baseando-se nos resultados espectroscópicos e termogravimétricos, pode-se dizer que o filme formado na superfície do eletrodo é resultado da formação do complexo entre o PVP/Cu(II)/SCN⁻.

6. CONCLUSÃO

Os espectros na região do infravermelho obtidos para os complexos PVP/Cu(II) mostram que a complexação entre os íons Cu(II) e o polímero ocorre através da formação de ligação química coordenada com o átomo de oxigênio carbonílico. Ainda, os espectros indicam que o ânion tiocianato apresenta-se ligado ao centro metálico Cu(II) através do átomo de nitrogênio. As curvas termogravimétricas mostraram que a estabilidade térmica dos complexos estudados é influenciada pelos íons Cu(II), visto que os complexos se decompõem a uma temperatura menor que a do polímero PVP puro. Um aumento no valor da T_g do PVP quando comparado ao valor do polímero puro foi observado, sugerindo a redução da mobilidade das cadeias poliméricas devido a complexação do PVP com íons Cu(II). Tanto a temperatura de degradação quanto os valores de T_g mostram-se dependentes da quantidade de íons Cu(II).

Resultados de DSC e espectroscopia na região do infravermelho sugerem miscibilidade para blenda PVP/P4VP, que apresentam valores de T_g intermediários aos polímeros puros e discretos deslocamentos das bandas de estiramento C=O (PVP) e C=N (P4VP). A estabilidade térmica das blendas PVP/P4VP é pouco afetada e as temperaturas de degradação máxima para as diversas blendas encontram-se em valores intermediários com relação aos polímeros puros. A presença de íons Cu(II) na blenda PVP/P4VP causou mudanças significativas na propriedades espectroscópicas e térmicas, sugerindo a formação das ligações Cu(II)-O carbonílico (PVP) e Cu(II)-N piridínico (P4VP) e uma menor estabilidade térmica para os complexos formados com as blendas. Com relação às análises de DSC, observou-se um aumento no valor da T_g e posterior diminuição, com o aumento da concentração de íons Cu(II).

Os voltamogramas cíclicos para o sistema Cu(II)/KSCN/PVP mostraram que o polímero PVP modifica sensivelmente as propriedades eletroquímicas do

eletrodo de cobre, provocando redução na corrente de dissolução anódica do metal. Os resultados mostraram que este efeito é dependente da concentração do polímero, de sua massa molar e da concentração hidrogeniônica do meio. Filmes gerados em potenciais positivos, $E_p = +0,75$ V, destacam a participação de um complexo misto $PVP/Cu(II)/SCN^-$, o que evidencia esse tipo de complexo como passivante ao eletrodo de cobre no meio estudado.

Os espectros na região do infravermelho, bem como as curvas termogravimétricas do filme gerado eletroquimicamente são similares aos complexos preparados pela mistura física dos componentes.

Como perspectivas futuras e experimentos, podem-se destacar os estudos com modificação do ânion utilizado, como Br^- ou I^- por exemplo, no sentido de avaliar a possibilidade de formação de ligações cruzadas nos complexos e/ou blendas e conseqüente modificação nas propriedades eletroquímicas. Também os estudos de outras técnicas, como a Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR) e espectroscopia na região do Visível dos complexos preparados e gerados eletroquimicamente são necessários para uma investigação mais aprofundada sobre as estruturas. Investigações acerca das modificações das propriedades do eletrodo de cobre, com ênfase aos estudos de voltametria cíclica e de corrosão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REEDIJK, J. – *Metal coordination by natural biomacromolecules*, **Macromolecular Symposia**, v.80, p.95-109, 1994.
2. CHATTERJEE, A.; FARAHANI, B. V.; RAJABII, F. H.; CHATTERJEE, N. – *Study of phenolic copolymer-acrylic copolymer-non-ionic polymer-transition-metal ion interaction and formation of multicomponent complexes*, **Polymer**, v.33, p.2868-2871, 1992.
3. VIEL, P.; PALACIN S.; DESCOURS, F.; BUREAU, C.; LE DERF, F.; LYSKAWA, J.; SALLÉ, M. – *Electropolymerized poly-4-vinylpyridine for removal of copper from wastewater*, **Applied Surface Science**, v.212, p.792-796, 2003.
4. WU, R. S. S.; LAU, T. C. – *Polymer-ligands: a novel chemical device for monitoring heavy metals in the aquatic environment*, **Marine Pollution Bulletin**, v.32, n.5, p.391-396, 1996.
5. GIACOMELLI, C.; GIACOMELLI, F. C.; SANTANA, A. L.; SCHMIDT, V.; PIRES, A. T. N.; BERTOLINO, J. R.; SPINELLI, A. – *Interaction of Poly(4-vinylpyridine) with Copper Surfaces: Electrochemical, Thermal and Spectroscopic Studies*, **J. Braz. Chem. Soc.**, v.15, n.6, p.818-824, 2004.
6. LIU, M.; YAN, X.; LIU, H.; YU, W. – *An investigation of interaction between polyvinylpyrrolidone and metal cations*, **Reactive and Functional Polymers**, v.44, p.55-64, 2000.
7. KUO, S. W.; HUANG, C. F.; WU, C. H.; CHANG, F. C. – *Thermal and spectroscopic properties of zinc perchlorate/poly(vinylpyrrolidone) blends and a comparison with related hydrogen bonding systems*, **Polymer**, v.45, p.6613-6621, 2004.
8. WU, H. D.; WU, I. D.; CHANG, F. C. – *The interaction behavior of polymer electrolytes composed of poly(vinyl pyrrolidone) and lithium perchlorate (LiClO₄)*, **Polymer**, v.42, p.555-562, 2001.

