

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Alexandra Mara de Amorim

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,  
ESPECTROSCÓPICAS E ELETROQUÍMICAS DE  
COMPLEXOS FORMADOS ENTRE O POLÍMERO  
POLIVINILPIRROLIDONA [PVP] E SAIS DE COBRE(II).**

Florianópolis  
2010



Alexandra Mara de Amorim

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,  
ESPECTROSCÓPICAS E ELETROQUÍMICAS DE  
COMPLEXOS FORMADOS ENTRE O POLÍMERO  
POLIVINILPIRROLIDONA [PVP] E SAIS DE COBRE(II).**

Tese submetida ao Programa de Pós  
Graduação em Química da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau de  
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. José Roberto  
Bertolino

Co-orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Florianópolis  
2010

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da  
Universidade Federal de Santa Catarina

A524e Amorim, Alexandra Mara de

Estudo das propriedades térmicas, espectroscópicas e eletroquímicas de complexos formados entre o polímero polivinilpirrolidona [PVP] e sais de Cobre(II) [tese] / Alexandra Mara de Amorim ; orientador, José Roberto Bertolino, co-orientador, Almir Spinelli. - Florianópolis, SC, 2010.

132 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Complexos metálicos. 3. Polímeros. 4. Eletroquímica. I. Bertolino, José Roberto. II. Spinelli, Almir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,  
ESPECTROSCÓPICAS E ELETROQUÍMICAS DOS  
COMPLEXOS FORMADOS ENTRE O POLÍMERO  
POLIVINILPIRROLIDA [PVP] E SAIS DE COBRE (II)**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 04 de maio de 2010.

---

Prof. Dr. Ademir Neves  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. José Roberto Bertolino, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Almir Spinelli, Dr.  
Co-Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, Dr.  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Mauro Scharf, Dr.  
Universidade Regional de Blumenau

---

Prof. Edson Minatti, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Ivan Gonçalves de Souza, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Valdir Soldi, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

## **AGRADECIMENTOS**

- A DEUS;
- Ao Denys, Cristian e minha família;
- Aos Professores Dr. José Roberto Bertolino e Dr. Almir Spinelli;
- Ao Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, Prof. Dr. Valdir Soldi e colegas do Laboratório de Polímeros;
- Aos colegas do GEPEEA.
- À banca examinadora;
- A UFSC, professores e funcionários do Departamento;
- A Capes;
- E todos que direta ou indiretamente colaboraram para a concretização deste trabalho.





## Resumo

A influencia da massa molar e da concentração do polímero poli(vinilpirrolidona) [PVP] sobre o crescimento de filmes poliméricos sobre a superfície do cobre foram estudadas por técnicas eletroquímicas, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica e análises térmicas. Espectros na região do infravermelho e curvas termogravimétricas dos filmes gerados eletroquimicamente a +0,7 V foram comparados aos complexos sintetizados quimicamente, e os resultados apresentaram similaridade entre os compostos gerados de forma química/eletroquímica. O processo de oxidação pode ser descrito como:  $\text{Cu(0)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  e  $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$ , e o complexo de cobre formado em potenciais mais positivos foi caracterizado como  $\text{Cu(II)/PVP/SCN}^-$ , com o cobre ligado ao átomo de oxigênio do PVP e o íon tiocianato ligado através do nitrogênio.

Complexos com o polímero PVP obtidos quimicamente com os ânions cloreto e sulfato foram também caracterizados com as técnicas de FTIR e análise térmica. Foram observadas alterações na propriedade dos complexos com a variação do ânion.

Os complexos formados com o ânion tiocianato foram investigados através das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica. Nas curvas de voltametria cíclica, foi observada uma redução abrupta nos valores de corrente com a adição do polímero PVP. Os dados de EIS demonstraram que os filmes produzidos de forma espontânea tiveram melhor eficiência de inibição que os produzidos através de ciclos voltamétricos, e o resultado de quase 99 % de eficiência obtida para o filme crescido durante uma hora em solução contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{PVP-10}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  indica que apesar de a solução ácida  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  ser mais agressiva, a maior disponibilidade de cobre na forma oxidada e possível protonação do polímero em maior grau favorecem a formação do complexo inibidor, garantindo uma camada protetora de alta eficiência.

Palavras chave: *polivinilpirrolidona, complexos polímero/metal, eletroquímica.*



## Abstract

The influence of molar weight and the concentration of poly(vinylpyrrolidone) polymer on the growth of polymer films on the copper surface was investigated by electrochemical techniques, infrared region spectroscopy, electronic spectroscopy and thermal analysis. Infrared region spectra and thermogravimetric curves of the electrochemically generated film at + 0,7 V were compared to the chemically synthesized complexes, and the results showed similarity between the compounds generated by chemical/electrochemical form. The oxidation process can be described as:  $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(\text{I}) + \text{e}^-$  and  $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ , and the copper complex formed in higher positive potentials was characterized as  $\text{Cu}(\text{II})/\text{PVP}/\text{SCN}^-$ , with the copper bonded to the PVP oxygen atom and the thiocyanate ion bonded through the nitrogen.

Complexes with PVP polymer chemically obtained with chloride and sulfate anions were also characterized by FTIR techniques and thermal analysis. Alterations on the complex properties with the variation of the anion were observed.

The complexes with thiocyanate anion were investigated through electrochemical techniques for cyclic voltammetry, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance. In the cyclic voltammetry curves, it was observed a sudden reduction in the current values with the addition of the PVP polymer. The EIS data showed that the spontaneous formed films had a better efficiency of inhibition than the ones produced through the voltammetric cycles, and the result of almost 99% of efficiency obtained to the grown film during one hour in solution containing  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{PVP-10}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  indicates that although the acid solution is more aggressive, the higher availability of copper in oxidized form and the possibility of a higher degree of protonation of the polymer favor the formation of the inhibitor complex, guaranteeing a high efficiency protective layer.

Key-words: *poly(vinylpyrrolidone), complexes polymer/metal, electrochemistry.*



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática da estrutura e ressonância de parte da cadeia polimérica no PVP. ....	<b>23</b>
<b>Figura 2.</b> (a) Diversas formas de coordenação do centro metálico ao polímero, na reação de complexação polímero-metal (b) Reação de polimerização de monômeros na presença de íons metálicos. ....	<b>27</b>
<b>Figura 3.</b> Modelos esquemáticos de $\text{CuCl}_2$ complexado ao ligante PVP: (a) Íon $\text{Cu(II)}$ ancorado aos átomos de oxigênio e nitrogênio em um único grupo amida; (b) Íon $\text{Cu(II)}$ coordenado à dois oxigênios carbonílicos de dois ligantes amidas vizinhos.....	<b>29</b>
<b>Figura 4.</b> Fórmulas estruturais dos derivados imidazólicos: (a) imidazol, (b) 4-metil-5-hidroxiimidazol, (c) 1-fenil-4 metilimidazol e (d) 1-(p-toluil)-4-metilimidazol.....	<b>33</b>
<b>Figura 5.</b> Exemplo de curva de polarização: (A) região catódica; (B) região de dissolução ativa, (C) região de transição ativa-passiva, (D) região de passivação, (E) região de transpassivação.....	<b>38</b>
<b>Figura 6.</b> Estrutura química esquemática sugerida para o complexo $\text{Cu(P4VP)}_2(\text{SCN})_2$ .....	<b>39</b>
<b>Figura 7.</b> Dissolução do cobre em solução ácida.....	<b>42</b>
<b>Figura 8.</b> Curva de Tafel para determinação de $i_{\text{corr}}$ , $\beta_a$ e $\beta_c$ .....	<b>43</b>
<b>Figura 9.</b> Circuito equivalente representativo de um sistema eletroquímico.....	<b>45</b>
<b>Figura 10.</b> Representação de Nyquist para um sistema eletroquímico.....	<b>46</b>
<b>Figura 11.</b> Fotografia da célula eletroquímica e equipamento utilizado nos experimentos de polarização potenciodinâmica e voltametria cíclica.....	<b>50</b>
<b>Figura 12.</b> Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.....	<b>51</b>
<b>Figura 13.</b> Espectro na região do infravermelho para o polímero poli(vinilpirrolidona)[PVP].....	<b>55</b>
<b>Figura 14.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho entre $1750$ e $1500 \text{ cm}^{-1}$ para o polímero PVP nos sistemas (A) PVP/ $\text{CuCl}_2$ e (B) PVP/ $\text{CuSO}_4$ .....	<b>57</b>
<b>Figura 15.</b> . Espectros vibracionais para os polímeros puros e complexos PVP/ $\text{Cu(II)/SCN}^-$ nas diversas proporções. (A) PVP-10 (B) PVP-40 e (C) PVP-360. Gráfico ampliado na região entre $1900$ - $1500 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>59</b>
<b>Figura 16.</b> Curvas termogravimétricas e primeira derivada para o polímero PVP em diferentes massas molares.....	<b>62</b>

<b>Figura 17.</b> (A) Curvas termogravimétricas e (B) Primeira derivada para o sistema PVP/CuCl <sub>2</sub> .....	<b>64</b>
<b>Figura 18.</b> (A) Curvas termogravimétricas e (B) Primeira derivada para o sistema PVP/CuSO <sub>4</sub> .....	<b>66</b>
<b>Figura 19.</b> Curvas termogravimétricas e primeira derivada dos complexos PVP/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /KSCN (a) PVP-10 (b) PVP-40 e (c) PVP-360.....	<b>68</b>
<b>Figura 20.</b> Temperatura de transição vítrea para os complexos PVP-360/CuCl <sub>2</sub> e PVP-360/CuSO <sub>4</sub> em função da fração molar do sal. ....	<b>71</b>
<b>Figura 21.</b> Curvas de DSC para o PVP sólido, e os complexos formados entre PVP/Cu(II)/SCN <sup>-</sup> , (A) PVP-10 (B) PVP-40 e (C) PVP-360 nas proporções indicadas.....	<b>72</b>
<b>Figura 22.</b> Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de cobre (A) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , (B) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> e PVP 0,01 mol L <sup>-1</sup> e (C) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> e PVP 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Região ampliada de -0,8 a 0,2V.....	<b>76</b>
<b>Figura 23.</b> Voltamograma cíclico para o eletrodo de cobre em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> e PVP-40 0,01 mol L <sup>-1</sup> , v=10 mV s <sup>-1</sup> .....	<b>78</b>
<b>Figura 24.</b> Voltamograma cíclico de um eletrodo de cobre em meio de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> , v=10 mV s <sup>-1</sup> .....	<b>79</b>
<b>Figura 25.</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre: (A) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> + PVP 0,01 mol L <sup>-1</sup> e (B) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> + PVP 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>81</b>
<b>Figura 26.</b> Fotografias da superfície do eletrodo após voltametria cíclica em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> : (A) sem inibidor, (B) KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> , (C) PVP-10 0,1 mol L <sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> , (D) PVP-40 0,1 mol L <sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> , (E) PVP-360 0,1 mol L <sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>83</b>
<b>Figura 27.</b> Curvas de polarização potenciodinâmica para o eletrodo de cobre em: (A) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> e (B) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>84</b>
<b>Figura 28.</b> Curvas de polarização potenciodinâmica em KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + Polímero PVP: (A) PVP-10, (B) PVP-40 e (C) PVP-360.....	<b>86</b>
<b>Figura 29.</b> Curvas de polarização potenciodinâmica em KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> + Polímero PVP: (A) PVP-10, (B) PVP-40 e (C) PVP-360.....	<b>89</b>
<b>Figura 30.</b> Curvas de polarização potenciodinâmica em meio aerado (A) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> (B) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> – Concentrações de PVP e KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>90</b>

<b>Figura 31.</b> Isotermas de Langmuir para os sistemas: $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1,0 mol $\text{L}^{-1}$ + KSCN 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ + PVP.....	<b>94</b>
<b>Figura 32.</b> Variação de massa de placas de cobre imersas em solução (A) água, (B) $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ (C) $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1,0 mol $\text{L}^{-1}$ .....	<b>95</b>
<b>Figura 33.</b> Espectros vibracionais para placas de cobres imersas em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1,0 mol $\text{L}^{-1}$ contendo KSCN 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ , na presença e ausência do polímero PVP.....	<b>98</b>
<b>Figura 34.</b> Espectro eletrônico da solução de ácido sulfúrico 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ PVP-360 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ + KSCN 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ : (a) após 4 dias (b) após 8 dias (c) após 2 dias de imersão das amostras, e (d) ácido sulfúrico 1 mol $\text{L}^{-1}$ PVP-360 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ + KSCN 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ após 5 dias de imersão da amostra (e) 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ $\text{CuSO}_4$ + PVP-360 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ + ácido sulfúrico 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ (f) ácido sulfúrico 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ + PVP-360 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ + KSCN 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ .....	<b>99</b>
<b>Figura 35.</b> Esquema ilustrativo para a interface metálica/ânion/polímero PVP em meio ácido.....	<b>101</b>
<b>Figura 36.</b> (A) Curvas termogravimétricas e (B) primeira derivada dos filmes formados na superfície de placas de cobre imersas em $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1,0 mol $\text{L}^{-1}$ ) contendo KSCN ( $10^{-1}$ mol $\text{L}^{-1}$ ) e polímero PVP ( $10^{-1}$ mol $\text{L}^{-1}$ ) nas massas molares 10.000, 40.000 e 360.000.....	<b>102</b>
<b>Figura 37.</b> Espectros vibracionais para o polímero PVP-360, complexos mistos $\text{Cu(II)/PVP/SCN}^-$ e complexo gerado eletroquimicamente a +0,7 V.....	<b>103</b>
<b>Figura 38.</b> Espectros eletrônicos (a) polímeros puros (b) complexos gerados eletroquimicamente a 0,70 V.....	<b>104</b>
<b>Figura 39.</b> (A) Curvas termogravimétricas e (B) primeira derivada dos complexos PVP-360/ $\text{Cu/SCN}^-$ obtidos na forma de precipitado e eletroquimicamente.....	<b>105</b>
<b>Figura 40.</b> Voltametria cíclica em água para recobrimento do eletrodo que precede o experimento de impedância eletroquímica.....	<b>106</b>
<b>Figura 41.</b> Potencial de circuito aberto para eletrodo sem revestimento (só ácido), e com revestimento com KSCN 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ na presença e ausência do PVP 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ .....	<b>107</b>
<b>Figura 42.</b> Representações de Nyquist pra os resultados de EIS – eletrodo recoberto através de voltametria cíclica.....	<b>108</b>
<b>Figura 43.</b> Representação de Nyquist para eletrodo recoberto espontaneamente (A) PVP-10 (B) PVP-40 (C) PVP-360. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1$ mol $\text{L}^{-1}$ .....	<b>111</b>

<b>Figura 44.</b> Representações de Nyquist pra um eletrodo recoberto espontaneamente com t=1 hora em (A) água (B) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> e (C) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> . Em todos os sistemas: PVP-10 0,1 mol L <sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>113</b>
<b>Figura 45.</b> Micrografia eletrônica de um eletrodo de cobre submetido a cinco ciclos voltamétricos obtidos em solução de aquosa de KSCN e PVP ambos 0,10 mol.L <sup>-1</sup> para velocidade de variação do potencial (v) de 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	<b>115</b>
<b>Figura 46.</b> Micrografias eletrônicas do eletrodo de cobre submetido a imersão durante 2 horas em (a) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> (c) KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> em água (d) KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>116</b>
<b>Figura 47.</b> Micrografias eletrônicas do eletrodo de cobre submetido a imersão em PVP-10, PVP-40 e PVP-360 todos na concentração 0,1 mol L <sup>-1</sup> em meio de KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> durante 2 horas, respectivamente.....	<b>117</b>
<b>Figura 48.</b> Micrografias eletrônicas do eletrodo de cobre submetido a imersão durante 2 horas em (a)PVP-10 0,1 mol L <sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> e (b) PVP-10 0,1 mol L <sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>118</b>



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Equações para as isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin onde P = eficiência de inibição, [I] = concentração do inibidor em mol L <sup>-1</sup> , K = constante de equilíbrio de adsorção e g = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas. ....	<b>36</b>
<b>Tabela 2.</b> Atribuição das principais bandas do polímero PVP.....	<b>56</b>
<b>Tabela 3.</b> Dados das curvas de decomposição térmica para o sistema PVP/CuSO <sub>4</sub> .....	<b>67</b>
<b>Tabela 4.</b> Dados de massa residual das curvas de decomposição térmica para o sistema PVP/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /KSCN.....	<b>67</b>
<b>Tabela 5.</b> Valores das densidades de corrente para o potencial 0,8 V.....	<b>82</b>
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de Tafel para corrosão do cobre em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> com KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> + PVP 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>88</b>
<b>Tabela 7.</b> Valores obtidos no ensaio de perda de massa para um eletrodo de cobre em KSCN 1,0 . 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> a 1,0 . 10 <sup>-1</sup> mol L <sup>-1</sup> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>93</b>
<b>Tabela 8.</b> Valores obtidos no ensaio de perda de massa para o sistema PVP-10, PVP-40 e PVP-360 em KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>93</b>
<b>Tabela 9.</b> Resultados de EIS para eletrodo previamente revestido por voltametria cíclica.....	<b>109</b>
<b>Tabela 10.</b> Resultados de EIS para eletrodo previamente revestido por crescimento espontâneo em água – (EIS: todos em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> ).....	<b>112</b>
<b>Tabela 11.</b> Resultados de EIS para eletrodo previamente revestido por crescimento espontâneo em meio ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> e 1 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>114</b>



## Siglas e Abreviaturas

PVP – Poli(vinilpirrolidona)

PVP-10 – Poli(vinilpirrolidona) de massa molar 10.000 g.mol<sup>-1</sup>

PVP-40 – Poli(vinilpirrolidona) de massa molar 40.000 g.mol<sup>-1</sup>

PVP-360 – Poli(vinilpirrolidona) de massa molar 360.000 g.mol<sup>-1</sup>

P2VP – Poli(2-vinilpirridina)

P4VP - Poli(4-vinilpirridina)

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

$E_{\text{corr}}$  – Potencial de corrosão

$I_a$  – Corrente anódica

$I_c$  – Corrente catódica

$i_{\text{corr}}$  – Velocidade de corrosão

ET – Eletrodo de trabalho

ER – Eletrodo de referência

EA – Eletrodo auxiliar

CE – Contra eletrodo

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado

$E_p$  – Potencial no pico

$E_{\lambda, a}$  – Potencial de inversão anódico

$\beta_a$  – Constante anódica de Tafel

$\beta_c$  – Constante anódica de Tafel

$R_p$  – Resistência de Polarização

EPR - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

EIE ou EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

SB<sub>1</sub>: 2-((-1-metil-3-((-2-fenilsulfanil)iminobutilideno)amino)-1-benzenotiol

SB<sub>2</sub>:2-((-1,2-difenil-2-((-2-fenilsulfanil)imino)etilideno)amino)-1-benzenotiol

$C_{DL}$ : capacitância de dupla camada

$R_{CT}$ : resistência de transferência de carga



## SUMÁRIO

<b>1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E RELEVÂNCIA DO ASSUNTO</b>	
1.1. Polivinilpirrolidona.....	23
1.2. Complexos polímero-metal.....	26
1.3. Corrosão.....	31
1.3.1. Corrosão em cobre.....	32
1.3.2. Sistemas de proteção contra corrosão.....	35
1.3.2.1. Inibidores de Corrosão.....	35
1.3.2.2. Passivação e o filme passivante.....	37
1.3.2.3. Complexos polímero-metal como inibidores de corrosão.....	38
1.3.3. Aspectos Eletroquímicos.....	42
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>47</b>
2.1. Objetivos Gerais.....	47
2.2. Objetivos Específicos.....	47
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL E METODOLOGIA.....</b>	<b>48</b>
3.1. Preparação dos complexos polímero-metal.....	48
3.2. Caracterização dos complexos.....	48
3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	48
3.2.2. Curvas de termogravimetria.....	49
3.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
3.3. Estudo da interação do PVP com eletrodo de cobre.....	49
3.3.1. Voltametria Cíclica.....	49
3.4. Ensaio de corrosão.....	52
3.4.1. Curvas de Polarização.....	52
3.4.2. Ensaio de perda de massa.....	52
3.4.3. Caracterização dos complexos formados na superfície do cobre.....	52
3.4.3.1. Ensaio e caracterização dos filmes formados espontaneamente em placas de cobre.....	52
3.4.3.2. Ensaio e caracterização dos filmes gerados eletroquimicamente na superfície do eletrodo de cobre.....	53
3.4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	53
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
4.1. Complexos PVP/sais de Cu(II).....	55

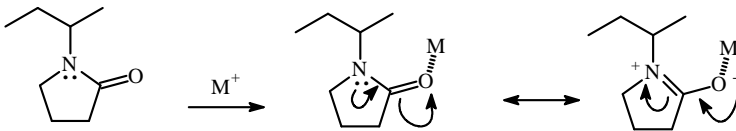
4.1.1. Análises dos espectros vibracionais.....	55
4.1.2. Curvas de termogravimetria.....	61
4.1.3. Calorimetria exploratória diferencial.....	70
4.2. Estudo da interação do PVP com eletrodo de cobre.....	74
4.2.1. Voltametria Cíclica.....	74
4.3. Ensaio de corrosão.....	84
4.3.1. Curvas de Polarização.....	84
4.3.2. Ensaio de Perda de Massa.....	92
4.4. Caracterização dos complexos formados na superfície do cobre.....	97
4.4.1. Ensaio e caracterização dos filmes formados espontaneamente em placas de cobre.....	97
4.4.2. Ensaio e caracterização dos filmes gerados eletroquimicamente na superfície do eletrodo de cobre.....	103
4.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	106
4.5.1. Recobrimento do eletrodo com ciclos voltamétricos.....	106
4.5.2. Recobrimento do eletrodo espontaneamente.....	110
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	115
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>119</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>121</b>

## 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E RELEVÂNCIA DO ASSUNTO

### 1.1. Polivinilpirrolidona

Polivinilpirrolidona (PVP) é um polímero solúvel em água e em solventes orgânicos, sendo capaz de formar complexos estáveis com polímeros e surfactantes (Bianco *et al*, 2003). A ampla faixa de aplicações do PVP e seus copolímeros na indústria farmacêutica e na medicina são associados a essas propriedades.

O polímero PVP contém um anel lactama “pendurado” na cadeia polimérica, que é uma parte da unidade monomérica de repetição. A alta polaridade do anel pode ser atribuída à forte estabilização de ressonância, mostrada a seguir na Fig. 1, facilitada pela geometria quase planar do anel. Quando o PVP é dissolvido em solução ácida pode ocorrer a protonação do grupo carbonila. A Figura abaixo também ilustra a possibilidade do anel do PVP ligar-se com metal via oxigênio (Tokman *et al*, 2003).



**Figura 1.** Representação esquemática da estrutura e ressonância de parte da cadeia polimérica no PVP.

É bem conhecido que o polímero PVP é muito higroscópico podendo reter mais de 0,5 mol de água por mol de polímero. Devido a sua estrutura constituída de um grupo polar imida e grupos não polares metileno e metil, o PVP tem um caráter anfifílico. Sua estrutura possibilita a formação de complexos macromoleculares com uma variedade de compostos. Esses complexos são formados usualmente através de ligação de hidrogênio à que o PVP é altamente suscetível. Contudo, em certos casos, outras forças como forças polares e interações hidrofóbicas podem ser responsáveis pela forte habilidade de complexação do PVP (Prinos *et al*, 1997).

Estudos viscosimétricos realizados por Ahmed e Ahmed (1990) com soluções aquosas diluídas de polivinilpirrolidona mostraram que as interações intermoleculares das cadeias de PVP são mais fortes que as interações PVP-água, a diferentes temperaturas, contudo a interação entre as moléculas de água e do polímero através de ligações de hidrogênio é também significativa.

A determinação do tamanho da rede polimérica, massa molar média, entre as ligações cruzadas e o grau de intumescimento de curativos de hidrogéis de polivinilpirrolidona foram objetos de estudo de Miranda *et al* (2000). Os resultados experimentais mostraram que o tamanho da rede polimérica e a massa molar média, entre as ligações cruzadas e o grau de intumescimento no equilíbrio, decrescem com a concentração de PVP.

Outro fato relevante para o PVP é sua baixa toxicidade. O composto formado pela interação entre PVP e iodo resulta no chamado iodo-povidona (PVP-I<sub>2</sub>), com finalidade de solução aquosa antiséptica onde o PVP é adicionado por aumentar a solubilidade do I<sub>2</sub>, sendo amplamente usado para a desinfecção de endoscópios e outros instrumentos cirúrgicos (Liu *et al*, 2005).

O PVP é um polímero amorfo e possui um alto valor de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) por causa do seu grupo rígido pirrolidona. A decomposição térmica do PVP foi estudada por Bianco *et al* (2003) através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados apontam para uma formação de éster como consequência da quebra da ligação N-C=O. A suposta cisão da cadeia foi confirmada pelos autores pela presença das bandas de absorção em 930, 970, 3336 cm<sup>-1</sup> associadas com a formação de NH<sub>3</sub>.

Na tecnologia de liberação controlada de fármacos, têm sido obtidas nanoesferas a partir de micelas poliméricas utilizando-se de hidrogéis de polivinilpirrolidona com isopropilacrilamida, pois foi verificado que seu tempo na circulação sanguínea era mais longo (Duran & Azevedo, 2003).

O PVP tem sido apontado como miscível com muitos polímeros contendo grupos hidroxila como PVA, ou resina epoxi bisfenol-A e poli(4-vinilfenol) (Abdelrazek *et al*, 2010). Estudos de FTIR mostram a existência de interações do tipo ligação de hidrogênio entre os grupos OH nestes polímeros e o grupo C = O da polivinilpirrolidona. O PVP também tem sido citado como miscível com polímeros contendo halogênios, incluindo cloreto de polivinila [PVC], poli(epicloroidrina),



poli(cloro metilmetacrilato), poli(2-cloroetil metacrilato), poli(3-cloroetil metacrilato), poli(2-bromoetil metacrilato) e poli(2-iodoetil metacrilato). Já os polímeros do tipo poli(n-alkil metacrilatos), como por exemplo o poli(metil metacrilato), não são miscíveis com o PVP. A presença de um halogênio aparentemente tem um importante papel na miscibilidade das blendas formadas pelo PVP (Prinos *et al*, 1997; Dong *et al*, 1997).

O trabalho de Maturana *et al* (2000) pode ser apontado como o primeiro estudo sistemático da habilidade do PVP a ligar-se à íons metálicos, mas ao mesmo tempo seu trabalho é o oposto de uma aproximação mais ecológica (“verde”), porque foram usados solventes orgânicos carcinogênicos como o querosene e o benzeno como fases orgânicas. O PVP foi usado como um agente de extração para cátions metálicos como Cu (II), Co (II), Ni (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III), e Fe (III), sendo solubilizado em n-octanol, n-decanol, e n-dodecanol com benzeno e querosene como modificadores, e extraiu-se os cátions da solução HCl/HNO<sub>3</sub>, usando a técnica da extração do líquido-líquido.

Um método ambiental benigno para separar o ferro e o cobalto foi desenvolvido usando o PVP, como um produto químico seguro. O método envolve a diálise dos complexos PVP-Fe e PVP-Co de encontro à água tri-destilada. Foram usados <sup>59</sup>Fe e <sup>60</sup>Co como traços radioativos do ferro e do cobalto durante toda a experiência. Segundo os autores (Lahiri & Sarkar, 2007) nenhum outro produto químico é requerido para a separação “limpa” do cobalto e do ferro. A condição melhor para a separação foi obtida na solução aquosa usando-se pH 5 e PVP 10%. O método é aplicável da escala de traço à macro. Fatores muito elevados da separação foram obtidos.

A susceptibilidade de algumas bactérias Gram-negativas (*Staphylococcus aureus* e *Monocytogenes de Listeria*) e Gram-positivas (*Enteritidis de Salmonella* e *Escherichia Coli*) ao copolímero/macrocomplexo antimicrobial poli(vinilpirrolidona-alt-anidrido maleico)/poli(etilenoimina), sintetizado pela copolimerização do PVP com o anidrido maleico e sua interação com poli(etilenoimina)(PEI) em soluções aquosa foi estudada. Segundo os autores (Temiz *et al*, 2006), tais materiais antimicrobiais poliméricos resultantes podem encontrar aplicações em várias áreas, como indústria da medicina e de alimento.

Ramya *et al* (2007) investigaram o eletrólito com base polimérica PVP-NH<sub>4</sub>SCN através das técnicas de espectroscopia Raman e EIS e observaram mudanças na bandas vibracionais de estiramentos de C=O e C≡N que indicaram a existência de interação entre o sal e o polímero.

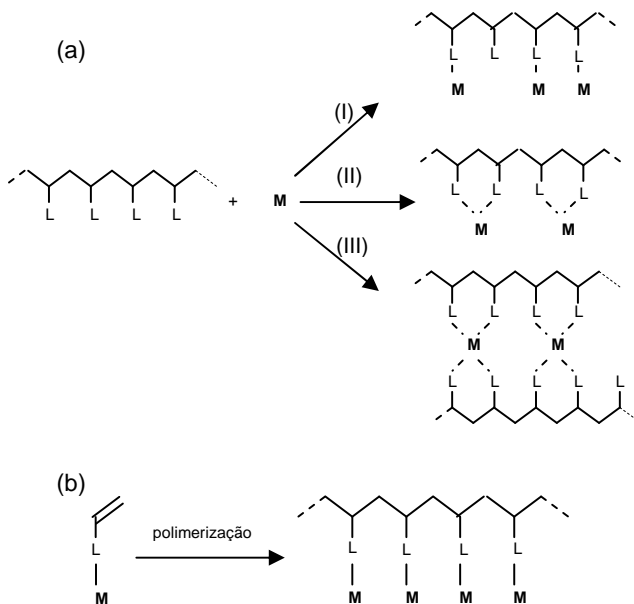
## 1.2. Complexos polímero-metal

Um complexo polímero metal é caracterizado como sendo o resultado de uma interação ácido-base entre íons metálicos e átomos doadores de elétrons presentes na cadeia polimérica formando ligações coordenadas, principalmente com átomos como nitrogênio, oxigênio ou enxofre (Kaliyappan & Kannan, 2000). A natureza da cadeia polimérica, o grau de ligações cruzadas, a geometria de coordenação dos centros metálicos ao ligante são decisivos na definição das propriedades do complexo polímero-metal, tais como propriedades térmicas, espectroscópicas e eletroquímicas (Sebastian *et al*, 1998; Mathew & Jacob, 1996).

O complexo polímero-metal pode ser preparado pela complexação entre o grupo funcional ancorado em uma matriz polimérica e um íon metálico ou pela reação de polimerização dos monômeros na presença de íons metálicos (Kaliyappan & Kannan, 2000), conforme ilustra a Fig. 2. Inúmeros trabalhos têm sido reportados com a polimerização eletroquímica na superfície metálica, partindo-se da unidade monomérica (Altunbas *et al*, 2010, Shinde *et al*, 2005; Duran *et al*, 2009; Redondo *et al*, 2009; Yeh *et al*, 2007; Tüken *et al*, 2006).

A mistura física de polímeros quelantes e metais de transição é uma via atrativa para obtenção de materiais com diferentes propriedades a partir daquelas dos componentes individuais, com baixo custo e sem necessidade da síntese de novos polímeros (Diaz *et al*, 2004; Pronab *et al*, 2000; Rodrigues *et al*, 2000).

A interação polímero/metal, conseqüentemente a estrutura de coordenação nesse tipo de complexos pode ser influenciada por vários fatores, entre eles o favorecimento ou não por efeitos estéreos da cadeia polimérica. Neste tipo de interação encontrada na Fig. 2 (a), as interações podem ocorrer de forma monodentada, polidentada, intramolecular ou polidentada intermolecular formando ligações cruzadas entre as cadeias (Kaliyappan & Kannan, 2000). De forma contrária, a polimerização de monômero na presença de íons metálicos, como mostrada na Fig. 2 (b), resulta na formação de uma cadeia bem ordenada e com estrutura bem definida, polimerização iniciada normalmente por via iônica ou radicalar.

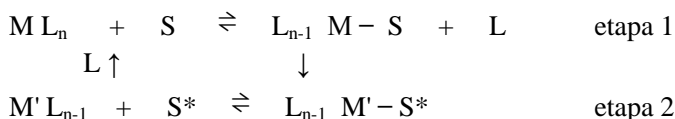


**Figura 2.** (a) Diversas formas de coordenação do centro metálico ao polímero, na reação de complexação polímero-metal: (I) - monodentada, (II) - polidentada intramolecular e (III) - polidentada intermolecular (L - grupo ligante e M - íon metálico), (b) Reação de polimerização de monômeros na presença de íons metálicos. (L - grupo ligante e M - íon metálico).

Polímeros contendo grupos elétrons doadores como nitrogênio, como em polivinilpirridinas, ou grupos carbonilas, como em PVP e PAA podem formar complexos com metais de transição. Esses complexos encontram aplicação como condutores iônicos, tratamento de águas residuais (Viel *et al*, 2003), em catálises (A-Liu *et al*, 2005; Hu *et al*, 2002), separação de biomoléculas em membranas de permeação iônica (Arthanareeswaran *et al*, 2007) e semicondutores (Chatterjee *et al*, 1992).

As polivinilpirrolidonas são conhecidas por gerar complexos com uma variedade de metais, dos blocos *f*, *s* e *d*, tais como Eu(III) (Tang *et al*, 2007), Zn(II) (Kuo *et al*, 2004), Li(I) (Wu *et al*, 2001), Cu(II) (Santana *et al*, 2004), Fe(III) (Diaz *et al*, 2004), Ni(II) e Co(II) (Wu *et al*, 1999).

Reações orgânicas são comumente catalisadas por complexos metal-polímero. O ciclo catalítico deste tipo de complexo metal-polímero está representado no Esquema 1:



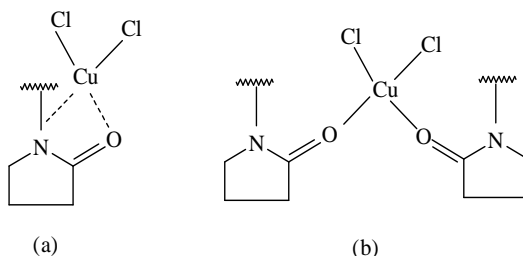
**Esquema 1.** Representação esquemática de processo catalítico de um complexo metal/polímero.

Onde M = íon metálico, L = ligante, S = substrato e S\* = substrato ativado.

Numa primeira etapa o substrato coordena-se ao catalisador metálico, formando um complexo misto intermediário (LMS). A coordenação pode induzir mudanças de conformação ou mesmo quebra e formação de ligação química no substrato. O substrato dissocia-se do catalisador e o complexo original é regenerado. A ação catalítica do íon metálico depende substancialmente da natureza dos ligantes no complexo misto intermediário (Kaliyappan & Kannan, 2000).

No campo da catálise, consideráveis avanços têm sido observados na atividade e seletividade em sistemas poliméricos com a introdução de cátions metálicos. Na hidrogenação seletiva de cinamaldeído para álcool cinâmico catalizado pelo PVP – estabilizado com colóide platina, a atividade foi melhorada para 120% e a seletividade para o álcool cinâmico aumentou de 12% para 98,5% quando se empregou Fe<sup>+3</sup> ou Co<sup>2+</sup> como modificadores. Quando PVP é usado como um estabilizador para colóides metálicos, é possível que o metal interaja com os átomos de oxigênio ou nitrogênio e esta interação pode afetar as propriedades dos colóides metálicos, e conseqüentemente a performance catalítica (Liu *et al*, 1999). Outro exemplo é a hidrogenação seletiva de *m* e *p*-cloronitrobenzeno sobre catalizadores coloidais de complexos de PVP-platina (Tu *et al*, 2000).

Como uma nova alternativa para a catálise homogênea da síntese do dimetil carbonato (DMC), Hu *et al* (2002) avaliaram o sistema PVP/CuCl<sub>2</sub> e propuseram duas possíveis estruturas moleculares (Fig. 3) que apresentam interações fortes de tipo doador – receptor de espécies eletrônicas, entre C e N do PVP e íons Cu(II).



**Figura 3.** Modelos esquemáticos de  $\text{CuCl}_2$  complexado ao ligante PVP: (a) Íon  $\text{Cu(II)}$  ancorado aos átomos de oxigênio e nitrogênio em um único grupo amida; (b) Íon  $\text{Cu(II)}$  coordenado à dois oxigênios carbonílicos de dois ligantes amidas vizinhos.

Kuo *et al* (2004) estudaram o sistema PVP/Zn, onde foi observado um aumento nos valores de temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , em todas as proporções dos complexos, mostrando haver uma forte interação entre o íon  $\text{Zn}^{2+}$  e o polímero PVP, que é dependente da concentração de íons  $\text{Zn(II)}$ . Esta dependência foi observada pela monitoração da banda vibracional de estiramento  $\text{C=O}$  em  $1615 \text{ cm}^{-1}$  que se torna mais intensa à medida que a concentração de íons  $\text{Zn(II)}$  é aumentada. Porém, ao atingir a composição 1:1 (m/m) polímero/sal, uma diminuição da  $T_g$  foi observada. Interações polímeros-cátions comumente ocorrem nos sistemas polímero/sal, mas um excesso de sal pode levar à diminuição na  $T_g$  devido ao crescimento da distância intercadeia e separação de microfase que ocorre acima da concentração estequiométrica ótima.

A interação do complexo polímero-metal poli(vinilpirrolidona)/Li(I) foi investigada por Wu *et al* (2001). Observou-se um deslocamento químico, nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , relativo ao átomo de carbono do grupo  $\text{C=O}$  quando complexado com Li(I), que mostra haver uma interação polímero/Li mais forte do que para sistemas com ligação de hidrogênio. Com relação à espectroscopia na região do infravermelho, observaram um deslocamento da banda vibracional  $\text{C=O}$  da polivinilpirrolidona para menores números de onda com a complexação, o que está de acordo com a proposta de uma interação metal-oxigênio do grupo carbonílico.

A complexação de outros polímeros, como P2VP e P4VP também foram investigadas. Podem-se destacar os estudos da interação P2VP (ou P4VP) e iodeto de cobre. Resultados de DSC mostraram um 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 semiconductor, devido ao efeito de ressonância do átomo de nitrogênio do anel piridínico (Rodrigues *et al*, 2000).

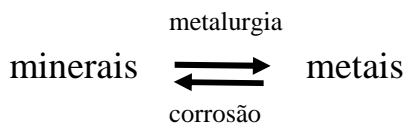
Murugesan (2002) constatou em seus estudos que o complexo poli(vinilálcool)/Cu(II) - PVA/Cu(II) é um melhor agente compatibilizante para a polianilina (Pani) do que o poli(vinilálcool) sozinho. O PVA complexado ao cobre através de interação iônica aumentou a estabilidade térmica da blenda Pani-PVA + Cu(II).

O comportamento na formação de nanopartículas de prata em membranas de complexos sais de prata/polímeros foi estudado por Kim *et al* (2004), que utilizaram os sais  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  e  $\text{AgNO}_3$ . Através das técnicas de espectroscopia UV-visível, e microscopia de transmissão de elétrons os autores concluíram que a taxa de redução da prata era fortemente dependente do ânion do sal, seguindo a ordem  $\text{AgBF}_4 > \text{AgCF}_3\text{SO}_3 > \text{AgNO}_3$ . As interações também foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e Raman.

Materiais como Eletrólitos Poliméricos Sólidos (SPE), complexos de polímeros e sais metálicos, tem sido objeto de muito estudo nas últimas décadas, com potencial aplicação como baterias no estado sólido, células combustíveis, sensores químicos, etc (Kim *et al*, 2001; Kim *et al*, 2002).

### 1.3. Corrosão

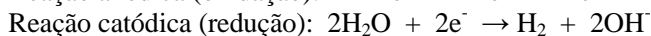
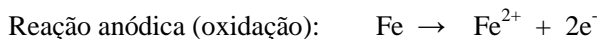
De uma forma geral, corrosão pode ser entendida como a reação de um dado metal com os elementos do meio, no qual o metal é convertido a um estado não metálico. A corrosão é definida por Gentil (2003) como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Completando esta definição, o autor afirma que, em alguns casos, a corrosão pode ser admitida como sendo o inverso do processo metalúrgico, conforme o Esquema 2, cujo principal objetivo é a extração do metal a partir do seus minério e de outros compostos.



**Esquema 2.** Esquema geral para o processo da corrosão.

Os meios corrosivos mais freqüentemente encontrados são os seguintes: atmosfera, águas naturais, solo e produtos químicos. Em menor escala aparecem alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeiras e plásticos.

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. É mais freqüente na natureza e se caracteriza por realizar-se necessariamente na presença de água, na maioria das vezes na temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão. Como exemplo a formação da ferrugem (Merçon *et al*, 2004).



Os inibidores indicados para proteger os materiais metálicos em meio ácidos são os inibidores de adsorção, que se adsorvem sobre as regiões catódicas e/ou anódicas do metal, protegendo-o. Os inibidores de adsorção são normalmente compostos orgânicos contendo insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre, como aminas, aldeídos, mercaptanas (Zhou *et al*, 2008), compostos heterocíclicos nitrogenados (Tang *et al*, 2009),

compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (Cardoso *et al*, 2005; Souza & Spinelli, 2009).

### 1.3.1. Corrosão em Cobre

Cobre e suas ligas são o terceiro metal mais utilizado no mundo, atrás apenas dos aços e o alumínio e suas ligas. Suas principais características são elevadas condutividade elétrica e térmica, boa resistência à corrosão e facilidade de fabricação, aliadas a elevada resistência mecânica e à fadiga. Sua densidade é de 8,94 g/cm<sup>3</sup>, um pouco acima da do aço, e sua temperatura de fusão é de 1083 °C.

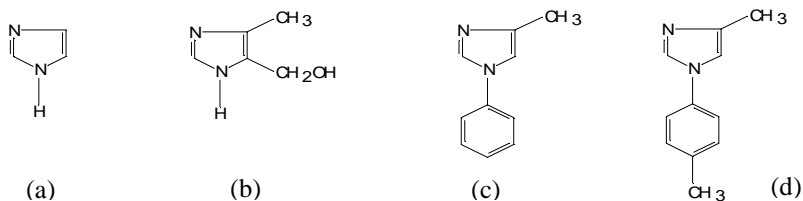
Os potenciais padrões dos pares Cu<sup>+</sup>/Cu e Cu<sup>2+</sup>/Cu são +0,521 e +0,337 Volts, respectivamente. De acordo com a sua posição na série dos potenciais, o cobre não libera hidrogênio de ácidos; de fato, o metal não é atacado, em ausência de ar, pelo ácido sulfúrico diluído (Ohlweiler, 1971; Jones, 2002).

Os sais do benzotriazol (BTAH), tolulitriazol e mercaptobenzotriazol são bons inibidores de corrosão para o cobre e suas ligas. O provável mecanismo de proteção é complexação do cobre formado na sua superfície por adsorção, um produto altamente protetor. O mercaptobenzotriazol, o mais antigo dos azóis utilizados tem sido substituído com vantagem pelo benzotriazol e tolulitriazol, apesar do custo mais elevado destes últimos. Da Costa *et al* (1987) estudaram a corrosão de um eletrodo de cobre em meio contendo íons Fe<sup>3+</sup> (com concentração 7mM) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> desaerado na presença e ausência de BTAH. Utilizando espectrometria Raman e fluorescência *in* e *ex situ*, identificaram o filme passivante formado como sendo um complexo polimérico [Cu(I) BTA], sendo que a total inibição do processo de corrosão foi observado quando a concentração de BTAH foi 5.0 . 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. O comportamento eletroquímico de cobre e de ligas de cobre em diferentes meios, monitorado por medidas eletroquímicas e espectroscópicas, possibilitou além da identificação dos produtos formados, a determinação do mecanismo de corrosão (Da Costa *et al*, 1987; Da Costa *et al*, 1990).

A influência da estrutura molecular sobre as propriedades inibidoras de compostos orgânicos no processo de corrosão do cobre em ácido sulfúrico foi avaliada por Stupnišek-Lisac *et al* (2002). Os autores utilizaram os seguintes derivados imidazólicos apresentados na Fig. 4: imidazol (a), 4-metil-5-hidroximetilimidazol (b), 1-fenil-4 metilimidazol



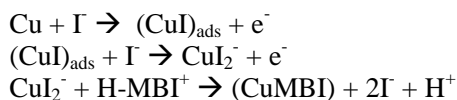
(c) e 1-(p-toluil)-4-metilimidazol (d), e observaram o melhor resultado (93% de proteção) pela adição do anel fenila à estrutura imidazol. A investigação foi realizada através da técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica e experimentos de perda de massa.



**Figura 4.** Fórmulas estruturais dos derivados imidazólicos: (a) imidazol, (b) 4-metil-5-hidroximetilimidazol, (c) 1-fenil-4 metilimidazol e (d) 1-(p-toluil)-4-metilimidazol.

Filmes passivantes sobre cobre utilizando outros inibidores foram também caracterizados. As propriedades inibidoras da hexametenotetraamina em eletrodo de cobre foram investigadas em meio de brometo, mostrando que o filme passivante é um complexo misto contendo cobre(I) brometo e hexametenotetraamina (Bertolino *et al*, 1988; Brolo *et al*, 1992).

Sinergismo tem sido um dos mais importantes efeitos sobre os processos de inibição (Gao *et al*, 2010, Li *et al*, 2010, Umoren *et al*, 2010) e serve como base para as modernas formulações de inibidores, D-Q.Zhang *et al* (2003) investigaram a influência do 2-mercapto benzimidazol (MBI) e iodeto de potássio sobre a corrosão do cobre em ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados indicaram que MBI e KI tem um efeito sinérgico na prevenção da corrosão do cobre. Este efeito é atribuído a formação do complexo iodeto cuproso (CuI<sub>2</sub><sup>-</sup>) que é relativamente estável e os íons cobre podem reagir com o MBI protonado (H-MBI<sup>+</sup>) e formar o filme Cu+MBI que é melhor protetor contra corrosão. Com base no filme inibidor Cu+MBI, a formação pode ser representada através dos seguintes passos:



O iodeto não é incorporado ao filme inibidor de MBI sobre a superfície do cobre. O efeito sinérgico é um resultado do contato inicial da adsorção dos ânions iodeto sobre o cobre, seguido de uma diminuição da carga positiva sobre a superfície do cobre que melhora a adsorção do MBI protonado sobre a superfície metálica.

## **1.3.2. Sistemas de proteção contra corrosão**

### **1.3.2.1. Inibidores de corrosão**

De uma forma mais geral Gentil define inibidor de corrosão como sendo uma substância ou mistura de substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão.

É importante salientar que os inibidores são específicos em termos do metal a proteger, do meio corrosivo, da temperatura e da sua faixa de concentração. É essencial usar uma quantidade adequada de inibidor, já que muitos agentes inibidores podem acelerar a corrosão, provocando em especial um ataque localizado, como corrosão por pites (“pitting”), se a concentração for abaixo da correta.

Cada grupo de inibidores pode incluir materiais que funcionam por um dos seguintes mecanismos: (a) formação de camadas de barreira; (b) oxidação por passivação da superfície; e (c) influenciando o ambiente em contato com o metal.

O mecanismo de atuação de um inibidor em particular que influencia o processo eletroquímico de corrosão é utilizado como parâmetro de classificação. Assim, se um determinado inibidor age de forma a influenciar nas reações de oxidação do metal, ele é chamado inibidor anódico. Se por outro lado, este inibidor atua sobre as reações catódicas, é consequentemente rotulado de inibidor catódico.

Os inibidores mistos são aqueles que interferem tanto nas reações anódicas como as reações catódicas, provocando o deslocamento do potencial de corrosão nas duas direções. Os inibidores mistos, também chamados de inibidores de adsorção, funcionam como películas protetoras (Freire, 2005).

Para ser um inibidor de corrosão efetivo, a substância química selecionada ou mistura de substâncias químicas devem satisfazer as seguintes exigências:

- suas moléculas devem possuir um forte receptor ou doador de elétrons ou ambas as propriedades;
- sua solubilidade deve ser tal que uma rápida saturação da superfície corroída aconteça sem que o material seja lixiviado para fora;
- ser compatível com o sistema planejado de forma que efeitos colaterais adversos não sejam produzidos;
- ser efetivo ao pH e à temperatura ambiente onde é usado.

Para avaliar o processo de adsorção dos compostos sobre a superfície metálica torna-se interessante traçar isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin e/ou Frumkin mediante as Equações apresentadas na Tabela 1 (Cardoso *et al*, 2005). A eficiência de inibição (P) neste trabalho foi calculada a partir das velocidades de corrosão provenientes dos ensaios de perda de massa.

**Tabela 1.** Equações para as isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin onde P = eficiência de inibição, [I] = concentração do inibidor em mol L<sup>-1</sup>, K = constante de equilíbrio de adsorção e g = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

Isoterma	Equação
Langmuir	$\log \frac{P}{(1-P)} = \log [I] + cte$
Temkin	$\log \frac{P}{[I]} = \log K + gP$
Frumkin	$\log \left( \frac{P}{(1-P)[I]} \right) = \log K + gP$

No caso da Isoterma de Langmuir, posteriormente mostrada neste trabalho, se um inibidor funciona em um mecanismo de adsorção o grau de cobertura é igual à eficiência de proteção, então o gráfico deve resultar em uma linha reta com uma inclinação igual a um. Para sistemas que não se ajustam à linearidade na Isoterma de Langmuir a formação de um filme protetor poderá ser considerada.

O estudo de polímeros, entre eles a polivinilpirrolidona (Mostafa *et al*, 1987; Schweinsberg *et al*, 1996a, Fontana & Greene, 1978) como inibidor de corrosão para cobre, aço e outros metais ou ligas, têm apresentado intensa abordagem nas últimas décadas.