9. SANTANA, A. L. – *Complexos Formados entre a Poli(4-vinilpiridina) e Sais de Cobre(II): Propriedades Térmicas, Espectroscópicas e Eletroquímicas*, **Tese de Mestrado** - CFM - UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
10. RODRIGUES, J. R. S.; GONÇALVES, D.; MANGRICH, A. S.; SOLDI, V.; BERTOLINO, J. R.; PIRES, A. T. N. – *Thermal behavior and electrical conductivity of poly(vinyl pyridine)/copper complexes*, **Advances in Polymer Technology**, v.19, n.2, p.113-119, 2000.
11. MURUGESAN, R.; SUBRAMANIAN, E. – *The effect of Cu(II) on the structure and electric properties of polyaniline-poly(vinyl alcohol) blend*, **Materials Chemistry and Physics**, v.77, p.860-867, 2002.
12. CHETOUANI, A.; MEDJAHED, K.; BENABADJI, K. E.; HAMMOUTI, B.; KERTIT, S.; MANSRI, A. – *Poly(4-vinylpyridine isopentyl bromide) as inhibitor for corrosion of pure iron in molar sulphuric acid*, **Progress in Organic Coatings**, v.46, n.4, p.312-316, 2003.
13. MOSTAFA, A. EL-KHAIR B.; ABDEL-WAHAAB, S. M.; MABROUK, EL-SAYED M. – *The corrosion behavior of zinc metal in acidic solutions of polyvinylpyrrolidones and polyvinylpyridines*, **Surface & Coatings Technology**, v.27, n.4, 317-324, 1986.
14. SCHWEINSBERG D.P.; HOPE G. A.; TRUEMAN A.; OTIENO-ALEGO V. – *An electrochemical and SERS study of the action of polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for copper in aerated H₂SO₄*, **Corrosion Science**, v.38, n.4, p.587-599, 1996.
15. GIACOMELLI, C.; GIACOMELLI, F. C.; SCHMIDT, V.; SANTANA, A. L.; PIRES, A. T. N.; BERTOLINO, J. R.; SPINELLI, A. – *Protective Effect of Poly(4-Vinylpyridine) Containing Surface Films to the Corrosion of Copper*, **J. Braz. Chem. Soc.**, v.16, n.1, p.9-16, 2005.
16. LARABI, L.; HAREK, M.; TRAISNEL, M.; MANSRI, A. – *Synergistic influence of poly(4-vinylpyridine) and potassium iodide on inhibition of corrosion of mild steel in 1M HCl*, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.34, p.833-839, 2004.
17. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. – **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