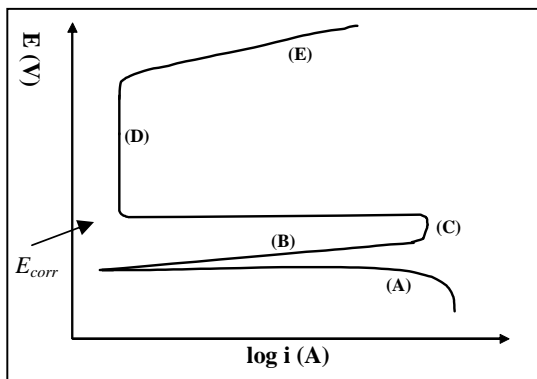
Como exemplo pode-se destacar os estudos de proteção contra corrosão dos revestimentos Polianilina (PANI) sobre aço, investigados em solução 0,2 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Revestimentos foram eletroquimicamente depositados sobre substratos de aço inoxidável e platina em soluções de 0,2 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina por voltametria cíclica, sendo observado que a capacidade de proteção contra a corrosão do revestimento ao substrato de aço foi reforçada com o aumento da espessura do revestimento. A capacidade de proteção

contra a corrosão foi atribuída principalmente ao efeito de passivação da PANI devido a sua habilidade em resistir a uma posterior oxidação em seu estado de oxidação esmeraldina (Fang *et al*, 2007).

### **1.3.2.2. Passivação e o filme passivante**

A passivação refere-se à perda de reatividade química de certos metais e ligas sob condições ambientais particulares. Nesta situação os metais e ligas tornam-se essencialmente inertes e atuam como metais nobres como o ouro e a platina (Gentil, 2003).

As curvas de polarização, como exemplificada na Fig. 5, permitem pela observação da magnitude dos valores numéricos medidos e pelas formas exibidas que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em andamento. O comportamento do estado ativo-passivo de um metal é convenientemente dividido em três regiões: ativo, passivo e transpassivo. A partir de potenciais crescentes, a região (A) é representativa da diminuição da corrente e indica que não ocorre nesta etapa oxidação do metal. Na região ativa (B), o comportamento do metal apresenta as características previsíveis de um metal não passivado. Sendo assim, o potencial é mais positivo, o metal segue o comportamento típico de Tafel e a velocidade de corrosão aumenta exponencialmente. Em potenciais mais positivos quando atingido um valor de corrente crítica (C), a velocidade de dissolução anódica diminui para um valor muito pequeno e permanece essencialmente independente do potencial numa faixa considerável de potenciais. Esta é a chamada região passiva (D). Finalmente, em potenciais ainda mais positivos, a dissolução do metal aumenta novamente com o aumento do potencial na região de transpassivação (E). Uma importante característica da transição ativo-passivo de um metal é a posição destas densidades de correntes máximas caracterizadas por um potencial de passivação  $E_p$  e pela densidade de corrente anódica crítica  $i_{crit}$  para a passividade (Fontana & Greene, 2007).



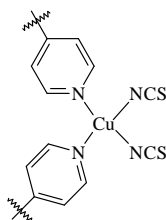
**Figura 5.** Exemplo de curva de polarização: (A) região catódica; (B) região de dissolução ativa, (C) região de transição ativa-passiva, (D) região de passivação, (E) região de transpassivação.

O composto passivante é frequentemente formado pela reação direta entre o metal e o eletrólito, enquanto o eletrólito não está saturado com este composto passivante. Em alguns casos, a quimiosorção do ânion é observada como um precursor da formação do filme. Acima do potencial de equilíbrio de formação, o filme cresce por transferência do metal dentro do filme, por condução iônica ao longo do filme e por transferência de íons entre o filme e o eletrólito. Neste caminho, um filme não poroso e compacto é produzido. Filmes porosos que podem formar-se pela precipitação a partir do eletrólito supersaturado permitem o contato entre o metal e o eletrólito e não são passivantes, no sentido que a taxa de corrosão média cai em potenciais positivos (Heusler, 1989).

### 1.3.2.3. Complexos polímero-metal como inibidores de corrosão

A formação de um complexo polímero-metal na superfície de um eletrodo metálico pode atuar como uma barreira protetora em um meio agressivo, reduzindo a cinética da dissolução metálica (Antonijevic & Petrovic, 2008).

A capacidade de complexos mistos entre Cu, íons tiocianato e polivinilpiridinas em melhorar as propriedades de corrosão do cobre em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  foi investigada por Santana (2004). Os autores propuseram a formação de um complexo misto de fórmula geral  $\text{Cu}(\text{P4VP})_2(\text{SCN})_2$ , apresentado na Fig. 6, como sendo responsável pela passivação da superfície do cobre. Os filmes foram obtidos eletroquimicamente e por imersão em soluções 3% de ácido acético,  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em KSCN e P4VP, e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho. As eficiências de inibição foram de 94-98% (por imersão) e 70-85% (filmes gerados eletroquimicamente). A técnica eletroquímica empregada pelos autores na quantificação da eficiência de inibição foi de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).



**Figura 6.** Estrutura química esquemática sugerida para o complexo  $\text{Cu}(\text{P4VP})_2(\text{SCN})_2$ .

A utilização do polímero isômero de posição do P4VP, o P2VP, como inibidor de corrosão para o cobre foi avaliada por Santana *et al* (2005, 2006), que estudaram a corrosão do cobre em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  na presença de KSCN e P2VP, com o auxílio das técnicas de voltametria cíclica e polarização potenciodinâmica. Um aumento substancial na resistência à corrosão nas amostras de cobre revestidas pelo complexo foi observado. A eficiência de inibição aumentou com o aumento na concentração do polímero P2VP chegando a 91,3% quando a concentração de polímero foi de  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Espectros na região do infravermelho indicaram a formação de um complexo entre o íon cobre, os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos e o tiocianato, e apontaram a possibilidade de que o polímero P2VP leva a estabilização do filme como um complexo de Cu(I).

Nos compostos envolvendo ligação metal/tiocianato a coordenação pode dar-se através dos átomos de enxofre, nitrogênio ou ambos. Segundo Toeniskoetter & Solomons (1967), que estudaram os

espectros vibracionais de uma série de complexos de Cu(I) e Cu(II) com tiocianato e uma série de ligantes derivados da piridina, a coordenação é preferencialmente através do átomo de enxofre em complexos de Cu(I) e pelo átomo de nitrogênio para íons Cu(II). O ânion tiocianato apresenta vibrações fundamentais na região de  $2.100\text{ cm}^{-1}$  (estiramento CN),  $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  (estiramento CS), e  $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  (deformação NCS) (Toeniskoetter & Solomons, 1967; Nakamoto, 1986). O estiramento CN é sensível ao tipo de coordenação M-tiocianato, apresentando-se, normalmente acima de  $2.100\text{ cm}^{-1}$  para coordenação através do enxofre e abaixo de  $2.085\text{ cm}^{-1}$  para coordenação pelo átomo de nitrogênio. Tiocianato de Cu(I) e Cu(II), Cu(SCN) e Cu(SCN)<sub>2</sub> apresentam bandas em  $2.148$  e  $2.140\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

O efeito sinérgico para um processo anticorrosivo, entre um inibidor e um ânion foi observado por Schweinsber *et al* (1996b). Através da técnica de Raman e técnicas eletroquímicas o efeito protetor do 1-[(1',2'-dicarboxi)etil]-benzotriazol (BTM) aliado ao iodeto de potássio sobre a dissolução do cobre em ácido sulfúrico  $0,5\text{ mol. L}^{-1}$  aerado foi avaliado. Os espectros Raman indicaram que os íons iodeto deslocam o BTM protonado sobre a superfície metálica e é seguido pela sobrecamada das moléculas protonadas de BTM. A adição de ânions tem sido observada como forma de aumentar a adsorção de cátions orgânicos e com isto melhorar a ação inibidora em ambientes ácidos.

A corrosão do aço carbono em HCl  $1\text{ mol L}^{-1}$  na presença de poli(4-vinilpiridina) e iodeto de potássio foi investigado por Laraby *et al* (2004). Eles constataram que a ação inibidora do P4VP aumenta com a sua concentração, mas é consideravelmente aumentada pela adição de iodeto de potássio.

Jianguo *et al* (1995) estudaram o efeito inibidor do PVP para um eletrodo de aço carbono em meio de ácido fosfórico  $7\text{ mol L}^{-1}$ , utilizando técnicas como polarização potenciodinâmica e perda de massa, atingindo uma eficiência de inibição de até 90%. Através da não linearidade dos gráficos de Langmuir apresentados pelos autores, se concluiu que a ligação do polímero a superfície não é devido somente ao mecanismo de simples quimiosorção. Ainda segundo os autores, a presença do ânion fosfato pode fazer com que a superfície do eletrodo fique negativamente carregada, o que facilitaria a ligação das espécies inibidoras carregadas positivamente.

Gurten *et al* (2005) utilizaram as técnicas de EIS e potencial de corrosão em estudos de sistemas de aço carbono contendo soluções de NaCl e NaCl + PVP e concluíram que o PVP atua como inibidor de



corrosão para o aço carbono usado para reforço do concreto. As propriedades mecânicas do concreto foram mensuradas e foi observado que a “compressive strength” do concreto aumentou aproximadamente 44 % nas espécies contendo PVP.

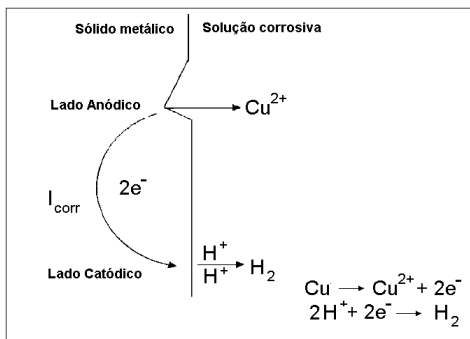
O efeito inibidor de corrosão do polímero PVP em eletrodo de cobre foi investigado por Mostafa *et al* (1987), utilizando a técnica de perda de massa. Os estudos foram efetuados para várias massas molares do PVP (MM=10.000, 24.500 e 40.000) em meio de  $\text{HNO}_3$  3,0 mol L<sup>-1</sup>, e o efeito protetor observado pelos autores foi na ordem PVP-10 > PVP-24,5 > PVP-40. Os resultados foram interpretados como influenciados pela maior mobilidade da cadeia polimérica do PVP-10. O estudo também comparou as energias de ativação dos processos de corrosão na ausência e presença do inibidor e os resultados indicaram uma variação não significativa sugerindo que o mecanismo da etapa determinante do processo de corrosão não é afetado embora haja uma redução significativa da sua taxa.

Um estudo sobre o efeito inibidor do polímero PVP-10.000 (na faixa de concentração de  $2,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 mol L<sup>-1</sup> sobre eletrodo de cobre foi feito por Schweinsberg *et al* (1996a) que empregaram as técnicas de polarização potenciodinâmica, perda de massa e espectrometria Raman. Os autores observaram que a eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração do polímero, porém apenas 66% para a concentração  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, valor muito baixo para que o PVP seja considerado um bom inibidor de corrosão nestas condições. Os resultados de espectrometria Raman mostram que o PVP apresenta-se adsorvido à superfície através do átomo de oxigênio. Nos estudos de perda de massa, o tempo de imersão na solução agressiva na presença e ausência do inibidor foi de sete dias e para determinação da concentração de cobre na solução os autores utilizaram a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES).

Trabalhos utilizando técnicas eletroquímicas para avaliação de eficiência de inibição têm sido amplamente realizados, assim como variações na massa molar do polímero em estudo. Como exemplo o recente trabalho sobre a utilização do poliácido acrílico PAA1 = 1800, PAA2 = 11000 e PAA3 = 14000 g mol<sup>-1</sup> em estudos de corrosão do Alumínio em soluções levemente alcalinas, pH 8 – 10 (Amin *et al*, 2009).

### 1.3.3. Aspectos Eletroquímicos

Quando um eletrodo metálico é imerso em um meio de condução eletroquímica, há condições suficientes para que ocorra a oxidação deste metal. Há dois processos de reação envolvidos simultaneamente. No lado anódico, o metal está passando da superfície sólida para a solução adjacente, deixando elétrons na superfície do metal complementar.



**Figura 7.** Dissolução do cobre em solução ácida.

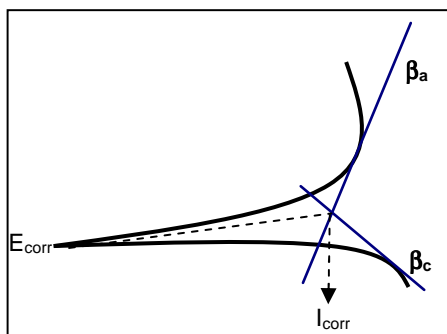
Os elétrons em excesso fluem para o lado vizinho, designado de lado catódico, onde são consumidos pela reação de redução do meio corrosivo. Um exame simplificado do metal dissolvido na solução é ilustrado na Fig. 7. Todo metal possui um potencial característico “E” dado pela equação de Nernst e se uma corrente circular por esse eletrodo, ocorrerá variação do potencial e o novo valor de potencial “E” dependerá da corrente aplicada. Essa diferença entre os dois potenciais é conhecida como *sobrepotencial* e é calculado pela Eq. 1.

$$\eta = E' - E \quad \text{Equação (1)}$$

O potencial de corrosão também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo, sendo esta variação conhecida por polarização. A partir do potencial de corrosão, inicia-se a polarização catódica ou anódica, medindo-se para cada sobrepotencial a corrente característica. À medida que a polarização avança, os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel. A extrapolação dessas retas possibilita a obtenção da corrente de corrosão.

No potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , a relação entre as correntes catódica e anódica é dada por  $I_a = |I_c| = I_{\text{corr}}$ .

A lei de Tafel (1904) pode ser representada graficamente pelo diagrama  $E$  vs  $\log i$ , mostrado na Fig. 8, que está intimamente ligada a Fig. 5 anteriormente apresentada. Porém, no caso do experimento de Tafel, as varreduras no sentido anódico e catódico são feitas separadamente, de  $E_{\text{corr}}$  até  $-250$  mV (determinação de  $\beta_c$ ) e  $E_{\text{corr}}$  até  $+250$  mV (determinação de  $\beta_a$ ), enquanto o experimento da Fig. 5 iniciava-se em  $E_{\text{corr}}$  dirigindo-se para potenciais mais positivos até atingir a região de transpassivação, onde a dissolução anódica do metal ocorre. Partindo dos experimentos de Tafel, obtêm-se valores numéricos para cálculos posteriores da velocidade de corrosão do sistema em estudo (Wolynec, 2003; Stern & Geary, 1957).



**Figura 8.** Curva de Tafel para determinação de  $i_{\text{corr}}$ ,  $\beta_a$  e  $\beta_c$ .

Medidas mais exatas de  $i_{\text{corr}}$  são tomadas quando se cumprem as três seguintes circunstâncias:

- (1) Fazer medidas separadas para determinar valores de  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  e  $R_p$ .
- (2) Usar uma espécie (metal) nova e uma solução recém preparada para cada medida.

A taxa de corrosão (TC) pode ser calculada através da seguinte Equação:

$$TC = 3,268 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{EW}{d} \cdot \frac{i_{corr}}{A} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

TC = taxa de corrosão – mm/ano

EW = peso equivalente – g

d = densidade – g cm<sup>-3</sup>

$i_{corr}$  = corrente de corrosão –  $\mu$ A

A = área geométrica do eletrodo de trabalho exposta – cm<sup>2</sup>

Sendo o valor de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) previamente calculado pela Eq. 3, que utiliza as inclinações anódicas ( $\beta_a$ ) e catódicas de Tafel ( $\beta_c$ ) e valores advindos dos experimentos de resistência de polarização ( $R_p$ ).

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 \cdot R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Equação (3)}$$

$R_p$  = resistência à polarização – K $\Omega$

$\beta_a$  = constante de Tafel anódica – mV.dec<sup>-1</sup>

$\beta_c$  = constante de Tafel catódica – mV.dec<sup>-1</sup>

$i_{corr}$  = corrente de corrosão – A

A resistência à polarização é o coeficiente angular de uma curva E x I, onde se aplica um potencial de  $\pm 25$  mV em torno de  $E_{corr}$ , que é o potencial de corrosão, conforme mostra a Equação 4:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

$\Delta E$  = potencial (mV)

$\Delta I$  = corrente (A)

Para determinação de  $R_p$ , pode-se utilizar a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), método em que é aplicada uma corrente alternada com diferentes valores de frequência, em lugar de aplicar ao eletrodo uma corrente contínua. Este método apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes:

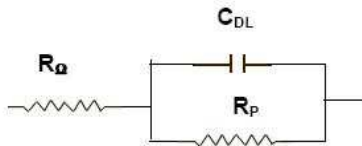
- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir velocidades de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Uma das aplicações de maior sucesso das técnicas de impedância eletroquímica tem sido na avaliação do comportamento frente à corrosão dos revestimentos poliméricos. Essas técnicas têm sido usadas pelos fabricantes de automóveis, pelas companhias siderúrgicas e pelos fabricantes de tintas na avaliação do desempenho de sistemas de pintura sobre o aço ou aço galvanizado.

A teoria de impedância eletroquímica é uma parte bem desenvolvida da teoria AC (Corrente Alternada) que descreve a resposta de um circuito para uma corrente alternada ou voltagem como função da frequência. A matemática desta teoria é além do espaço desta discussão, mas um breve resumo dos conceitos gerais da técnica será aqui exposto.

A impedância pode ser expressa como um número complexo (Eq. 5), onde a resistência é o componente real e a capacitância combinada a indutância é o componente imaginário. Um circuito equivalente simples está aqui ilustrado através da Fig. 9.

$$Z = Z_r + j Z_i \quad \text{Equação (5)}$$



**Figura 9.** Circuito equivalente representativo de um sistema eletroquímico.

Onde:

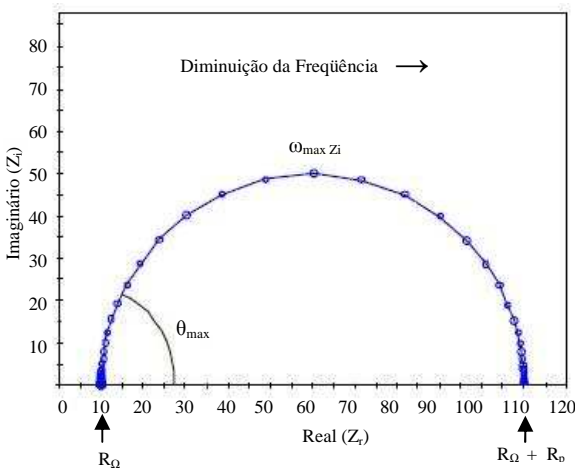
$R_{\Omega}$  = resistência elétrica do eletrólito (resistência ôhmica)

$C_{dc}$  = Capacitância da dupla camada

$R_p$  = resistência de polarização (reação eletroquímica)

Neste trabalho, optamos por apresentar os resultados através da representação de Nyquist, também conhecida como representação de Argand ou *Cole-Cole*, na qual os valores experimentais de  $Z_r(\omega)$  e  $Z_i(\omega)$  são representados diretamente num gráfico de  $-Z_i$  versus  $Z_r$ , e um

modelo deste tipo de representação é mostrado em seguida através da Fig. 10.



**Figura 10.** Representação de Nyquist para um sistema eletroquímico.

O formato permite ver facilmente o efeito da resistência ôhmica ( $R_{\Omega}$ ). Ao tomar os resultados em frequências suficientemente altas, é fácil extrapolar o semicírculo para esquerda, para baixo e ler a resistência ôhmica. Nesta representação, o semicírculo tem raio  $0,5 R_p$  (resistência de polarização), e centro  $R_{\Omega} + 0,5 R_p$

A forma da curva (freqüentemente um semicírculo) não muda quando a resistência ôhmica muda. Conseqüentemente, é possível comparar os resultados de dois experimentos separados que diferenciem somente na posição do eletrodo de referência.

Embora a resistência ôhmica e a resistência de polarização possam ser facilmente obtidas diretamente da representação de Nyquist, a capacitância do eletrodo pode ser calculada somente através do conhecimento da frequência. Na Fig.10 a frequência correspondente ao topo do semicírculo,  $\omega$  ( $\theta = \text{MAX}$ ), e pode ser utilizada na Eq. (6) para calcular a capacitância se o valor de  $R_p$  for conhecido.

$$\omega_{m\acute{a}x} = \frac{1}{C_{dc} R_p} \tag{Equação (6)}$$

### 2. OBJETIVOS

#### 2.1. Objetivos Gerais

- Preparar e caracterizar os complexos formados entre o polímero poli(vinilpirrolidona) com sais de Cu(II), na presença dos ânions sulfato, cloreto e tiocianato;
- Avaliar o comportamento eletroquímico de um eletrodo de cobre em meio contendo o polímero poli(vinilpirrolidona) e o ânion tiocianato.
- Mensurar o efeito inibidor do complexo formado pelo PVP e o ânion tiocianato para o eletrodo de cobre em meio agressivo.

#### 2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar através dos espectros vibracionais na região do infravermelho, na região do ultravioleta visível as interações polímero/metal nos complexos;
- Analisar as propriedades térmicas dos complexos e filmes, através das técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial;
- Avaliar o comportamento eletroquímico e inibidor de corrosão de um eletrodo de cobre em meio agressivo –  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  - contendo o ânion tiocianato na presença e ausência do polímero poli(vinilpirrolidona), utilizando as técnicas eletroanalíticas de voltametria cíclica, polarização potenciodinâmica, resistência de polarização e experimentos de determinação de perda de massa do metal cobre.
- Preparar através de ciclos voltamétricos e geração espontânea o complexo  $\text{Cu(II)/PVP/SCN}^-$  na superfície do eletrodo e mensurar a eficiência de inibição do complexo em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  através da técnica de espectroscopia impedância eletroquímica (EIS).
- Caracterizar a morfologia do filme produzido para as análises de EIS através de microscopia eletrônica.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

#### 3.1. Preparação dos complexos polímero-metal.

Os complexos PVP/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/KSCN foram preparados pela mistura física das soluções em várias razões mol/mol (1:1, 2:1, 3:1, 8:1), com relação à unidade monomérica do polímero. Nesta etapa foi utilizado poli(vinilpirrolidona) de diferentes massas molecular: PVP – 10.000 g.mol<sup>-1</sup>, PVP – 40.000 g.mol<sup>-1</sup>, PVP – 360.000 g.mol<sup>-1</sup>, todos procedentes da Scientific Polymer Products e usados sem posterior purificação.

Inicialmente o PVP foi solubilizado em 15 mL de água destilada e após os componentes Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O e KSCN serem solubilizados em 15 mL de água, misturou-se as soluções. Estas soluções obtidas pela mistura ficaram sob agitação por aproximadamente 3 horas. O sólido formado foi separado por filtração, lavado com água destilada, seco em estufa a vácuo a temperatura de 60°C por 24 horas.

Para formação dos complexos PVP/CuCl<sub>2</sub> e PVP/CuSO<sub>4</sub> foram utilizados os sais CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O procedente da Vetec e CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O procedente da Biotec, e o polímero PVP somente de massa molar 360.000 g.mol<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich ou Scientific Polymer Products) nas razões mol/mol (1:1, 2:1, 4:1, 8:1, 16:1). O polímero foi solubilizado em água, sendo a solução aquosa de CuCl<sub>2</sub> ou CuSO<sub>4</sub> adicionada, mantendo-se a agitação durante 3 horas. A solução polímero/sal resultante foi vertida sobre uma placa de poliestireno (15 cm de diâmetro) e após a evaporação do solvente e formação do filme o mesmo foi mantido em estufa vácuo por 24 horas antes da caracterização.

#### 3.2. Caracterização dos complexos

##### 3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Para obtenção dos espectros na região do infravermelho um espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer 16PC foi utilizado, executando 8 varreduras com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos na forma de pastilha



de KBr para os complexos sólidos. Nas soluções que formaram filme, foram obtidos diretamente dos filmes.

### **3.2.2. Curvas de termogravimetria**

Os experimentos termogravimétricos foram realizados em um equipamento Shimadzu TGA-50. Para isto, amostras de massas com aproximadamente 10 mg foram submetidas a varreduras da temperatura ambiente até 600°C, com taxa de aquecimento constante de 10 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 150 mL min<sup>-1</sup>, parâmetros usuais para a obtenção de curvas termogravimétricas.

### **3.2.3. 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 200 °C e após efetuados choques térmicos pela imersão das amostras em nitrogênio líquido. A seguir realizou-se a segunda varredura, na faixa de 30 - 240°C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e sob fluxo de nitrogênio de 150 mL min<sup>-1</sup>. Estes parâmetros são os usuais para a obtenção das curvas de DSC sendo a temperatura de 240°C um limite considerado até onde não deve haver perdas de massa por degradação dos complexos.

## **3.3. Estudo da interação entre PVP com eletrodo de cobre**

Os filmes formados na superfície do eletrodo foram caracterizados pelas mesmas técnicas já descritas para caracterização dos complexos.

### **3.3.1. Voltametria Cíclica**

As medidas eletroquímicas foram realizadas com o uso de um potenciostato / galvanostato EG&G PAR modelo 263A ligado a um microcomputador controlado pelo *software* M252/352 para aquisição e tratamento de dados, no laboratório QMC-310 pertencente ao GEPEEA – Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos, sob

supervisão do Professor Almir Spinelli no Departamento de Química da UFSC.

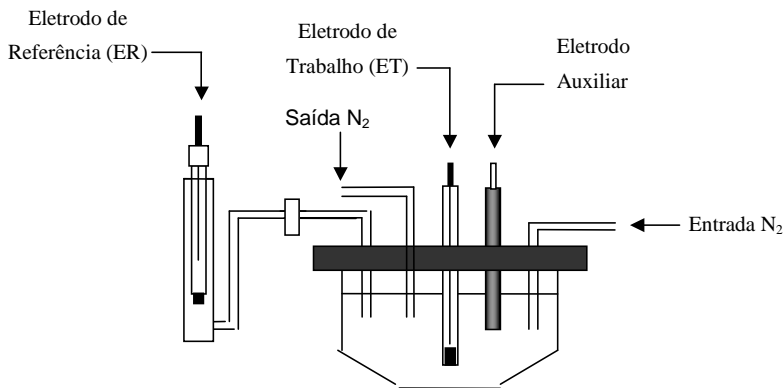
Para obtenção dos voltamogramas cíclicos, empregaram-se soluções de tiocianato de potássio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido sulfúrico ( $0,1$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) na ausência e presença do polímero, PVP-10, PVP-40 e PVP-360, obtidas pela dissolução dos reagentes em água destilada e deionizada. Uma atmosfera saturada de nitrogênio foi mantida durante o experimento e as soluções desoxigenadas com borbulhamento de nitrogênio por aproximadamente 8 minutos antes de cada experimento.

A célula eletroquímica utilizada contém cinco aberturas: três utilizadas para os eletrodos e duas para borbulhamento de nitrogênio. O eletrodo auxiliar (EA) consiste em um bastão de grafite ou placa de platina e o eletrodo de referência (ER) 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) trata-se de um disco de cobre eletrolítico (99,99% de pureza). Antes de cada experimento, a superfície do eletrodo é polida mecanicamente com lixa d'água 1200 em uma politriz a 300 rpm, sendo em seguida limpo em ultra-som, lavado com água deionizada e seco com jatos de ar, procedimentos usuais para estes tipos de experimentos.



**Figura 11.** Fotografia da célula eletroquímica e equipamento utilizado nos experimentos de polarização potenciodinâmica e voltametria cíclica.

Para realização dos experimentos utilizou-se variação triangular simples de potencial (voltametria cíclica) entre os potenciais  $E_{\lambda,c} = -1,05$  V até  $E_{\lambda,a} = 1,00$  V. Inicialmente o eletrodo passou por um tratamento eletroquímico, onde é polarizado durante 5 minutos em  $-1,20$  V/ECS e 3 minutos em  $-1,05$  V/ECS, normalmente valores aceitos como suficientes para remover os óxidos formados espontaneamente. A representação esquemática da célula eletroquímica utilizada em todos os experimentos está demonstrada na Fig. 12.



**Figura 12.** Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

A voltametria cíclica mostra-se muito útil ao estabelecer correlações à corrente gerada durante as variações de potencial aplicadas, na presença e ausência de polímeros, apresentando indicativos da formação de um filme protetor sobre superfície do metal estudado.

### **3.4. Ensaios de Corrosão**

#### **3.4.1. Curvas de Polarização**

Para obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica, utilizou-se o mesmo equipamento e célula eletroquímica anteriormente citada nas curvas de voltametria cíclica.

As medidas iniciaram-se no potencial  $E = -0,25 \text{ V}$  em relação ao potencial de corrosão de cada sistema investigado, sendo que a varredura a  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$  em direção a potenciais mais positivos foi encerrada ao atingir o potencial  $E = + 0,80 \text{ V}$ . Antes de obter as curvas de polarização o eletrodo passou pelas mesmas etapas de redução citada nos experimentos voltamétricos (5 minutos em  $-1,20 \text{ V/ECS}$  e 3 minutos em  $-1,05 \text{ V/ECS}$ ) em seguida sendo mantido em potencial de circuito aberto por 60 minutos.

#### **3.4.2. Ensaios de Perda de Massa**

A quantidade de cobre dissolvido na solução teste após 5 minutos em potencial corrosivo (no caso de  $350 \text{ mV}$  para o sistema em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi avaliada, sendo os experimentos feitos em triplicada. O eletrodo de cobre recebeu o mesmo tratamento prévio que os demais ensaios eletroquímicos anteriormente citados para reduzir espécies presentes e tentar partir sempre da mesma condição na superfície.

A concentração de cobre dissolvido na solução resultante foi mensurada por espectrometria de absorção atômica, no comprimento de onda de  $324,8 \text{ nm}$  correspondente ao cobre. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica com atomização em chama Varian, modelo Spectraa SO e lâmpada de cátodo oco Varian específica para o íon cobre.

#### **3.4.3. Caracterização dos complexos formados na superfície do cobre**

##### **3.4.3.1. Ensaios e caracterização dos filmes formados espontaneamente em placas de cobre.**

Foram obtidos pelo crescimento em placas de cobre de área geométrica de  $5,8 \text{ cm}^2$  (99,99 % pureza) em meio de  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes tempos de exposição. As placas foram retiradas do meio, lavadas com água destilada e deixada

secar ao ar. O espectro eletrônico das soluções foram obtidos num espectrofotômetro Varian modelo Cary 50 BIO com 2 nm de resolução. Os espectros vibracionais da superfície das placas de cobre foram obtidos num espectrofotômetro BOMEM modelo FTLA 2000 com  $2\text{ cm}^{-1}$  de resolução. As concentrações de Cu(II) nas soluções foram obtidas por espectroscopia de absorção atômica num equipamento Hitachi modelo Z-8230.

### **3.4.3.2. Ensaios e caracterização dos filmes gerados eletroquimicamente na superfície do eletrodo de cobre**

Filmes foram crescidos eletroquimicamente de modo potenciostático em +0,70 V durante 30 minutos para investigar a estrutura química dos complexos Cu/PVP/SCN<sup>-</sup> produzidos eletroquimicamente. A sobressalente camada originada na superfície do eletrodo foi então mecanicamente removida e lavada com água destilada, seca a vácuo e caracterizada. Para obtenção dos espectros na região do infravermelho na forma de pastilha de KBr, um espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer 16PC foi utilizado, executando 8 varreduras com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente.

### **3.4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)**

Os experimentos foram realizados em um potenciostato Radiometer Copenhagen Voltalab 10 juntamente com o logiciário VoltaMaster 4.0. O filme protetor foi crescido sobre o eletrodo em uma etapa anterior, utilizando-se 5 ciclos voltamétricos de -1,05 V à 0,80 V ou através de crescimento espontâneo em soluções aquosa ou ácidas, ambas metodologias na presença de KSCN  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  com e sem o polímero PVP. Após o revestimento o eletrodo foi imerso em solução corrosiva de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  monitorado por uma hora em potencial de circuito aberto e na seqüência os diagramas de impedância eletroquímica registrados. A variação sinusoidal aplicada em relação ao potencial de circuito aberto foi 10 mV na faixa de freqüências que compreende o intervalo de 100 kHz a 25 mHz.

### **3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura**

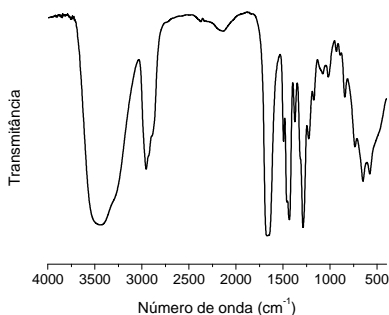
Micrografia eletrônica ampliada em 500x e 2.000x do eletrodo de cobre submetido a ciclos voltamétricos de -1,05 V a 0,80 V para velocidade de variação do potencial ( $v$ ) de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e dos filmes obtidos através de crescimento espontâneo em soluções aquosa ou ácidas, na presença de KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com e sem o polímero PVP foram realizadas através de um equipamento Philips Modelo XL30, que opera com vácuo mínimo de  $1,1 \times 10^{-4}$  mBAR.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Complexos PVP/sais de Cu(II)

#### 4.1.1. Análises dos espectros vibracionais

Para o polímero PVP, a banda de absorção em cerca  $1660\text{ cm}^{-1}$  é uma combinação das contribuições dos estiramentos dos grupos  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{N}$  (Chalapathi & Ramiah, 1968) do grupo amida. Na Tabela 2 estão listadas as principais bandas do espectro vibracional dos polímeros PVP, cujo espectro na região do infravermelho está mostrado na Fig. 13.



**Figura 13.** Espectro na região do infravermelho para o polímero poli(vinilpirrolidona)[PVP].

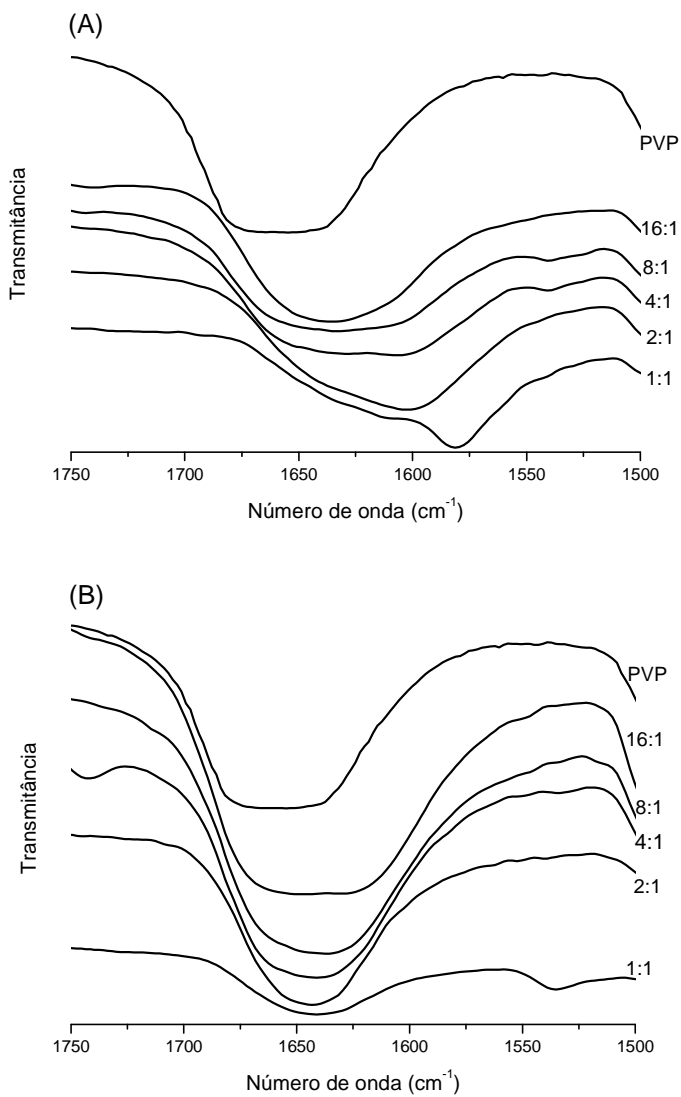
O grupo  $\text{C}=\text{O}$  é sensível a complexação do polímero com íons metálicos. A banda de absorção de estiramento  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , em geral, apresenta um deslocamento para menores números de onda com a complexação, indicando que, nestes casos, a interação com o metal provoca uma diminuição na ordem de ligação  $\text{C}=\text{O}$  e tão mais significativa quanto maior a interação com o íon metálico. A formação da ligação  $\text{M}-\text{O}$  carbonílico ocorre através da doação do par de elétrons livres do oxigênio para o átomo metálico. A interação polímero/ $\text{Cu(II)}$  por formação de ligação química  $\text{Cu(II)}-\text{O}$  já foi proposta por Hu *et al* (2002) para o sistema  $\text{PVP}/\text{CuCl}_2$ .

**Tabela 2.** Atribuição das principais bandas do polímero PVP (Bianco *et al.*, 2003; Dong *et al.*, 1996; Jin *et al.*, 2000, Lau & Mi, 2001; Prinos *et al.*, 1997; Silverstein *et al.*, 1994)

<b>PVP</b>	
<b>Número de Onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
370	Deformação C – N - C
551	O = C – N deformação no plano
730 - 720	deformação (CH <sub>2</sub> ) angular assimétrica (rocking)
750	Estiramento simétrico C – N - C
934	Modo de deformação ao anel
1290	C – N--C estiramento assimétrico
1374	deformação (CH <sub>2</sub> ) simétrica (wagging)
1425 - 1456	Deformação CH <sub>2</sub> “scissor” - tesoura
1655 (1670)	Estiramentos do grupos C = O e C – N
2955 - 2926	Estiramento CH <sub>2</sub> e CH alifáticos

Na Fig. 14 estão apresentados os espectros de infravermelho dos complexos PVP/CuCl<sub>2</sub> e PVP/CuSO<sub>4</sub> entre 1750 e 1500 cm<sup>-1</sup>. Para o PVP, a banda de estiramento da carbonila não complexada aparece em 1660 cm<sup>-1</sup>, e exibe um alargamento com conseqüente deslocamento para menores números de onda com o gradativo acréscimo da concentração de íons Cu(II). No caso do complexo PVP/CuCl<sub>2</sub> para uma relação 1/1 uma nova banda em 1580 cm<sup>-1</sup> aparece. Essa nova banda corresponde às interações de coordenação entre o íon cobre e o oxigênio do grupo carbonila. Já no complexo PVP/CuSO<sub>4</sub> o deslocamento para menores números de onda parece ocorrer, porém de modo mais discreto e de difícil medida, já que as bandas apresentam-se muito largas.

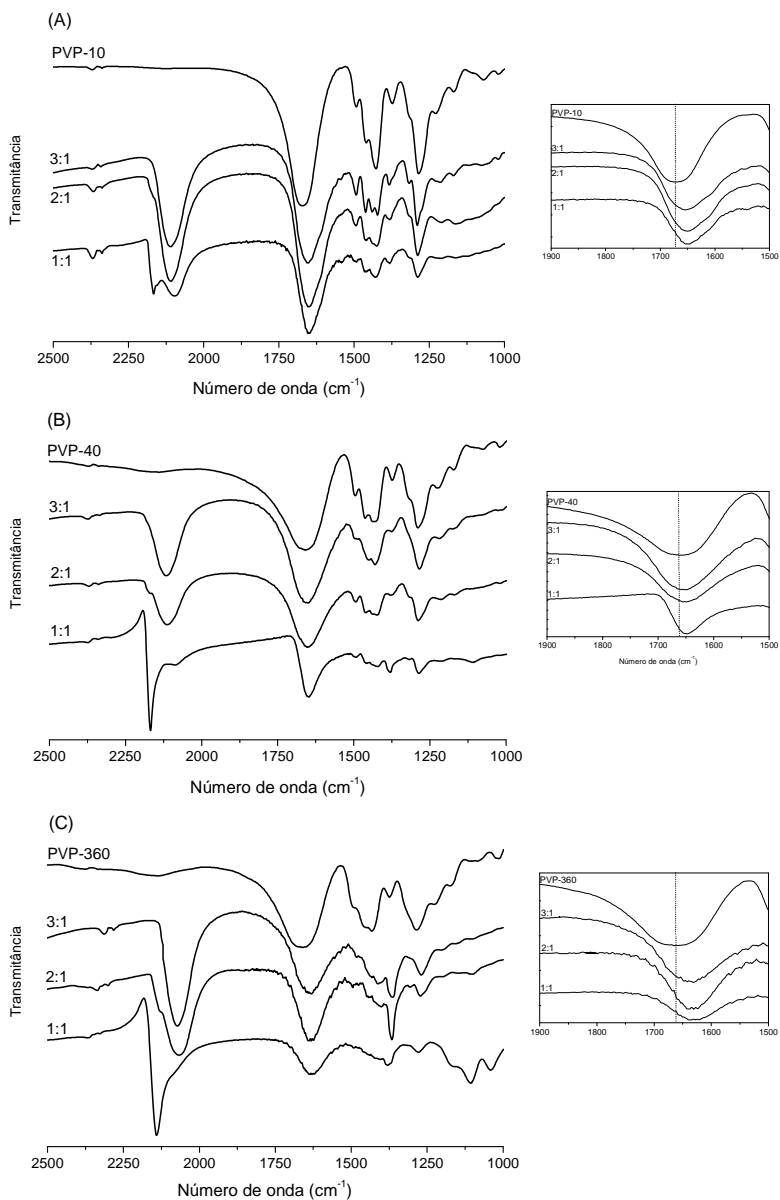




**Figura 14.** Espectros vibracionais na região do infravermelho entre 1750 e 1500 cm<sup>-1</sup> para o polímero PVP nos sistemas (A) PVP/CuCl<sub>2</sub> e (B) PVP/CuSO<sub>4</sub>.

Para os complexos contendo tiocianato, os espectros vibracionais permitem avaliar possíveis deslocamentos das bandas dos polímeros após a complexação com íons Cu(II) e ânion tiocianato. Para os polímeros, PVP-10, PVP-40 e PVP-360, a banda de absorção resultante da combinação da contribuição dos estiramentos dos grupos C=O e C–N é observada em  $1660\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros na região do infravermelho para PVP-10, PVP-40 e PVP-360, respectivamente e os complexos PVP/Cu(II) na presença do ânion tiocianato são apresentados na Fig.15. Analisando a Fig. 15 (b), 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  $1629\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, para a relação 3:1 é possível se observar, nas partes ampliadas, que há um ombro na região de  $1660\text{ cm}^{-1}$ , 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 para os polímeros PVP-10 e PVP-360, tanto com relação ao deslocamento da banda vibracional C=O para menores números de onda quanto à presença de um ombro na região de  $1660\text{ cm}^{-1}$ , relativo a grupos C=O não complexados (Franzoi, 2007).



**Figura 15.** Espectros vibracionais para os polímeros puros e complexos PVP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> nas diversas proporções. (A) PVP-10 (B) PVP-40 e (C) PVP-360. Gráfico ampliado na região entre 1900-1500 cm<sup>-1</sup>.

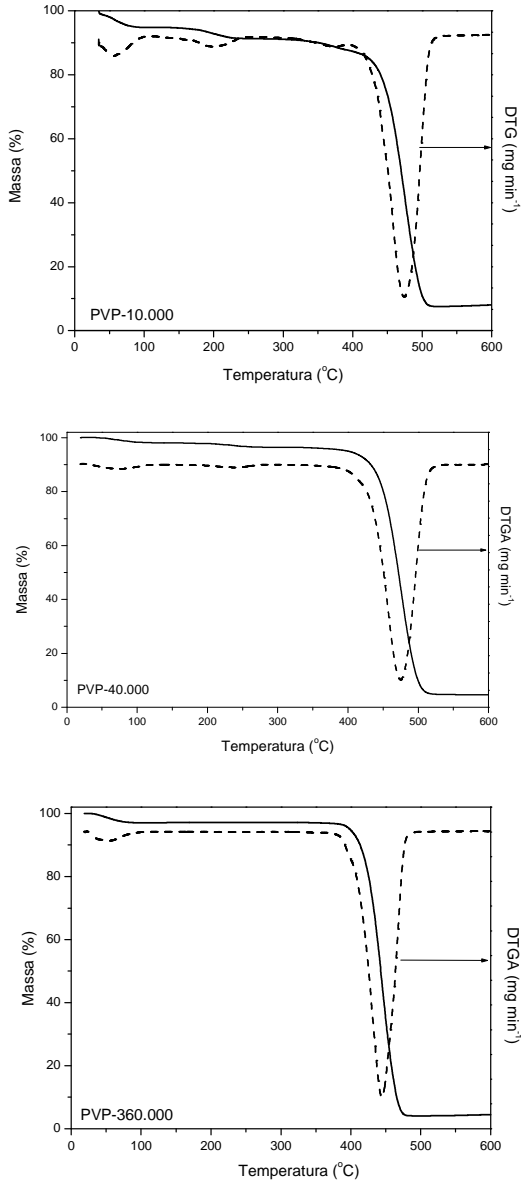
Aparentemente não há diferenças significativas nos espectros vibracionais dos complexos formados com as diferentes massas molares, inclusive a diferença entre os números de onda da banda de estiramento C=O em  $1660\text{ cm}^{-1}$  em ambos, PVP-40 e PVP-360, deslocam-se para  $1629\text{ cm}^{-1}$  no PVP-40 complexado e para  $1635\text{ cm}^{-1}$  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, já discutidos na Introdução, descrevem um comportamento similar para complexos formados com o polímero PVP e íons metálicos, ou seja, deslocamento da banda da carbonila do polímero PVP para menores números de onda quando complexado com íons metálicos.

O grupo tiocianato  $\text{SCN}^-$  pode estar coordenado ao metal através do nitrogênio ou do enxofre, ou ambos ( $\text{M}-\text{NCS}-\text{M}'$ ), formando pontes (Nakamoto, 1986), como já discutido na Introdução. Um dos modos de vibração do ânion tiocianato coordenado a um centro metálico refere-se ao estiramento C–N, cujas bandas aparecem em números de onda maiores. Íons tiocianato coordenados através do átomo de nitrogênio exibem bandas de estiramento C–N em números de onda próximos ou menores que  $2080\text{ cm}^{-1}$ , enquanto complexos com tiocianato coordenados pelo átomo de enxofre exibem bandas em números de ondas maiores que  $2100\text{ cm}^{-1}$  (Bailey *et al*, 1971). Contudo outros fatores podem estar presentes e alterar as posições destas bandas. Os espectros para os complexos formados com o PVP exibem bandas mais intensas na região de estiramento C–N. Para os complexos formados com PVP-10, PVP-40 e PVP-360, observam-se a banda de estiramento C–N na região de  $2076\text{-}2072\text{ cm}^{-1}$ , o que caracteriza a coordenação do tiocianato como ocorrendo através do átomo de 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 (Bailey *et al*, 1971; Brown & Lingafelter, 1963). É interessante notar que a partir da relação polímero/íon Cu(II) de 2:1, há o aparecimento de uma banda entre  $2154\text{-}2145\text{ cm}^{-1}$ , devido à formação de tiocianato de Cu(II),  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ . 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  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ .

#### 4.1.2. Curvas de termogravimetria

A decomposição térmica do PVP foi estudada por Bianco *et al* (2003) através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados apontam para uma formação de éster como conseqüência da quebra da ligação N-C=O. A suposta cisão da cadeia foi confirmada pelos autores pela presença das bandas de absorção em 930, 970, 3336  $\text{cm}^{-1}$  associadas com a formação de  $\text{NH}_3$ .

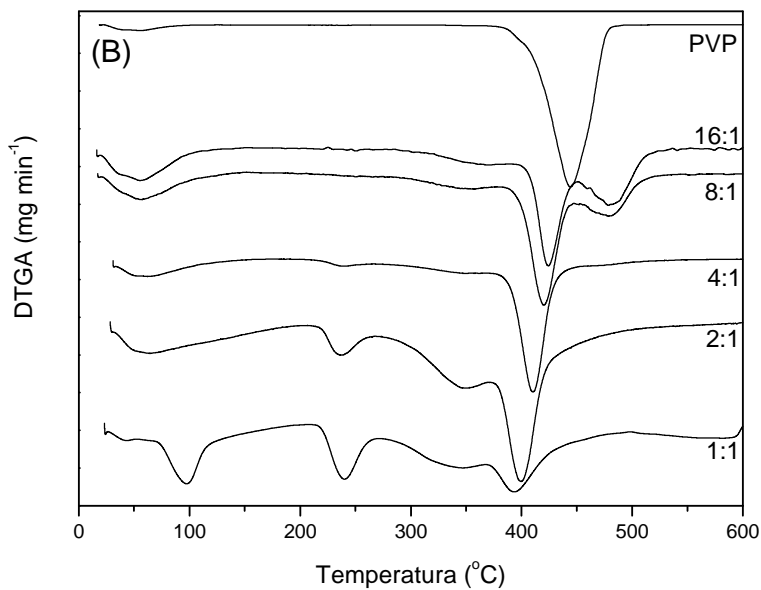
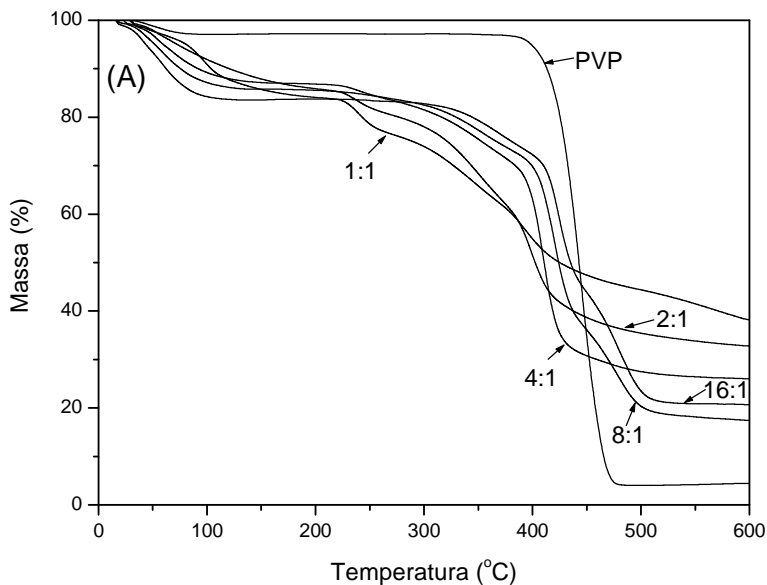
A Fig. 16 exhibe as curvas termogravimétricas (TGA) e primeira derivada (DTGA) para o polímero PVP nas massas molares 10.000, 40.000 e 360.000  $\text{g mol}^{-1}$ . Nas três curvas observa-se uma perda de massa entre 50 e 100 °C em função da perda de umidade presente na amostra. O polímero possui apenas um estágio de decomposição, que inicia em cerca de 400 °C e finaliza próximo a temperatura de 500 °C para todas as massas molares, com percentagem de resíduo sólido de aproximadamente 4%.