18. STEVENS, M. P. – **Polymer Chemistry, an introduction**, Oxford: Oxford University Press, 1999.
19. BILLMEYER JR, F. W. – **Textbook of polymer science**, New York: John Wiley & Sons, Inc., 3.ed, 1984.
20. ALFREY, T.; GURNEE, E. F. – **Organic Polymers**, New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1967.
21. UTRACKI, L. A. – **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**, Munich: Hanser Publishers, 1989.
22. CANEVAROLO Jr, S. V. – **Ciência dos Polímeros**, São Carlos: Artliber, 2002.
23. BELFIORE, L. A.; MCCURDIE, M. P.; UEDA, E. – *Polymeric coordination complexes based on cobalt, nickel and ruthenium that exhibit synergistic thermal properties*, **Macromolecules**, v.26, p.6908-6917, 1993.
24. KALIYAPPAN, T.; KANNAN, P. – *Co-ordination polymers*, **Progress in Polymer Science**, v.25, n.3, p.343-370, 2000.
25. SEBASTIAN, N.; GEORGE, B.; MATHEW, B. – *Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies*, **Polymer Degradation and Stability**, v.60, p.371-375, 1998.
26. MATHEW, B.; JACOB, S. – *Thermogravimetric studies of the metal complexes of polystyrene-supported ethanolamine*, **Polymer Degradation and Stability**, v.54, p.107-111, 1996.
27. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. – **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, New York: John Wiley & Sons, Inc., 3.ed, 1974.
28. MACKENZIE, R. C. – *Nomenclature in thermal analysis, part IV*, **Termochim. Acta**, v.28, p.1-6, 1979.
29. CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; GILBERTO, O. C. – *A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas*, **Química Nova**, v.18, n.3, p.305-308, 1995.
30. BROWN, M. E. – **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications**, New York: Chapman and Hall, 1988.
31. SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. – **Principles of instrumental analysis**, Philadelphia: Saunders, 4.ed, 1992.

32. PLAMBECK, J. A. – **Electroanalytical chemistry: basic principles and applications**, John Wiley & Sons.: New York, 1982.
33. WANG, J. – **Anal. Electrochem**, VCH publishers: New York, 1994.
34. GENTIL, V. – **Corrosão**, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.
35. SCHWEINSBERG, D. P.; BOTTLE, S. E.; OTIENO-ALEGO V. – *A near-Infrared Spectra-Raman (SERS) and electrochemical study of the synergistic effect of 1-[(1',2'-dicarboxy)ethyl]-benzotriazole and KI on dissolution of copper in aerated sulfuric acid*, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, p.161-168, 1997.
36. CHALAPATHI, V. V.; RAMIAH, K. V. – *Normal Vibrations of N, N-Dimethylpropionamide*, **Current Science**, v.37, n.16, p.453-454, 1968.
37. NAKAMOTO, K. – **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, New York: John Wiley & Sons. Inc., 1986.
38. BAILEY, R. A.; KOZAK, S. L.; MICHELSE, T. W.; MILLS, W. N. - *Infrared spectra of complexes of thiocyanate and related ions*, **Coordination Chemistry Reviews**, v.6, n.4, 407-445, 1971.
39. BROWN, B. W.; LINGAFELTER, E. C. – *Crystal structure of trans-bis(ethylenediamine)-bis(isothiocyanato)nickel(II)*, **Acta Crystallographica**, v.16, n.8, p.753-758, 1963.
40. BIANCO, G.; SOLDI, M. S.; PINHEIRO, E. A.; PIRES, A. T. N.; GEHLEN, M. H.; SOLDI, V. – *Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere*, **Polymer Degradation and Stability**, v.80, p.567-574, 2003.
41. KIM, J. H.; MIN, B. R.; KIM, C. K.; WON, J.; KANG, Y. S. – *New Insights into the Coordination Mode of silver ions Dissolved in Poly(2-ethyl-2-oxaline) and Its Relation to Facilitated Olefin Transport*, **Macromolecules**, v.35, p.5250-5255, 2002.
42. KELLEY, F. N.; BUECHE, F. – *Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems*, **Journal of Polymer Science**, v. 50, p.549-556, 1961.
43. BELFIORE, L. A.; GRAHAM, H. G. R.; UEDA, E. – *Ligand field stabilization in nickel complexes that exhibit extraordinary glass transition temperature enhancement*, **Macromolecules**, v. 25, p.2935-2939, 1992.

44. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. – **Inorganic Chemistry**, New York: Freeman, 1990.
45. PRINOS, A.; DOMPROS, A.; PANAYIOTOU, C. – *Thermoanalytical and spectroscopic study of poly(vinyl pyrrolidone)/poly(styrene-co-vinylphenol) blends*, **Polymer**, v.39, n.14, p.3011-3016, 1998.
46. SON, Y.; TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K. – *Photoelectrochemistry and Raman spectroelectrochemistry of cuprous thiocyanate films on copper electrodes in acidic media*, **Journal Electroanalytical Chemistry**, v.345, p.135-146, 1993.