**Figura 16.** Curvas termogravimétricas e primeira derivada para o polímero PVP em diferentes massas molares.

Através das curvas termogravimétricas do polímero e dos complexos formados é possível obter informações sobre a estabilidade térmica, múltiplos estágios de degradação induzidos pela complexação, quantidade de água retida ou coordenada ao íon metálico, e indicações sobre a razão PVP / Cu / ânion.

Na Fig. 17 são apresentadas as curvas de termogravimetria para o polímero PVP bem como para os complexos formados com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . No sistema PVP/ $\text{CuCl}_2$  um grande aumento de temperatura no primeiro estágio de perda (perda de água adsorvida) pode ser observado na composição 1:1, que provavelmente deve-se ao fato dessa proporção ter apresentado um excesso na quantidade de sal, e essa forma iônica ( $\text{CuCl}_2$ ) exibir interações com a água de maneira diferente daquelas apresentadas pelos complexos. A temperatura de 200 a 270 °C foi observada uma perda, que pode ser atribuída à água de coordenação, que para as proporções 16:1, 8:1, 4:1, 2:1 e 1:1 foram de 0,6% - 2,0% - 3,8% - 6,2% - 11,6%, proporcional à quantidade de sal utilizada. Em todas as proporções foi observada uma antecipação na temperatura onde se inicia a degradação térmica, sendo que para as proporções 16:1 e 8:1 um estágio de degradação à temperatura mais alta foi observado com relação ao polímero puro.



**Figura 17.** (A) Curvas termogravimétricas e (B) Primeira derivada para o sistema PVP/CuCl<sub>2</sub>.

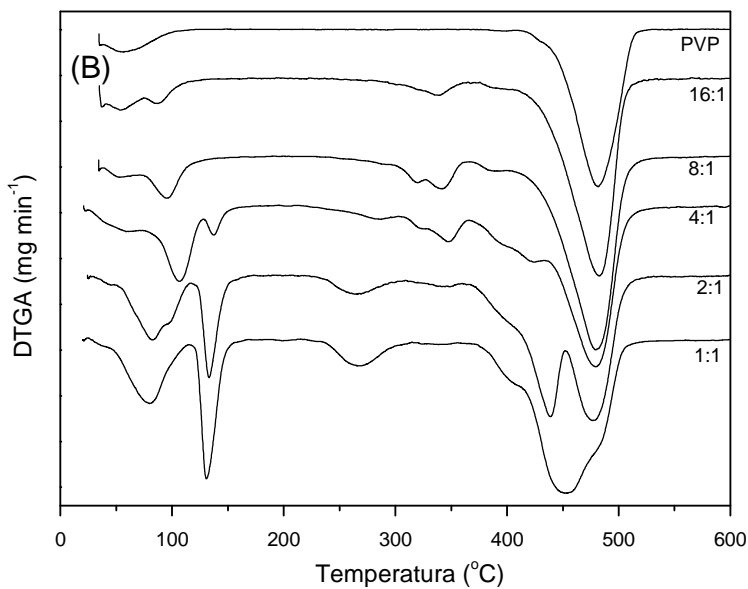
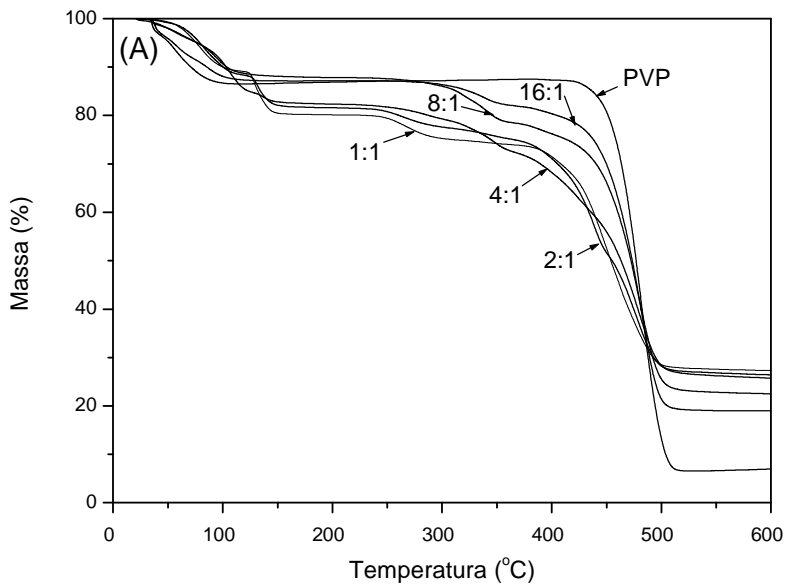


As curvas de termogravimetria para o filme obtido pela mistura de PVP-360 e o sal  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nas mesmas proporções estudadas com o ânion cloreto estão mostradas na Fig. 18. Estes complexos também apresentam uma perda inicial entre 50 e 120 °C, relativa à presença de água. Devido à presença de múltiplos estágios de degradação, os resultados deste sistema estão apresentados na Tabela 3. Os dados de massa residual apresentados mostram que com o aumento da quantidade de sal no sistema é proporcional o resíduo à temperatura de 600 °C, que varia de 7,5 % (16:1) atingindo 27,3% (1:1).

O sulfato de cobre pentaidrato apresenta duas regiões distintas de perdas nas varreduras até 600°C (Vogel, 1981), conforme indicam as reações abaixo:

	Região de temperatura aproximada
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	90 – 150 °C
$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	200 – 275 °C

Então, as perdas ocorridas nas taxas de degradação máxima a 135 °C e um pouco abaixo de 300 °C para as proporções 4:1, 2:1 e 1:1 deve estar relacionada ao excesso de sal  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  no sistema e nestas mesmas proporções ocorre também uma antecipação bem pronunciada da estágio de degradação principal para o polímero PVP (após 400°C), nas proporções 2:1 e 1:1, onde é nítida a presença de dois estágios de degradação.



**Figura 18.** (A) Curvas termogravimétricas e (B) Primeira derivada para o sistema PVP/CuSO<sub>4</sub>.

**Tabela 3.** Dados das curvas de decomposição térmica para o sistema PVP/CuSO<sub>4</sub>.

	<i>% Perda</i> <i>1</i> <i>T entre</i> <i>50-</i> <i>100°C</i>	<i>% Perda</i> <i>2</i> <i>T entre</i> <i>100-</i> <i>200°C</i>	<i>% Perda</i> <i>3</i> <i>T entre</i> <i>230-</i> <i>325°C</i>	<i>% Perda</i> <i>4</i> <i>T entre</i> <i>325-</i> <i>375°C</i>	<i>% Perda</i> <i>5</i> <i>T entre</i> <i>375-</i> <i>450°C</i>	<i>% Perda</i> <i>6</i> <i>T entre</i> <i>450-</i> <i>600°C</i>	<i>resíduo</i>
PVP-360*	12,6	***	***	***	***	79,9	7,5
16:1	12,6	***	***	5,4	***	62,5	19,4
8:1	12,1	***	4,8	4,4	2,4	53,4	22,9
4:1	15,2	2,4	4,7	5,7	12,3	34,2	25,5
2:1	9,1	8,5	4,6	2,3	22,9	25,2	26,4
1:1	9,3	9,9	5,3	1,0	21,1	24,9	27,3

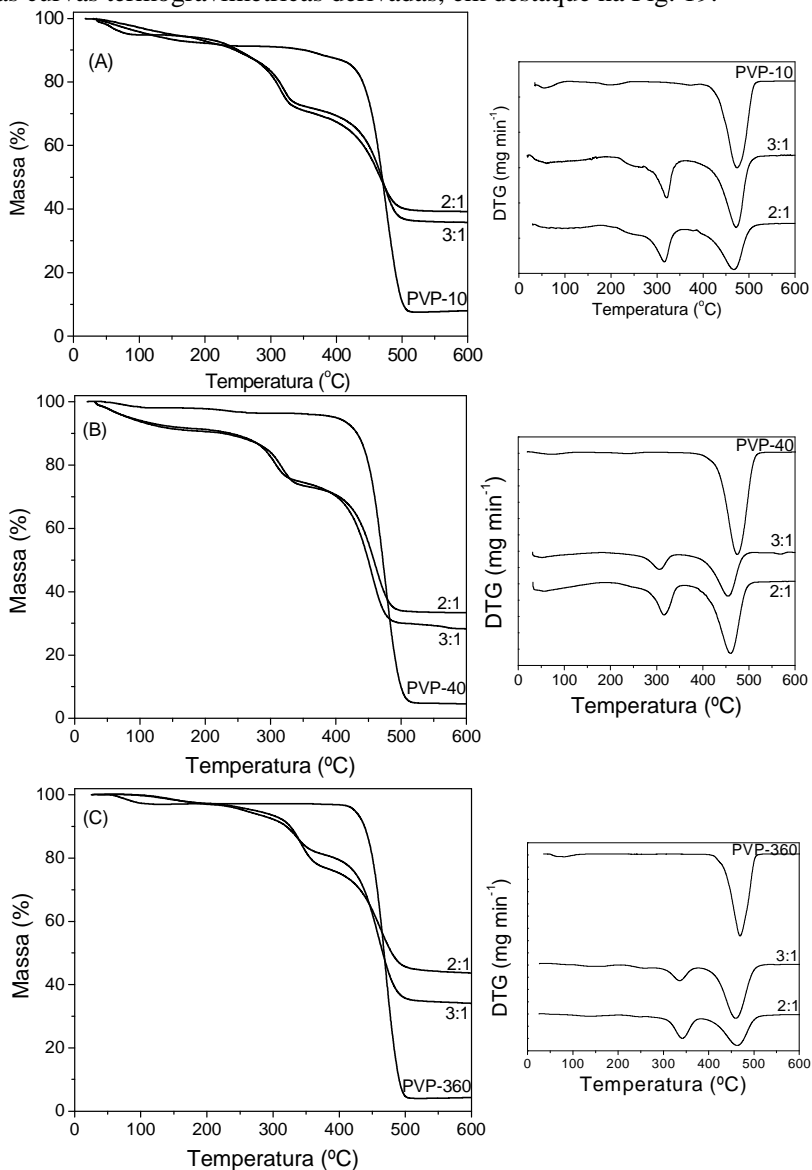
Com relação aos complexos obtidos na forma de precipitado PVP/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/KSCN, observa-se que alguns apresentam uma perda de massa entre 30 e 140 °C, provavelmente devido à perda de água presente na amostra. Entre 280 e 520 °C ocorre a perda de massa relativa ao polímero PVP e ao 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, sendo seu valor em percentual apresentado na Tabela 4. 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.

**Tabela 4.** Dados de massa residual das curvas de decomposição térmica para o sistema PVP/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/KSCN.

Polímero / Cu	% em massa de resíduo a 600 °C		
	PVP-10	PVP-40	PVP-360
1:0	8,0	4,6	4,3
2:1	39,2	33,4	43,6
3:1	35,8	28,2	34,0

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, em destaque na Fig. 19.



**Figura 19.** Curvas termogravimétricas e primeira derivada dos complexos PVP/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/KSCN (A) PVP-10 (B) PVP-40 e (C) PVP-360.

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.

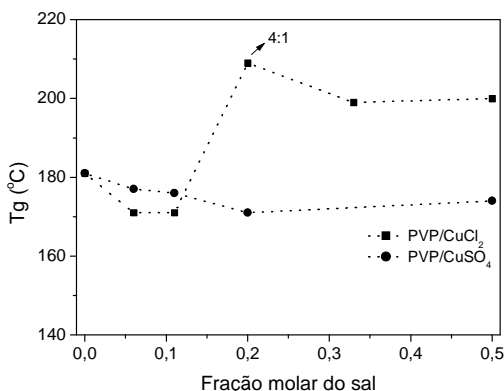
### 4.1.3. Calorimetria exploratória diferencial

De acordo com a literatura, o polímero PVP apresenta temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , em cerca de 170 °C. Em geral, um aumento na  $T_g$  é observado em sistemas poliméricos complexados com metais devido à redução da mobilidade da cadeia polimérica, atribuído às ligações de complexação entre o ligante polimérico e o metal. Contudo, a natureza do ânion e impedimentos estéreos na cadeia polimérica, podem ser decisivos na formação dos complexos, bem como na possibilidade da formação de ligações cruzadas entre as cadeias ou com diversos sítios do íon metálico.

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 (Kim *et al*, 2002). 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 (Kelley & Bueche, 1961). Já metais de transição geralmente aumentam a  $T_g$  de polímeros que possuem em sua cadeia grupos funcionais aptos a formação de complexos (Belfiore *et al*, 1992), pois, os metais podem formar ligações  $\pi$  e  $\sigma$  com o grupo funcional adequado na macromolécula (Shriver & Atkins, 1990). 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 (Belfiore *et al*, 1992).

Na Figura 20 estão apresentados os valores de temperatura de transição vítrea para os complexos formados entre PVP-360 e os sais  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Os resultados mostram uma significativa dependência dos valores de  $T_g$  com a natureza do sal e com sua concentração. Para os complexos de PVP/ $\text{CuCl}_2$  nas proporções de 4:1, 2:1 e 1:1 observou-se um aumento na  $T_g$  em até 20°C. Já no sistema PVP/ $\text{CuSO}_4$  praticamente não se observou alteração na  $T_g$  em função da adição do sal, sendo que esta não alteração na  $T_g$  pode ser devido ao impedimento estéreo entre o grupo sulfato e a cadeia polimérica do PVP complexado, com o sulfato iônico não participando das ligações ao centro metálico, tão pouco na formação de ligações cruzadas ou entre mais de um sítio de Cu(II), o que não deve provocar grandes variações na mobilidade do polímero com a complexação.

O aumento máximo da  $T_g$  para o PVP/CuCl<sub>2</sub> é apresentado para uma relação polímero/sal de 4:1. Para composições 2:1 e 1:1 é observada uma diminuição de 10°C em relação à proporção 4:1 e isto pode ser devido à imprecisão na medida do valor experimental, ou a presença do sal CuCl<sub>2</sub> que levaria a uma diminuição no valor da  $T_g$ , como observado por Kuo *et al* (2004) para o sistema PVP/Zn, onde a diminuição da  $T_g$  ocorreu ao atingir a composição 1:1 (m/m) polímero/sal. As interações polímero-cátions comumente ocorrem nos sistemas polímero/sal, mas um excesso de sal pode levar à diminuição da  $T_g$  devido ao crescimento da distância intercadeia e separação de microfase que ocorre acima da concentração ótima/estequiométrica.

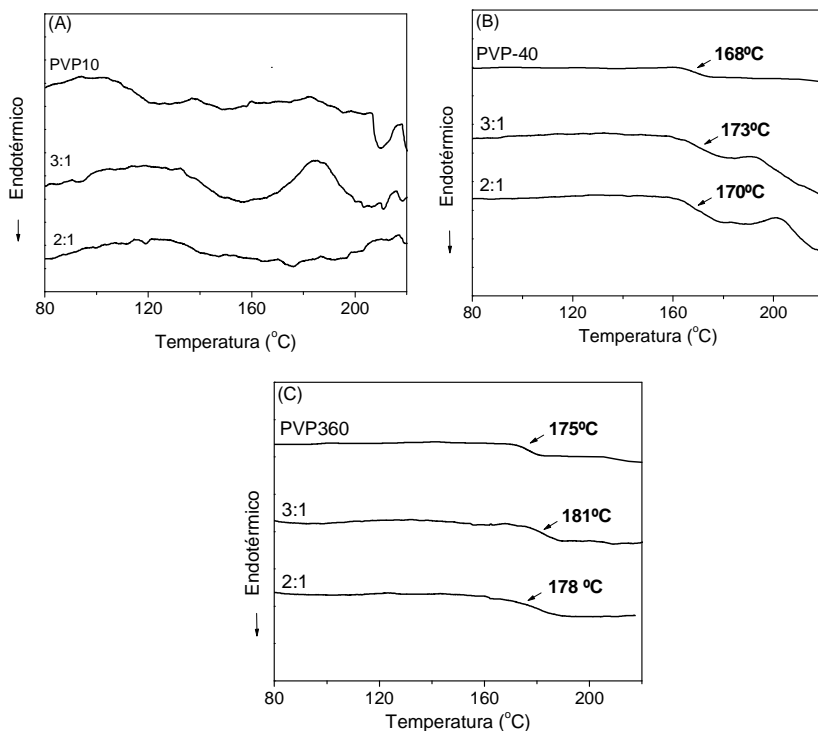


**Figura 20.** Temperatura de transição vítrea para os complexos PVP-360/CuCl<sub>2</sub> e PVP-360/CuSO<sub>4</sub> em função da fração molar do sal.

Para os sistemas utilizando o ânion tiocianato as curvas de DSC do polímero PVP e complexos estão mostradas na Fig. 21, correspondendo ao polímero PVP de massa molar 10.000, 40.000 e 360.000. Os polímeros PVP-40 e PVP-360 apresentaram  $T_g$  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 ao meio da cadeia, sendo também menor o número de emaranhados formados pelas cadeias, os quais dificultam o movimento molecular, resultando em um aumento da  $T_g$  (Lucas *et al*, 2001). As cadeias também podem estar entrelaçadas diferentemente, de forma a provocar alterações na mobilidade das cadeias como um todo. Para a massa molar 10.000, as curvas não apresentaram uma nitidez a

ponto de determinar-se a  $T_g$ , tanto para o polímero puro, quanto para seus complexos.

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 (Santana *et al*, 2009). 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. O comportamento observado para os complexos estudados, com uma pequena variação no valor da  $T_g$ , provavelmente deve-se a um não “rearranjo” das cadeias poliméricas na complexação, o que provoca então uma variação muito pouco significativa na  $T_g$ .



**Figura 21.** Curvas de DSC para o PVP sólido, e os complexos formados entre PVP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup>, (A) PVP-10 (B) PVP-40 e (C) PVP-360 nas proporções indicadas.



Este comportamento enfatiza a importância dos ânions em termos de estrutura desses complexos, e pode explicar o efeito sinérgico do PVP e tiocianato no crescimento de filmes sobre a superfície do cobre metálico, como será discutido no Capítulo de propriedades eletroquímicas nesta tese. O efeito sinérgico de ânions adsorvidos em sistemas poliméricos / eletrodos tem sido observado, como por exemplo, no sistema contendo a poli(vinilpiridina) e iodeto de potássio em estudos de corrosão do aço carbono (Larabi *et al*, 2004).

## 4.2. Estudo da interação do PVP com eletrodo de cobre

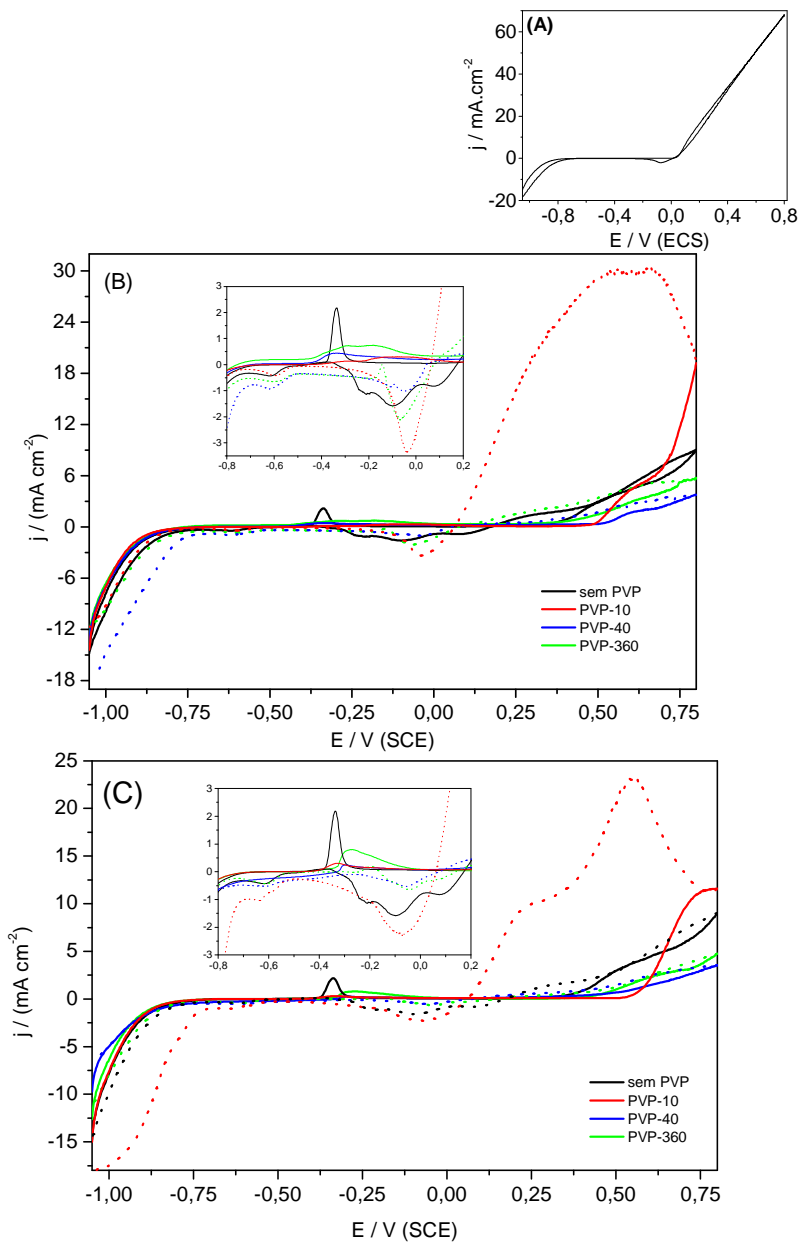
### 4.2.1. Voltametria Cíclica.

O perfil voltamétrico registrado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para velocidade de variação do potencial ( $v$ ) de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  está representado na Figura 22 (A), apresentando uma densidade de corrente anódica de  $70 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $+0,80 \text{ V}$  devido a oxidação do cobre. Na região de  $-1,00 \text{ V}$  a  $-0,80 \text{ V}$ , inicia-se a reação de desprendimento de hidrogênio. Entre os potenciais  $-0,80 \text{ V}$  e  $0,00 \text{ V}$ , nota-se que nenhuma reação ocorre, 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 22 (B) e (C), os voltamogramas obtidos indicam que a partir de  $-0,50 \text{ V}$  com um ponto de máximo por volta de  $-0,34 \text{ V}$ , ocorre a oxidação do cobre, com a formação de um filme passivante de  $\text{CuSCN}$  na superfície do eletrodo (Son *et al*, 1993; Figueroa *et al*, 1986). Em potenciais mais positivos que  $+0,30 \text{ V}$  um aumento da densidade de corrente é observado, e o  $\text{CuSCN}$  é oxidado formando as espécies  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  e  $\text{Cu}(\text{SCN})_3^-$ . O crescimento abrupto da densidade de corrente anódica em cerca de  $+0,50 \text{ V}$  é atribuído à oxidação / dissolução (transpassivação). O valor de densidade de corrente apresentado a  $+0,80 \text{ V}$  para o sistema na presença do tiocianato apresentou uma redução de mais de 50 % se comparado à sua ausência.

A adição de PVP a célula eletroquímica causou mudanças significativas na resposta eletroquímica do cobre, que também se mostrou dependente da concentração do polímero e de sua massa molar. Primeiramente, a densidade de corrente anódica ( $2,4 \text{ mA cm}^{-2}$ ) observada em  $-0,30 \text{ V}$  no meio de  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sem PVP diminuiu na presença do polímero, atingindo valores menores que  $0,30 \text{ mA cm}^{-2}$ ) para ambas concentrações de PVP-40, sugerindo que a adição de PVP inibe fortemente a oxidação do cobre. O decréscimo na oxidação do cobre foi observado na ordem  $\text{PVP-40} > \text{PVP-360} > \text{PVP-10}$ . A presença do PVP-360 ou PVP-40 levou a uma diminuição significativa da corrente anódica em  $+0,8 \text{ V}$ , se comparada à obtida em meio não contendo PVP ou mesmo com o PVP-10. Em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  as curvas voltamétricas do PVP-10 pareceram gerar filmes de pobre qualidade em relação à passivação, tendo em vista os altos valores de densidade de corrente observados nas varreduras reversas, isto é, no sentido de varredura  $+0,80 \text{ V}$  a  $-1,00 \text{ V}$ , ao mesmo tempo que

densidades de corrente anódicas maiores também são observadas para o PVP-10.

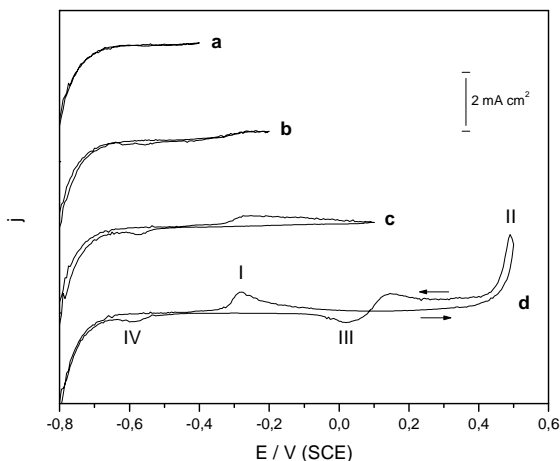
Durante as varreduras para potenciais negativos, algumas correntes foram observadas na faixa de 0,10 a 0,30 V e um nítido pico de redução foi observado em -0,60 V, característico da redução de  $\text{Cu(I)SCN}^-$  a  $\text{Cu(0)}$  na ausência de PVP. Na presença de PVP, a corrente de redução foi observada entre 0,00 e -0,20 V, com pequenos valores e ligeira dependência com a massa molar do polímero.



**Figura 22.** Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de cobre (A)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , (B)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e PVP  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e (C)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e PVP  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Região ampliada de  $-0,8$  a  $0,2\text{V}$ . Curvas pontilhadas indicam a varredura de  $E = +0,8$  à  $-1,05 \text{ V}$ .

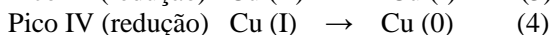
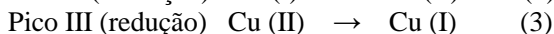
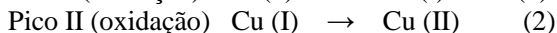
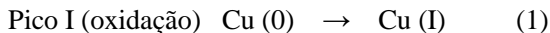
No sentido de correlacionar os diversos processos de oxidação e redução observados nos gráficos da Fig. 22, um estudo da excursão do potencial aplicado e os picos de oxidação e redução observados foi efetuado. O comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre imerso em PVP-40 ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) KSCN ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) em função da varredura anódica é mostrado na Fig. 23. Para potenciais de  $-0,40 \text{ V}$  (ciclo a) e  $-0,20 \text{ V}$  (ciclo b), picos de oxidação e redução não foram observados, evidenciando que o eletrodo de cobre encontra-se eletroquimicamente inerte nesta região de potencial. O aumento da corrente catódica observado em  $-0,70 \text{ V}$  é devido à reação de desprendimento de hidrogênio. Quando o potencial é varrido até  $+0,10 \text{ V}$  (ciclo c), um pico de oxidação pode ser observado em  $E_p^I = -0,25 \text{ V}$  (pico I) e um pico de redução em  $E_p^{IV} = -0,60 \text{ V}$  (pico IV). Portanto, os picos I e IV são relacionados às reações eletroquímicas das equações 1 e 4, respectivamente (Amorim *et al*, 2009). Um platô é observado depois do pico I até potenciais próximos de  $+0,50 \text{ V}$  (ciclo d), indicando o estado passivo do eletrodo de cobre. Para varreduras para potenciais mais positivos que  $+0,50 \text{ V}$ , um crescimento abrupto da corrente anódica é observado ( $E_p^{II}$  - pico II), devido a transpassivação do eletrodo que está relacionada à reação apresentada na Equação 2.

Quando o potencial  $E_{\lambda, a}$  está próximo ou maior que  $+0,50 \text{ V}$ , um amplo pico de redução é observado (III) em  $E_p^{III} = -0,05 \text{ V}$ , correspondente a Equação 3. Estes resultados são similares ao descritos para o eletrodo de cobre na presença de poli(4-vinilpiridina) (Giacomelli *et al*, 2004; Santana *et al*, 2009).



**Figura 23.** Voltamograma cíclico para o eletrodo de cobre em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{PVP-40}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ .

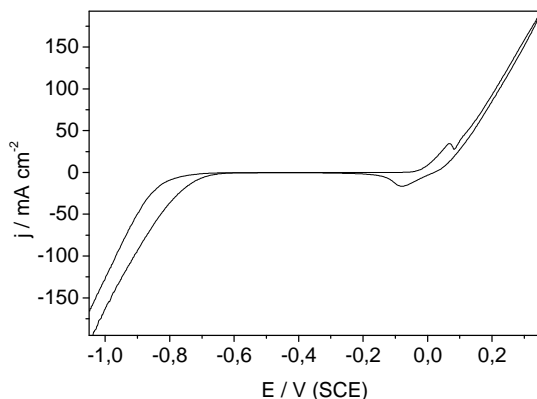
Reações em  $E_p^I$  e  $E_p^{II}$  são atribuídas às oxidações  $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(I)$  (I), e a  $\text{Cu}(I)/\text{PVP}/\text{SCN}^- \rightarrow \text{Cu}(II)/\text{PVP}/\text{SCN}^-$ , respectivamente, onde o pico I representa a formação do filme passivante  $\text{Cu}(I)/\text{PVP}/\text{SCN}^-$  e o pico II representa a formação do filme não passivante  $\text{Cu}(II)/\text{PVP}/\text{SCN}^-$ . Redução de  $\text{Cu}(II)/\text{PVP}/\text{SCN}^- \rightarrow \text{Cu}(I)/\text{PVP}/\text{SCN}^-$  ( $E_p^{III}$ ) é observado em  $-0,05 \text{ V}$ . O pico IV, relacionado com a redução de  $\text{Cu}(I)/\text{PVP}/\text{SCN}^- \rightarrow \text{Cu}(0)$ . Resultados eletroquímicos similares foram observados quando utilizados os polímeros PVP-10 e PVP-360.



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

Na Fig. 24 está apresentado o comportamento eletroquímico do eletrodo de cobre em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Em  $E_p \approx -1,00 \text{ V}$ , tem início o desprendimento hidrogênio e na região entre  $0,80 \text{ V}$  e  $0,0 \text{ V}$  nenhuma reação ocorre. 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.



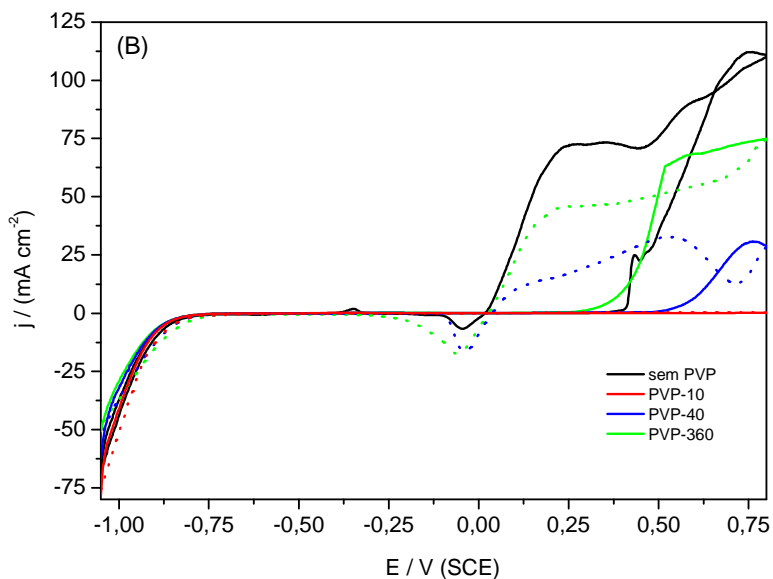
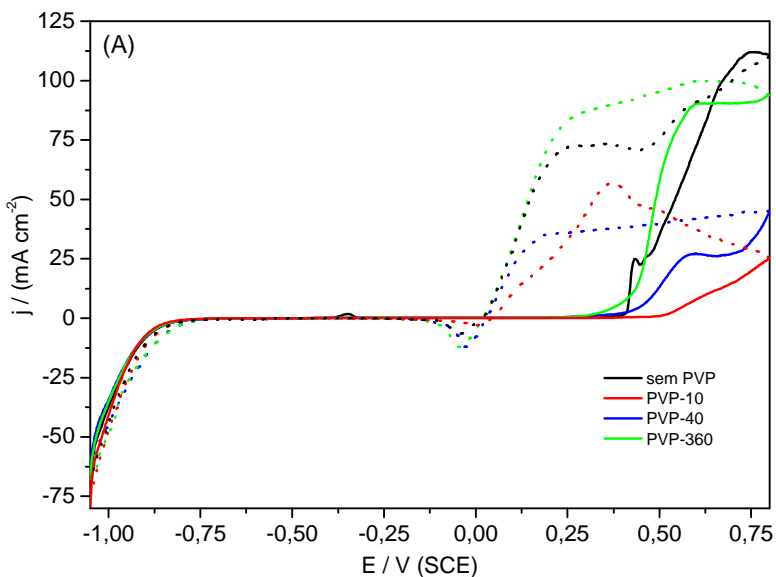
**Figura 24.** Voltamograma cíclico de um eletrodo de cobre em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Nas Fig.25 (A) e (B) estão apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de cobre em meio de PVP-10, PVP-40 e PVP-360, com concentração  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Os perfis voltamétricos não diferem significativamente dos obtidos em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Fig. 22 (B) e (C)), mas as densidades de corrente no potencial de transpassivação bem como os potenciais onde esse processo é iniciado são distintos dos observados em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores de densidade de corrente anódica estão listados na Tabela 5.

Conforme mostrado na Fig. 25(A) e Tabela 5, no potencial de  $0,8 \text{ V}$ , o sistema com o PVP-360  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  possui o maior valor de densidade de corrente,  $94 \text{ mA cm}^{-2}$ , que se comparado ao sistema na sua ausência ( $110,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ), não mostra uma variação significativa. Para o sistema com PVP-40 a redução é mais significativa, para  $45,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , mas ainda assim um pouco alta. Embora menores, as densidades de corrente para os sistemas PVP-360 e PVP-40  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ainda não são consideravelmente baixas,  $74,8$  e  $28,8 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente. Já na presença do polímero PVP-10  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a densidade de corrente apresenta diminuição considerável, atingindo praticamente o valor zero. Comportamentos similares, com relação à concentração, foram mostrados pelos sistemas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo que 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 quando o meio é  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Ainda com relação à Fig. 25 nota-se que o processo de dissolução do cobre é atrasado com a adição de KSCN, sendo o potencial de transpassivação deslocado para potenciais mais positivos. Com a adição do polímero, o PVP-10 e PVP-40 deslocam-se ainda mais o potencial de transpassivação para o sentido anódico, com exceção do PVP-360 que não mostrou mudanças significativas.





**Figura 25.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre: (A)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{PVP}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e (B)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{PVP}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Tabela 5.** Valores das densidades de corrente para o potencial 0,80 V.

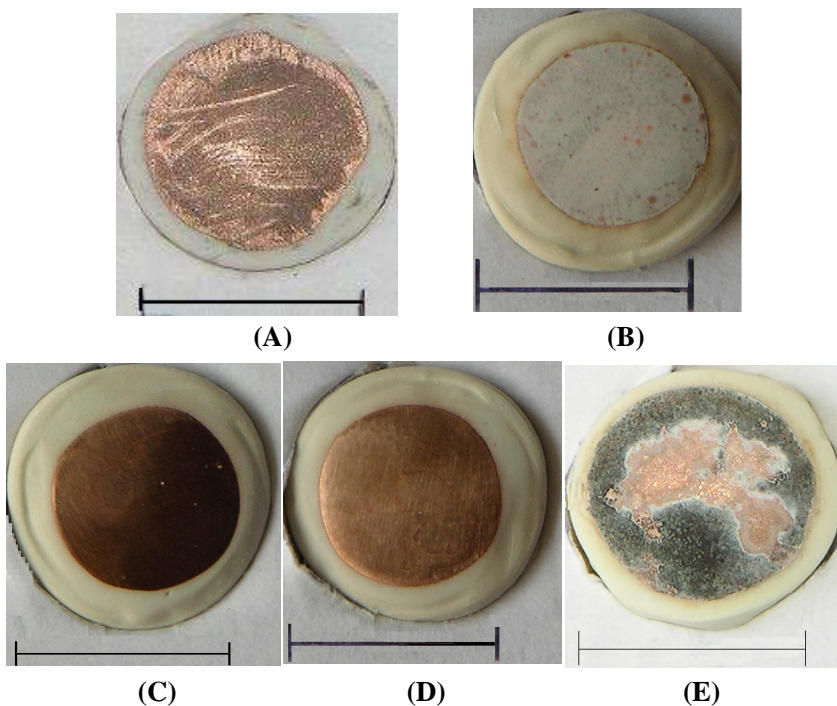
Sistemas	I / (mA cm <sup>-2</sup> ) em E <sub>p</sub> = 0,80 V	
	[PVP] = 0,01 mol L <sup>-1</sup>	[PVP] = 0,1 mol L <sup>-1</sup>
PVP-360 0,01 mol L <sup>-1</sup>	94,0	74,8
PVP-40 0,01 mol L <sup>-1</sup>	45,1	28,8
PVP-10 0,01 mol L <sup>-1</sup>	25,4	0,2
KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup>	110,7	

Com relação à massa molar nestes sistemas em ácido sulfúrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>, o PVP-10 apresentou uma maior diminuição na densidade de corrente, de maneira semelhante aos resultados obtidos por Mostafa *et al* (1987) no estudo da corrosão do Zn em solução de ácido sulfúrico.

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 que o potencial de transpassivação se desloca para valores de potenciais mais positivos.

No sentido catódico, o sistema na presença de KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> exibe dois picos mais significativos de redução em E<sub>p</sub> = -0,045 V e E<sub>p</sub> = -0,6 V, que também foram exibidos para os meios contendo os polímeros PVP-40 e PVP-360, porém com um discreto deslocamento, e são condizentes com os processos de redução envolvendo Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu(0).

O aspecto da superfície do eletrodo de cobre após um ciclo voltamétrico nos sistemas contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  é ilustrado na Fig. 26, onde a variação de potencial foi de  $-1,05 \text{ V}$  a  $+1,00 \text{ V}$ , exceto para o ácido sulfúrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  sem a presença de nenhum dos inibidores, onde o potencial anódico foi até  $+0,35 \text{ V}$ . A aparência do eletrodo de cobre está de acordo com os valores de densidade de corrente exibidos na Tabela 5, onde na presença do polímero PVP-10 praticamente não ocorreu dissolução anódica do metal, enquanto o sistema com polímero PVP-360 apresentou um alto valor de densidade de corrente, provocado pela significativa dissolução do cobre metálico.

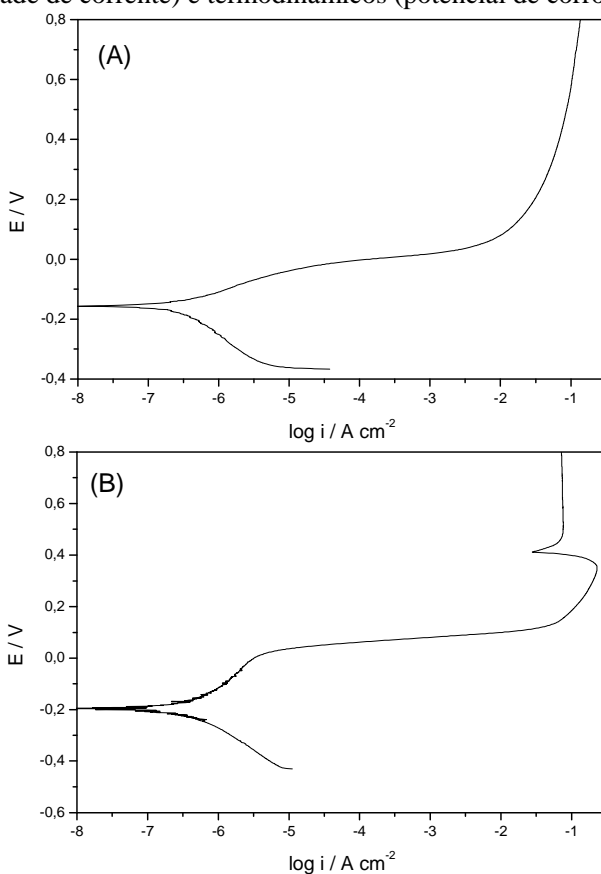


**Figura 26.** Fotografias da superfície do eletrodo após voltametria cíclica em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ : (A) sem inibidor, (B)  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , (C)  $\text{PVP-10}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , (D)  $\text{PVP-40}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , (E)  $\text{PVP-360}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . I—I  $0,5 \text{ cm}$

### 4.3. Ensaios de corrosão

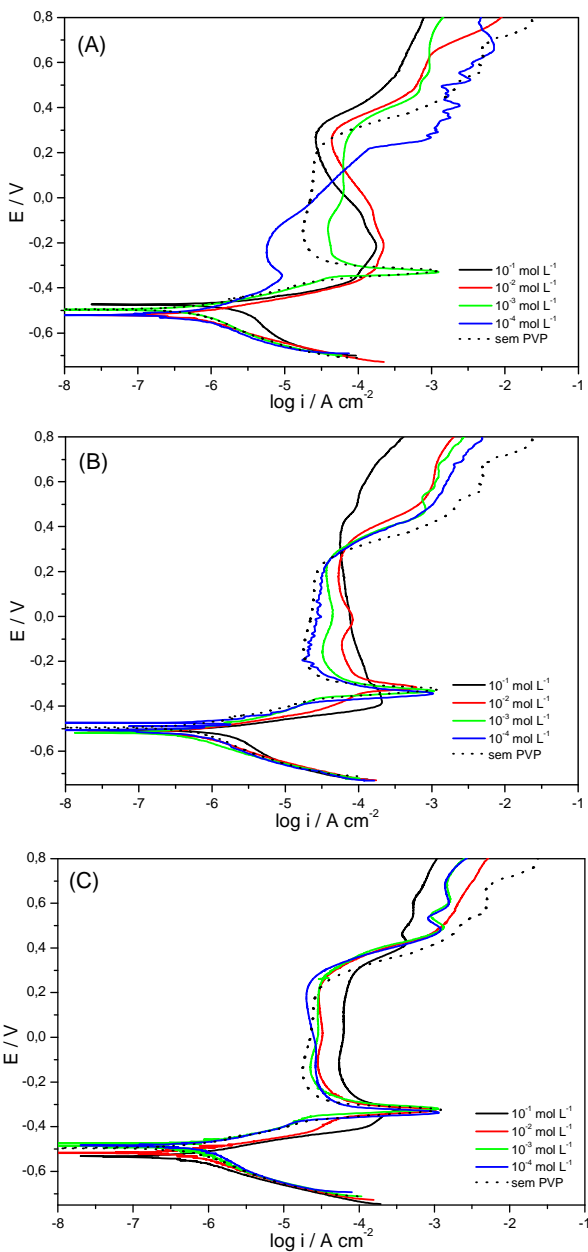
#### 4.3.1. Curvas de Polarização

O princípio da técnica de curvas de polarização é a aplicação de sobrepotenciais em relação ao  $E_{\text{corr}}$ , tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo assim uma polarização no metal. Através das curvas de polarização é possível obter informações sobre: morfologia do ataque (localizada ou generalizada), efeito dos inibidores, películas e filmes superficiais, informações de dados cinéticos (densidade de corrente) e termodinâmicos (potencial de corrosão).



**Figura 27.** Curvas de polarização potenciodinâmica para o eletrodo de cobre em: (A)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e (B)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

A Fig. 27 ilustra o comportamento do eletrodo de cobre em meio de ácido sulfúrico, sem qualquer tipo de inibidor. Para o ácido em menor concentração,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (esquerda), o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) situou-se em cerca de  $-0,15 \text{ V}$ , enquanto que para o ácido em maior concentração (direita), o  $E_{\text{corr}}$  deslocou-se sutilmente para valores de potencial mais negativo,  $-0,20 \text{ V}$ . Ambas as curvas de polarização potenciodinâmica não apresentam regiões que indicariam uma passivação do eletrodo, sendo a descontinuidade observada na porção anódica da curva para o ácido em maior concentração, em  $E \approx +0,4 \text{ V}$  provavelmente devida à ruptura de um filme de óxido de cobre formado na superfície do eletrodo metálico, estando o valor da densidade de corrente neste potencial bastante elevada.



**Figura 28.** Curvas de polarização potenciodinâmica em KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + Polímero PVP: (A) PVP-10, (B) PVP-40 e (C) PVP-360.

As curvas de polarização potenciodinâmica em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  da Fig. 28 mostram a presença de uma região de passivação entre  $E = -0,2 \text{ V}$  e  $E = +0,3 \text{ V}$  (menor densidade de corrente nesta região) devido à formação de um filme de  $\text{CuSCN}$ . Para potenciais mais positivos, há a ruptura do filme e oxidação do eletrodo, verificado pelo aumento significativo na densidade de corrente. A adição de polímeros PVP provoca mudanças significativas nestes sistemas, entretanto não altera significativamente o valor de  $E_{\text{corr}}$ . Nota-se que na região de passivação, com a adição de PVP a densidade de corrente é até maior em alguns casos, quando comparada ao sistema sem PVP. Isso se dá pelo crescimento significativo do filme na superfície do eletrodo. Para potenciais mais positivos que  $+0,3 \text{ V}$ , o efeito do polímero é bem destacado, mostrando para os três polímeros uma menor densidade de corrente e que é tão menor quanto maior a concentração de PVP-10, PVP-40 ou PVP-360. Acreditamos que o PVP e o íon tiocianato atuam de forma sinérgica, formando um complexo na superfície do eletrodo e que este será responsável pela região de transpassivação observada.

Os três diferentes gráficos exibidos na Fig. 28 têm a função de ressaltar o efeito da massa molar do polímero, sendo o experimento realizado em concentrações de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  do polímero em cada massa molar. Para o PVP-10, os melhores resultados encontrados na porção anódica da curva foram nas concentrações  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  de PVP, onde os menores valores de densidade de corrente foram medidos no potencial  $E = +0,3 \text{ V}$ , momento em que ocorre a ruptura do filme passivante, a transpassivação. Além disso, nestas duas concentrações o valor de corrente crítica, que fica em torno de  $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$  na ausência de PVP, é bastante diminuído, indicando que o filme polimérico atua como uma barreira na dissolução do cobre metálico.

Na Fig. 29 estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica para o sistema:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + PVP. Os resultados são similares aos discutidos para o meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O potencial  $E_{\text{corr}}$  ocorre na região de  $-0,50 \text{ V}$  e na ausência do polímero, há uma região de passivação entre  $-0,30 \text{ V}$  e  $+0,30 \text{ V}$ . Com a adição de PVP-10, PVP-40 ou PVP-360, observam-se curvas similares ao sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , mas em geral com densidades de corrente muito menores, principalmente em meio de PVP-40 e PVP-10. Nestes meios e em concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  as densidades de corrente, mesmo em potenciais da ordem de  $+0,80 \text{ V}$  são

significativamente baixas, indicando uma maior resistência do filme à posterior oxidação.

Para obter os dados de resistência à polarização ( $R_p$ ), que é o coeficiente angular de uma curva  $E \times I$ , aplicou-se um potencial de  $\pm 25$  mV em torno de  $E_{corr}$  para cada sistema investigado e apresentado na Tabela 6. Além disso, foram realizados experimentos aplicando potenciais de  $\pm 250$  mV em torno de  $E_{corr}$  para obtenção de curvas de Tafel, sendo efetuada cada varredura, catódica e anódica, em um diferente experimento para a determinação das inclinações  $\beta_c$  e  $\beta_a$  das curvas de polarização, com o objetivo de mensurar o  $i_{corr}$  (Eq. (3), citada na Introdução) e possibilitar o posterior cálculo da eficiência de inibição (EI(%)) com o auxílio da Eq. (7).

$$EI(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \quad \text{Equação (7)}$$

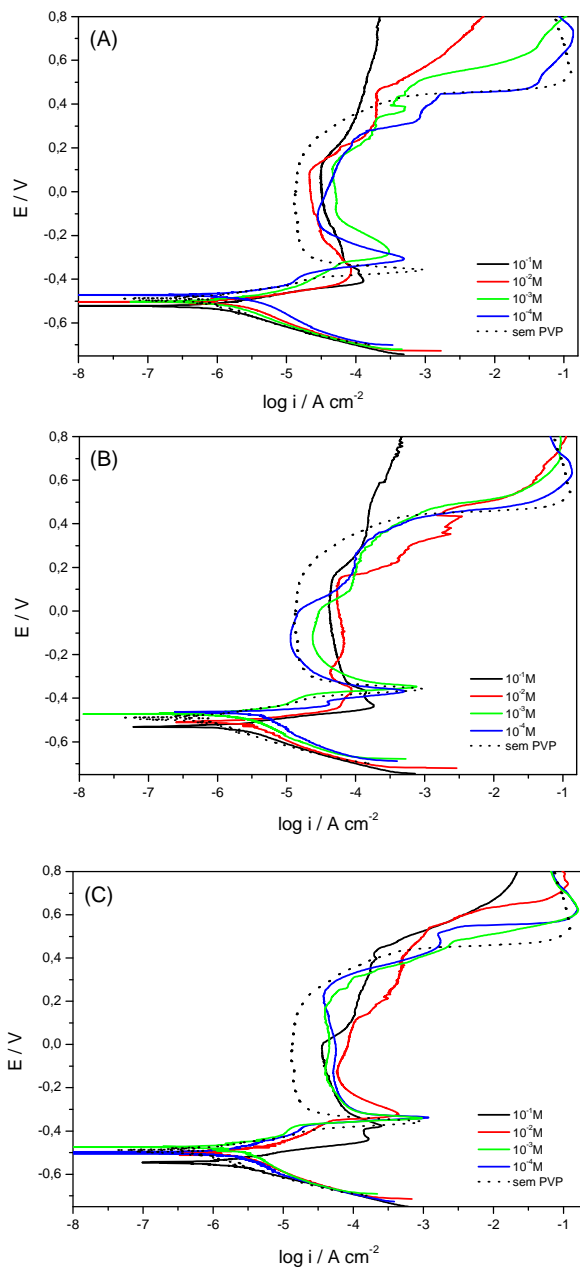
onde  $i_{corr}^0$  e  $i_{corr}$  são a densidade de corrente de corrosão medida em  $H_2SO_4$  1,0 mol  $L^{-1}$  (branco) e nas soluções contendo KSCN e PVP, respectivamente. Os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de Tafel estão listados na Tabela 6 a seguir.

**Tabela 6.** Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de Tafel para corrosão do cobre em  $H_2SO_4$  1,0 mol  $L^{-1}$  com KSCN 0,1 mol  $L^{-1}$  + PVP 0,1 mol  $L^{-1}$ .

Solução / (mol $L^{-1}$ )	$-E_{corr}/$ (mV)	$\beta_a /$ (mV/decade)	$\beta_c /$ (mV/decade)	$R_p /$ ( $\Omega$ ) $cm^2$	$I_{corr} /$ (mA $cm^{-2}$ )	EI / (%)
$H_2SO_4$ 1,0	195	53	-211	1,4	13,15	*** *
KSCN 0,1	490	20	-128	5,1	1,47	89
PVP-10 1,0	522	24	-89	22	0,37	97
PVP-40 1,0	531	41	-88	20	0,61	95
PVP-360 1,0	506	62	-102	20	0,84	94

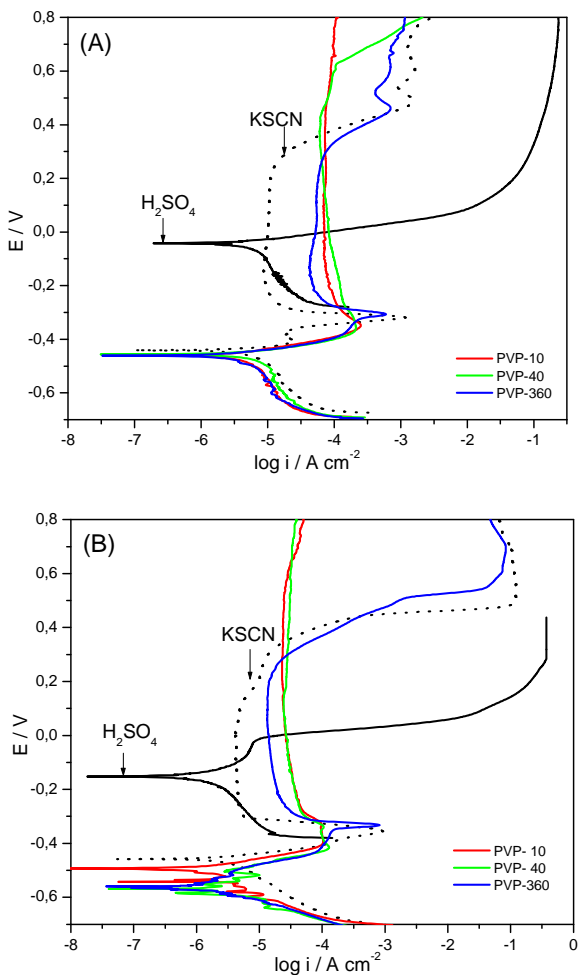
Para o meio de  $H_2SO_4$  1,0 mol  $L^{-1}$  o efeito inibidor do polímero PVP associado ao KSCN é observado, evidenciando que mesmo em meio de menor pH o complexo inibidor apresentou alta eficiência.





**Figura 29.** Curvas de polarização potenciodinâmica em KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> + Polímero PVP: (A) PVP-10, (B) PVP-40 e (C) PVP-360.

As curvas de polarização potenciodinâmica também foram obtidas em meio aerado, isto é, em soluções sem borbulhamento de  $N_2$ . Os resultados estão apresentados na Fig. 30. O intuito é o de caracterizar a participação do  $O_2$  dissolvido em solução no processo de passivação / transpassivação.



**Figura 30.** Curvas de polarização potenciodinâmica em meio aerado (A)  $H_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (B)  $H_2SO_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  – Concentrações de PVP e KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os resultados são similares aos obtidos em meio desaerado. A região de passivação em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  não é significativamente alterada ( $-0,30$  a  $+0,30 \text{ V}$ ). A adição do polímero PVP apresenta uma densidade de corrente, na região de  $-0,30$  a  $+0,30 \text{ V}$ , maior que na ausência, isto é, apenas em solução contendo  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , evidenciando um crescimento do filme e que para potenciais mais positivos que  $+0,30 \text{ V}$  uma diminuição muito significativa na densidade de corrente é observada, principalmente para os polímeros PVP-10 e PVP-40 em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os resultados para os dois meios de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apontam no sentido de que uma maior concentração, isto é, em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , deve haver uma maior facilidade na fração do complexo na superfície de eletrodo e, assim, um maior recobrimento e uma maior eficiência na passivação.

### 4.3.2. Ensaios de Perda de Massa

A inibição da corrosão promovida pela adição de polímero à solução em contato com a superfície metálica pode ser quantitativamente mensurada através da quantidade de metal dissolvida em solução. Devido ao fato de que a superfície metálica é recoberta pela camada protetora, o procedimento através de pesagem das placas submetidas à corrosão poderia levar a erros referentes ao ganho de massa pelo processo de adsorção e/ou formação de filme.

Um método amplamente apresentado na literatura, com base na norma ASTM G1-72 (1979), consiste em imergir placas do metal em análise em soluções na ausência e presença do inibidor, durante certo tempo. Após o transcorrido o tempo, as amostras são lavadas, secas e pesadas

Neste trabalho, usou-se uma metodologia alternativa para quantificar a perda de massa, que necessitou de um menor tempo de análise, avaliando-se a quantidade de cobre dissolvido na solução teste após 5 minutos em potencial corrosivo (no caso de +0,35 V para o sistema em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>), sendo os experimentos feitos em triplicata.

A eficiência de inibição pode ser calculada através da Equação 8, onde  $M_{corr}$  e  $M_{corr}^0$  correspondem a massa perdida na presença e na ausência do inibidor, respectivamente.

$$EI(\%) = \left( 1 - \frac{M_{corr}}{M_{corr}^0} \right) \quad \text{Equação (8)}$$

Primeiramente verificou-se qual a concentração do tiocianato de potássio seria mais indicada para utilizar-se no experimento de perda de massa e demais experimentos relativos à inibição de corrosão existente neste trabalho. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos nesta etapa preliminar. Segundo os resultados, o melhor desempenho obtido foi na concentração de tiocianato de potássio  $1 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, que foi então a concentração utilizada para os demais ensaios.

**Tabela 7.** Valores obtidos no ensaio de perda de massa para um eletrodo de cobre em KSCN  $1.10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> a  $1.10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.

<i>Composição</i>	<i>Perda média Cu (mg)</i>	<i>E I (%)</i>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup>	19,64	*****
KSCN 1 x 10 <sup>-1</sup> mol L <sup>-1</sup>	3,85	80,4
KSCN 5 x 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup>	4,75	75,8
KSCN 1 x 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup>	7,70	60,8

Em geral a adição dos polímeros melhora a eficiência na passivação como pode ser visto nos resultados apresentados na Tabela 8. Para o PVP-10, mesmo em baixas concentrações a melhora é bem pronunciada, acima de 90 % para a concentração  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. No entanto, o melhor resultado foi obtido para o PVP-360 em concentrações mais altas, atingindo eficiência de 96% em  $0,1$  mol L<sup>-1</sup>. Esses resultados destacam a importância dos parâmetros massa molar e concentração nos processos de passivação em eletrodo de cobre.

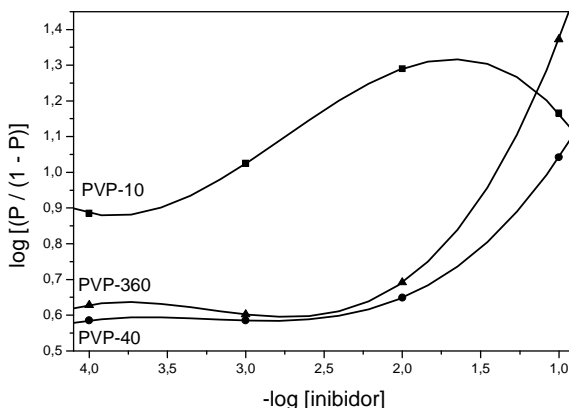
**Tabela 8.** Valores obtidos no ensaio de perda de massa para o sistema PVP-10, PVP-40 e PVP-360 em KSCN  $0,1$  mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.

<b>PVP-10</b>		<b>PVP-40</b>		<b>PVP-360</b>	
<i>Concentração</i>	<i>E I (%)</i>	<i>Concentração</i>	<i>E I (%)</i>	<i>Concentração</i>	<i>E I (%)</i>
$10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	88,5	$10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	79,4	$10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	80,9
$10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	91,4	$10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	79,4	$10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	80,0
$10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	95,1	$10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	81,7	$10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	83,1
$10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup>	93,6	$10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup>	91,7	$10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup>	95,9

Fallavena *et al* (2006) estudaram o efeito inibidor da cafeína, como uma alternativa não tóxica para a inibição da corrosão do cobre em soluções aquosas de nitrato de potássio  $0,5$  mol L<sup>-1</sup>, e obtiveram através da técnica de perda de massa uma eficiência de proteção em cerca de 66 % nos melhores resultados. Os autores utilizaram o potenciostato para submeter suas amostras de cobre ao potencial de +0,3 V (Ag/AgCl) durante 15 minutos e compararam com os resultados obtidos através da gravimetria, onde atingiram 55% de proteção.

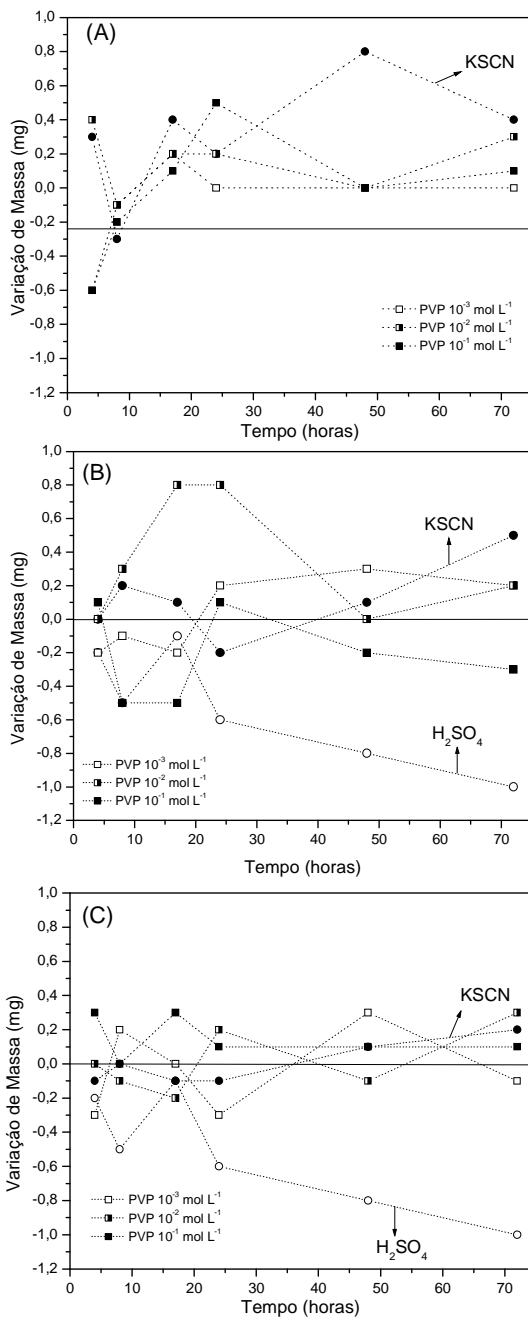
O aumento linear da eficiência de proteção em função da concentração é observado em muitos sistemas, e podem ser explicados com base em uma adsorção aditiva. Para comprovar esta relação diversos autores (Behpour *et al*, 2008; Valek & Martinez, 2006; Benabdellah *et al*, 2006) tem empregado isotermas de adsorção para melhor definir o mecanismo de cobertura do inibidor. Behpour *et al* (2008) utilizaram a isoterma de Langmuir para propor o mecanismo de adsorção dos inibidores SB<sub>1</sub> e SB<sub>2</sub> para o cobre em HCl 15 %, resultando coeficientes lineares 0,9533 e 0,9453 respectivamente e os autores atribuíram o desvio da linearidade causado pela difusão das espécies na solução em baixas concentrações.

Os resultados dos experimentos de perda de massa representados em termos da equação da Isoterma de Langmuir estão apresentados na Fig. 31. Observa-se que não há uma linearidade, que confere ao sistema um inibidor com mecanismo por adsorção. A formação de um filme protetor formado pelo metal cobre, polímero e ânion tiocianato é então sugerida.



**Figura 31.** Isotermas de Langmuir para os sistemas: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> + KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> + PVP.

Os resultados de perda de massa também foram quantificados pelos experimentos de imersão de placas de cobre em presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KSCN e PVP. Placas de dimensões 1,0 x 1,0 cm e massa de cerca de 50 mg foram imersas em solução aquosa, em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.+ KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na presença e ausência do polímero PVP-360. As massas das placas foram quantificadas em intervalos de tempo definido e estão representadas na Fig. 32.



**Figura 32.** Variação de massa de placas de cobre imersas em solução (A) água, (B)  $H_2SO_4$  0,1 mol L $^{-1}$  (C)  $H_2SO_4$  1,0 mol L $^{-1}$ .

Os resultados da Fig. 32 mostram que com exceção do sistema placa de cobre/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 e 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , onde ocorre perda de massa da ordem de 1,0 mg após tempo de imersão de 72 h, há para os demais sistemas um ganho de massa após a exposição da placa de cobre, seja em meio aquoso ou em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . É interessante notar que em meio aquoso o ganho de massa é menor para o meio contendo PVP em comparação com a solução apenas de KSCN. Isto não ocorre em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 e 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , o que destaca a importância da concentração hidrogeniônica no processo de formação do filme na superfície do cobre. Provavelmente devido à induzir a adsorção do polímero protonado a superfície do cobre.

Foram obtidas imagens ampliadas em 50 vezes através da microscopia óptica das placas de cobre imersas em água, meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . No entanto estas imagens não apresentaram nitidez adequada para contribuir nesta etapa do trabalho, por isso não estão aqui reportadas.



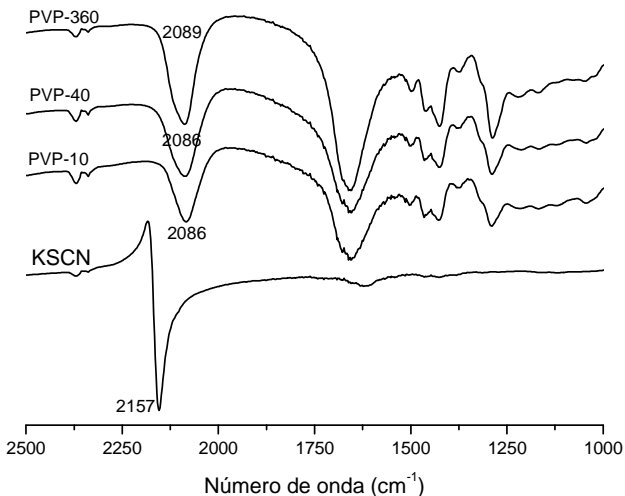
#### **4.4. Caracterização dos complexos formados na superfície do cobre**

No sentido de elucidar a natureza dos complexos gerados na superfície do cobre, experimentos de espectroscopia na região do UV-visível e infravermelho e análise termogravimétrica foram realizados e discutidos a seguir.

##### **4.4.1. Ensaios e caracterização dos filmes formados espontaneamente em placas de cobre**

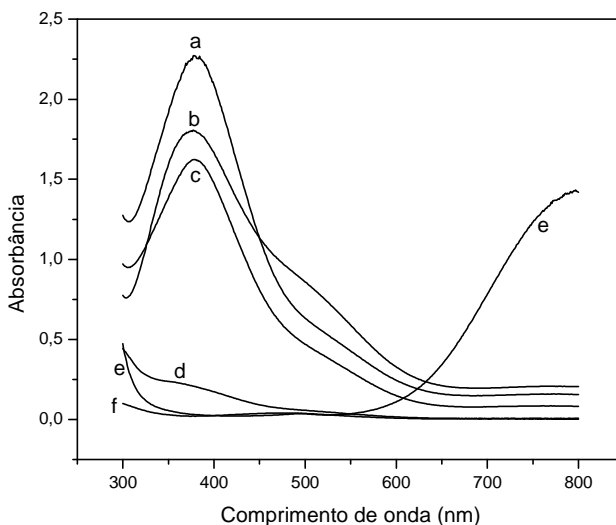
Enquanto os experimentos eletroquímicos eram realizados, observou-se que os filmes poderiam ser obtidos através da imersão, dependendo das condições experimentais. De fato, os filmes obtidos através de imersão demonstraram melhor habilidade para elevar a resistência à corrosão do cobre em meio de ácido sulfúrico. Foram então obtidos e caracterizados conforme discutido a seguir. A geração espontânea desses filmes em placas de cobre é dependente da concentração hidrogeniônica do meio, da massa molar e concentração do polímero.

Espectros vibracionais, das placas de cobre imersas em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  com PVP-10, PVP-40, PVP-360 e KSCN foram obtidos por reflectância e estão mostrados na Fig.33. A banda de absorção de estiramento C=O da polivinilpirrolidona é observada em  $1640 \text{ cm}^{-1}$  e o estiramento do grupo SCN,  $\nu\text{CN}$ , é observada em  $2090 \text{ cm}^{-1}$ , indicando a predominância do complexo formado na superfície do cobre como  $\text{Cu(II)/PVP/SCN}^-$ , com o íon tiocianato coordenado através do átomo de nitrogênio.



**Figura 33.** Espectros vibracionais na região do infravermelho para placas de cobres imersas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na presença e ausência do polímero PVP.

Na ausência de PVP a banda vibracional relativa ao filme de tiocianato de cobre,  $\text{CuSCN}$  é observada a  $2157 \text{ cm}^{-1}$ , não observada quando PVP está presente. O espectro vibracional do complexo preparado quimicamente para a relação  $\text{Cu(II)/PVP}$  (2:1) e anteriormente apresentados na Fig.15 apresenta os mesmos deslocamentos de bandas  $\nu$  (C=O) e  $\nu$  (CN) observados para os complexos gerados espontaneamente e também espectros vibracionais similares. Os resultados indicam uma prova direta de que o complexo  $\text{Cu(II)/PVP/SCN}^-$  tem papel importante no processo de recobrimento da superfície de cobre, seja gerado espontaneamente ou eletroquimicamente. Cabe ressaltar que muitas tentativas foram feitas para se obter espectros vibracionais de placas imersas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e não deram resultados. Provavelmente isto se deve ao fato de que neste meio o crescimento dos filmes não é favorecido e os íons  $\text{Cu(II)}$  migram para a solução e são responsáveis pelas altas absorbâncias observadas nos espectros eletrônicos (a), (b) e (c) da Fig. 34, que será apresentada a seguir.

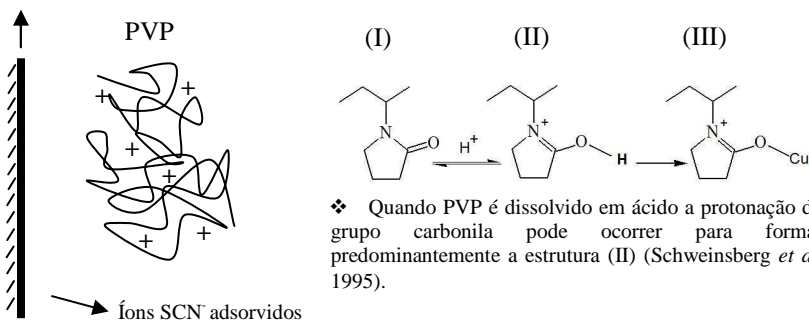


**Figura 34.** Espectro eletrônico da solução de ácido sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  PVP-360  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  : (a) após 4 dias (b) após 8 dias (c) após 2 dias de imersão das amostras, e (d) ácido sulfúrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  PVP-360  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 5 dias de imersão da amostra (e)  $\text{CuSO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + PVP-360  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + ácido sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (f) ácido sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + PVP-360  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Na Figura 34 estão apresentados os espectros eletrônicos de várias soluções para o sistema contendo PVP-360, ácido sulfúrico e tiocianato de potássio. Os espectros (a), (b) e (c) foram obtidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempos de imersão de 4, 8 e 2 dias, respectivamente. O espectro (d) na Fig.34 corresponde a uma concentração de ácido sulfúrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  após um tempo de imersão de 5 dias. A absorção da solução após 8 dias (espectro (b)) é menor que o obtido em 4 dias de imersão (espectro (a)) pelo fato de reduzirmos, neste caso, a área superficial da placa de cobre em 40% para prevenir a observação de uma intensa absorção que poderia situar-se fora do limite de detecção. Uma banda de absorção intensa é observada em 370 nm, corresponde ao complexo  $\text{Cu(II)/PVP/SCN}^-$  após o cobre ter sido oxidado. Os resultados dos espectros (a), (b) e (c) mostram que o complexo formado na superfície deve migrar para a solução, visto a intensa absorção em 370 nm. Em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  o espectro eletrônico mostra uma significativa redução na absorvância da solução (espectro (d)), comparados com os obtidos em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Como consequência um alto grau de recobrimento da superfície do

metal relacionado com a formação do complexo Cu(II)/PVP/SCN<sup>-</sup> ocorre. O processo de oxidação da superfície, e conseqüente dissolução do metal devem ser mais rápido em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>, o qual deve influenciar a cinética de crescimento do filme na superfície, inibindo um processo contínuo de oxidação e migração de Cu(II) para a solução, o que é predominante em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Além disso, na maior concentração hidrogeniônica (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>) aqui estudada, o polímero PVP deve estar protonado em maior grau e/ou apresentando-se numa conformação distinta da que ocorre em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, possibilitando uma melhor interação com a superfície do cobre previamente adsorvida pelos íons tiocianato conforme ilustrado abaixo (Fig. 35). Este comportamento leva a uma maior eficiência na proteção da superfície de cobre pela formação do complexo. Essas observações são condizentes com os resultados das técnicas aqui apresentadas, como FTIR, UV e voltametria cíclica onde o polímero em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> apresentou melhor desempenho no sentido de diminuir a oxidação do cobre e possibilitar a formação de um complexo mais aderido e homogêneo na superfície metálica.

superfície do cobre

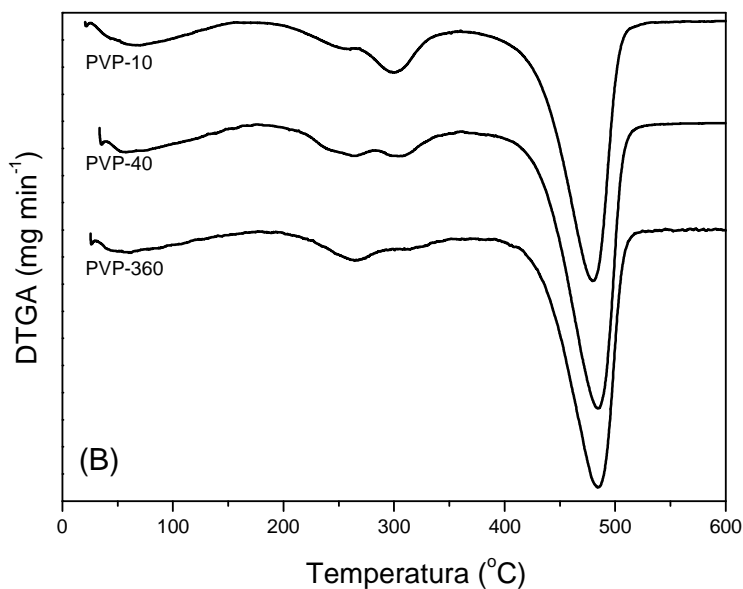
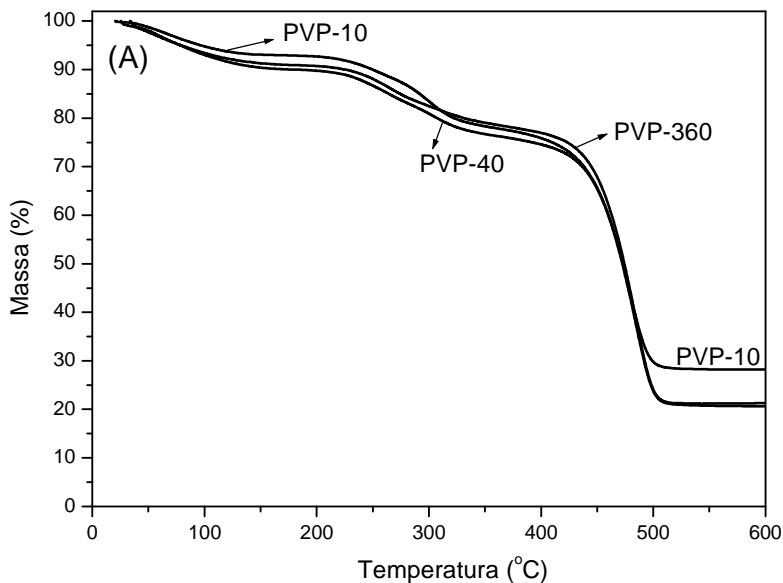


**Figura 35.** Esquema ilustrativo para a interface metálica/ânion/polímero PVP em meio ácido.

Os espectros eletrônicos (e) e (f) na Fig.34 correspondem aos sistemas sem Cu(II) ou íons tiocianato, e não mostram a banda intensa em 370 nm

A concentração de íons Cu(II) foram determinadas por absorção atômica para as soluções (a) e (c) e são  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  respectivamente, o que permite estimar a absorvidade molar da banda em 370 nm como  $1,2 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , consistente com um processo de transferência de carga  $\text{SCN}^- (\pi) \rightarrow \text{Cu(II)}$ , comumente observada em complexos com tiocianato como ligante, usualmente na faixa de 350-480 nm (Lever, 1984). O ombro observado nos espectros (a), (b) e (c) devem-se a presença de transições internas d-d do íon Cu(II) e são pouco intensas. Os espectros eletrônicos para as soluções contendo PVP-10 e PVP-40 apresentam o mesmo comportamento que o descrito para o PVP-360 e não estão apresentados.

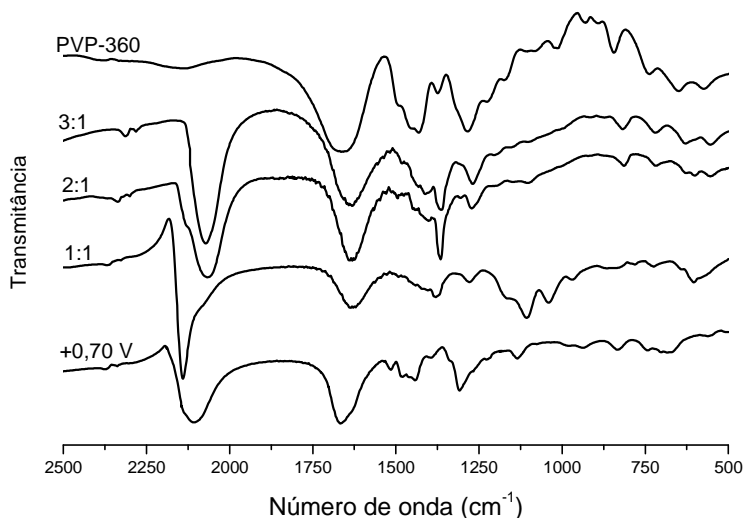
Na Figura 36 estão mostradas as curvas de termogravimetria para os filmes gerados espontaneamente sobre as placas de cobre. Os resíduos obtidos foram de 28 % (PVP-10) e da ordem de 22 % (PVP-40 e PVP-360). Nos resultados discutidos para os complexos preparados pela reação do íon Cu(II), PVP e tiocianato, Fig. 19 e listados na Tabela 4, observam-se resíduos com maior porcentagem, da ordem de 30 a 40 % . Tal fato provavelmente deva-se ao fato de que os complexos obtidos por mistura física nas proporções 2:1 e 3:1 carrearem parte do reagente inorgânico na precipitação e possa não ter sido adequadamente separado apenas pela lavagem do sólido.



**Figura 36.** (A) Curvas termogravimétricas e (B) primeira derivada dos filmes formados na superfície de placas de cobre imersas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) contendo  $\text{KSCN}$  ( $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) e polímero PVP ( $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) nas massas molares 10.000, 40.000 e 360.000.

#### 4.4.2. Ensaios e caracterização dos filmes gerados eletroquimicamente na superfície do eletrodo de cobre

A Fig.36 apresenta o espectro na região do infravermelho para o composto Cu(II)/PVP/SCN<sup>-</sup> obtido eletroquimicamente (PVP-360) que apresentou o mesmo padrão dos espectros da Fig. 15 (página 44), tendo bandas de absorção em 1650 e 2090 cm<sup>-1</sup> correspondentes a  $\nu$  (CO) e  $\nu$  (CN) respectivamente, próximas as observadas para os complexos produzidos através da mistura física. Isto sugere que os cátions metálicos gerados eletroquimicamente coordenam-se ao oxigênio da unidade monomérica da polivinilpirrolidona e ao íon tiocianato via nitrogênio no complexo Cu(II)/PVP/SCN<sup>-</sup> gerado eletroquimicamente a +0,70 V. Estas observações estão consistentes com a cor dos compostos (verde escuro), característica de complexos de Cu(II), íons d<sup>9</sup>, enquanto que complexos de Cu(I), íon d<sup>10</sup>, não devem apresentar coloração devido a não exibirem transição interna d – d.



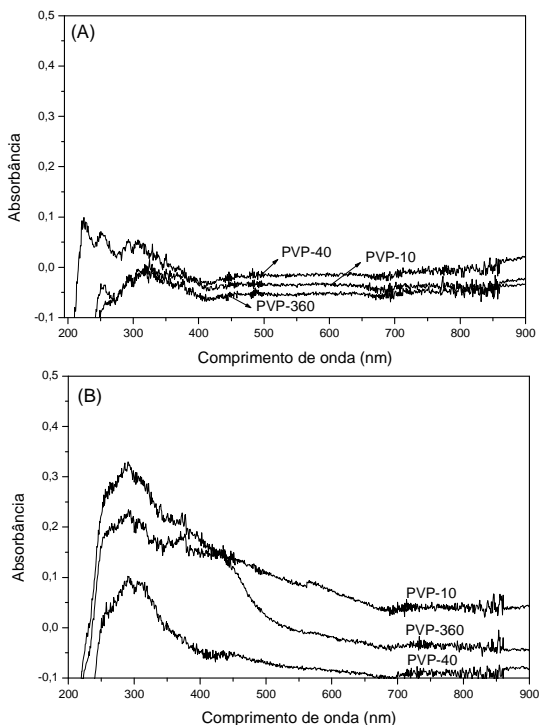
**Figura 37.** Espectros vibracionais para o polímero PVP-360, complexos mistos Cu(II)/PVP/SCN<sup>-</sup> e complexo gerado eletroquimicamente a +0,7 V.

Em relação à composição global do filme polimérico inibidor produzido, não se acredita em uma composição de simples componentes, no entanto sugere-se que os filmes contêm o complexo polimérico Cu(II)/PVP/SCN<sup>-</sup> como constituinte principal na superfície

do eletrodo a +0,70 V. Apesar do máximo grau de complexação observado nos resultados de infravermelho ser de 2:1 (PVP/Cu(II)) (Fig. 15), isto necessariamente não significa que o sítio de coordenação do cobre envolva dois átomos de oxigênio da cadeia polimérica e o íon Cu(II), de acordo com o discutido por Wohrle (2004). Deste modo sugerimos a composição Cu(II)(PVP)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> para os complexos gerados química e eletroquimicamente, com o sítio de coordenação do cobre provavelmente quadrado planar ou octaédrica distorcida.

No espectro eletrônico de um complexo de metal de transição, as bandas d-d se originam das transições eletrônicas localizadas essencialmente no íon metálico (Jones, 2002). O cobre pode exibir diferentes propriedades químicas e espectroscópicas, devido aos diferentes ambientes de ligação e números de coordenação.

A Fig. 38 apresenta o espectro eletrônico dos polímeros nas diferentes massas molares e dos respectivos complexos PVP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gerados eletroquimicamente a 0,70 V.

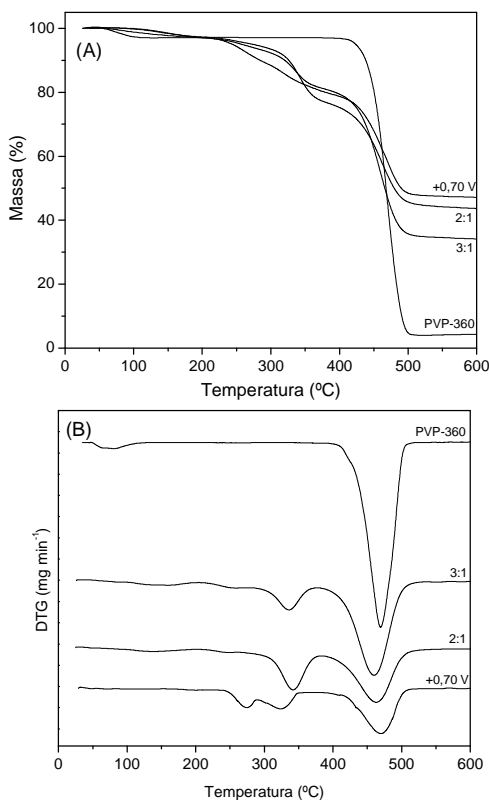


**Figura 38.** Espectros eletrônicos (a) polímeros puros (b) complexos gerados eletroquimicamente a 0,70 V.



A comparação dos espectros eletrônicos da Figura 38 (a) e (b) mostra que apesar da pouca intensidade de absorção, há indicativos de bandas de absorção na região de 300 nm e entre 400 e 500 nm. Como a intensidade é muito baixa, fica prejudicada qualquer análise sobre a atribuição dessas bandas de absorção.

A curva de termogravimetria do produto formado eletroquimicamente a +0,70 V também foi comparada com as obtidas para os complexos formados por mistura física de soluções de Cu(II), PVP e tiocianato e já foram previamente discutidas. Na Fig. 39 pode-se observar a boa concordância entre as curvas do composto gerado a +0,70 V e a curva para o complexo preparado para a relação Cu(II)/PVP (2:1).



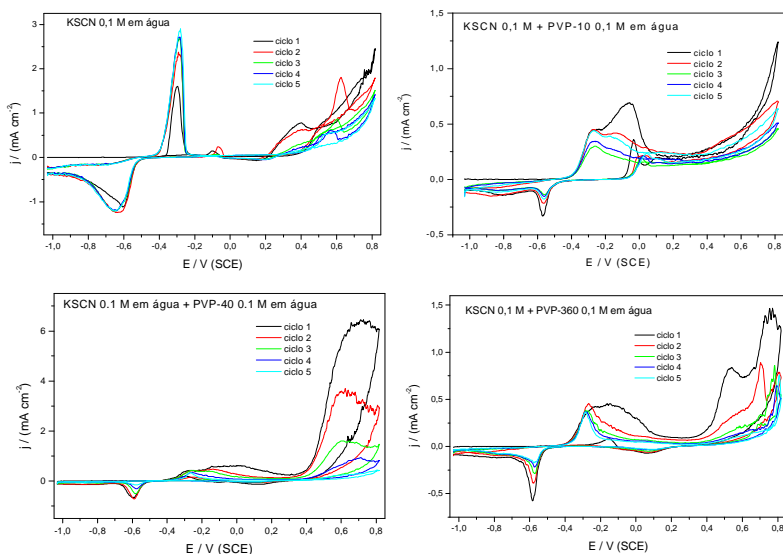
**Figura 39.** (A) Curvas termogravimétricas e (B) primeira derivada dos complexos PVP-360/Cu/SCN<sup>-</sup> obtidos na forma de precipitado e eletroquimicamente.

## 4.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

### 4.5.1. Recobrimento do eletrodo com ciclos voltamétricos

Inúmeros estudos têm sido apresentados sobre inibidores para cobre em meio de ácido sulfúrico, e a EIS apresenta-se como uma poderosa ferramenta nos estudos sobre inibidores. (Khaled, 2008; Quartarone *et al*, 2008; Tang *et al*, 2009; Ma *et al*, 2003). Informações sobre cinética na superfície do eletrodo e sobre mecanismos podem ser obtidas a partir de diagramas de impedância.

Para avaliar o efeito inibidor do filme polimérico em estudo utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), o eletrodo de cobre foi previamente revestido através da realização de cinco ciclos voltamétricos entre os potenciais -1,05 a +0,80 V (Fig. 40), em KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> + PVP 0,1 mol L<sup>-1</sup> (10.000, 40.000 e 360.000 g.mol<sup>-1</sup>). Este procedimento tem o intuito de possibilitar o crescimento do filme na superfície do eletrodo de cobre.

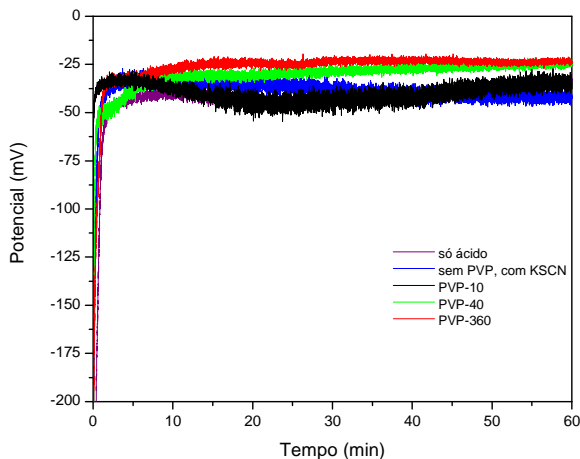


**Figura 40.** Voltametria cíclica em água para recobrimento do eletrodo que precede o experimento de impedância eletroquímica.

Completados os cinco ciclos voltamétricos, o eletrodo foi lavado abundantemente com água destilada, seco com jato de ar e imerso na cela eletroquímica contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Após o eletrodo estar recém polido ou revestido foi então submetido ao potencial de  $-1,20 \text{ V}$  durante 6 minutos, permanecendo em Potencial de Circuito Aberto (PCA) durante 1 hora, exibido na Fig. 41. Na seqüência realizou-se a EIS, sendo a variação sinusoidal aplicada em relação ao potencial de circuito aberto de  $10 \text{ mV}$  na faixa de freqüências que compreende o intervalo de  $100 \text{ kHz}$  a  $25 \text{ mHz}$ .

Os valores de potencial de circuito aberto lido para o sistema sem qualquer tipo de inibição e os sistemas recobertos com voltametria cíclica praticamente não sofreram alteração, prévia indicação de que os ciclos voltamétricos podem não ser a melhor opção de formação da camada polimérica inibidora.



**Figura 41.** Potencial de circuito aberto para eletrodo sem revestimento (só ácido), e com revestimento com  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença e ausência do PVP  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os valores de Eficiência de Inibição exibidos nas Tabelas de resultados demonstradas nesta parte do trabalho, foram calculados através da Equação 9 que considera a Resistência à transferência de carga obtida com o inibidor ( $R_{tc}$ ) e sem o inibidor ( $R_{tc}'$ ).

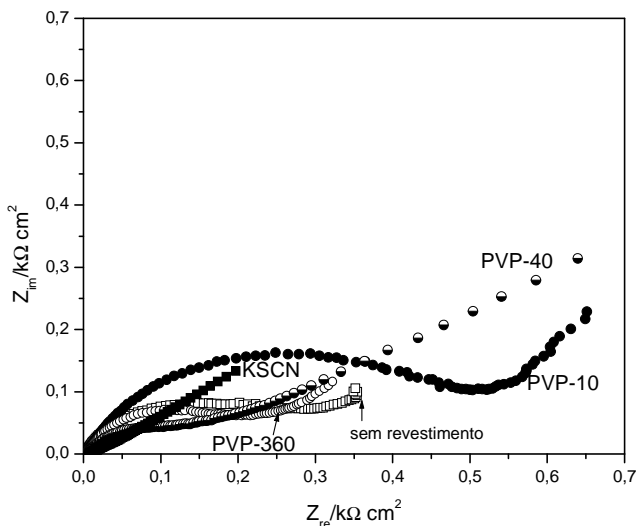
$$EI (\%) = [(R_{tc} - R_{tc}') / R_{tc}] \times 100 \quad \text{Equação (9)}$$

Para o cálculo do grau de cobertura ( $\Theta$ ), utilizou-se a Equação (10)

$$\Theta (\%) = [(C_{DL \text{ sem inibidor}} - C_{DL \text{ com inibidor}}) / C_{DL \text{ sem inibidor}}] \times 100$$

Equação (10)

Sendo que a frequência correspondente ao topo do semicírculo,  $\omega$  ( $\theta = \text{MAX}$ ), foi utilizada para calcular a capacitância da dupla camada ( $C_{DL}$ ), de acordo com a Eq. (6) exibida na introdução da tese.



**Figura 42.** Representações de Nyquist pra os resultados de EIS – eletrodo recoberto através de voltametria cíclica.

Na representação de Nyquist mostrada na Fig. 42, é possível relacionar o aumento do diâmetro da semi-circunferência à maior resistência à oxidação promovida pelo sistema em questão. Em uma rápida análise visual do gráfico percebe-se que o recobrimento através de ciclos voltamétricos na maioria dos casos apresentados (Fig. 42) não foi eficaz, devido ao fato de não se observar nenhum arco semi-círculo, como por exemplo, em meio de KSCN, onde o comportamento da curva assemelha-se a uma reta, conferindo até uma menor resistência que no caso do ácido sem qualquer inibidor. Considerando-se que o semicírculo tem raio  $0,5 R_p$ , quanto menor for o seu raio, menos resistente a

corrosão é o sistema em avaliação. Somente no caso do filme contendo PVP-10 é que foi observado algum efeito sobre a resistência à corrosão.

A varredura de potencial promovida pela técnica de voltametria cíclica provavelmente formou um filme descontínuo e poroso na superfície do eletrodo, já que promove a oxidação e posterior redução das espécies. Isso é justificado pelos baixos valores de grau de coberturas ( $\Theta$ ) encontrados através de valores de capacitância da dupla camada, fornecidos pela técnica de EIS (Tab.9).

**Tabela 9.** Resultados de EIS para eletrodo previamente revestido por voltametria cíclica:

	$E_{\text{corr}}$	$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{\text{tc}} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{\text{DL}} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$\Theta$ (%)	EI (%)
sem revestimento	-31	3,2626	256,8	123,9	***	***
KSCN 0,1 M	-33	8,9417	15,2	146,5	0,0	0,0
PVP-10 0,1 M	-23	5,0332	484,8	82,06	33,8	47,0
PVP-40 0,1 M	-27	6,90	145,8	152,7	0,0	0,0
PVP-360 0,1 M	-24	4,7231	200,7	99,90	19,4	0,0

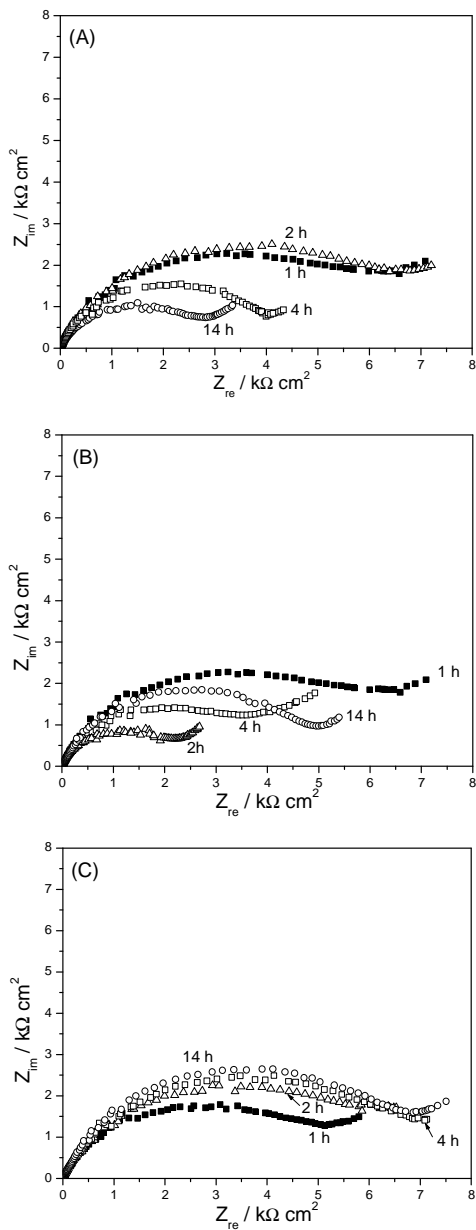
Os gráficos de Nyquist correlacionados com os dados da Tabela 9 evidenciaram que somente os resultados do polímero em menor massa molar demonstraram uma pequena eficiência de inibição, 47 %, confirmando que o método de revestimento do eletrodo através de ciclos voltamétricos é pouco indicado para nosso trabalho.

#### 4.5.2. Recobrimento do eletrodo espontaneamente

Nesta etapa o eletrodo foi recoberto através do crescimento espontâneo do filme durante 1, 2, 4 ou 14 horas imerso em solução contendo água + KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + PVP  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Após o eletrodo foi lavado com água destilada e imerso em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para realização dos experimentos de EIS, conforme descrito na Parte 4.3.3.1.

Na figura 43 (A) estão representados os resultados de EIS, para um eletrodo recoberto espontaneamente, em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para o polímero PVP-10. Observa-se que apenas 1 h de tempo de recobrimento já é suficiente para resultar numa eficiência de inibição da ordem de 96 %. Tempos maiores diminuem o arco do semi-circulo, mas não afetam significativamente a eficiência do PVP-10. Para o PVP-40 (Fig 43 (B)) resultados similares são obtidos, com exceção para o tempo de recobrimento de 2 h, que resultou em eficiência de apenas 75,8 %. Acreditamos que possa ter havido algum problema de ordem experimental para resultar neste valor obtido. Já para o polímero PVP-360 há uma correlação boa entre o tempo de recobrimento e os arcos de semi-círculos e que resultam em bons valores de eficiência na inibição para todos os tempos de recobrimento. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

É importante destacar que com exceção do resultado para o PVP-40 em tempo de recobrimento de 2 horas, todos os valores de eficiência de inibição atingidos são muito bons e denotam a potencialidade do sistema estudado na prevenção de corrosão em cobre metálico.



**Figura 43.** Representação de Nyquist para eletrodo recoberto espontaneamente (A) PVP-10 (B) PVP-40 (C) PVP-360.  $[H_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nos tempos indicados.

**Tabela 10.** Resultados de EIS para eletrodo previamente revestido por crescimento espontâneo em água – (EIS: todos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>).

<b>PVP-10</b>	<b>E<sub>corr</sub> / mV</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>tc</sub> / kΩ cm<sup>2</sup></b>	<b>C<sub>DL</sub> / μF cm<sup>-2</sup></b>	<b>Θ (%)</b>	<b>EI (%)</b>
1 hora	-73	1,549	7,057	25,25	79,6	96,4
2 horas	-74	1,243	7,103	39,88	67,8	96,4
4 horas	-62	0,867	4,082	43,66	64,8	93,7
14 horas	-49	0,801	3,081	28,92	76,7	91,7

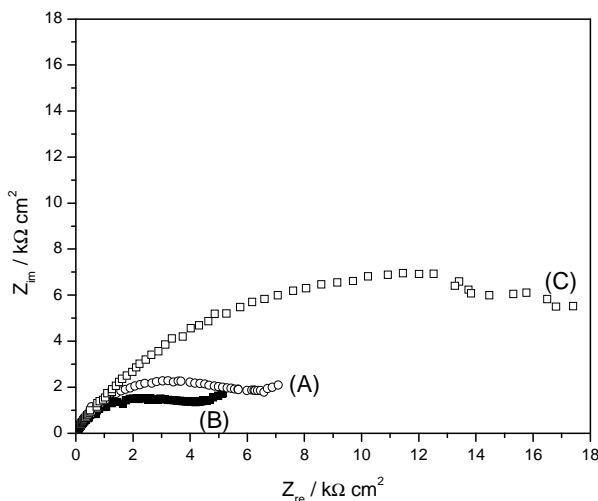
<b>PVP-40</b>	<b>E<sub>corr</sub> / mV</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>tc</sub> / kΩ cm<sup>2</sup></b>	<b>C<sub>DL</sub> / μF cm<sup>-2</sup></b>	<b>Θ (%)</b>	<b>EI (%)</b>
1 hora	-82	1,386	6,180	45,83	63,0	95,9
2 horas	-49	0,989	2,387	42,13	65,9	75,8
4 horas	-62	0,339	3,920	40,59	67,2	93,4
14 horas	-80	0,521	5,013	31,74	74,4	94,9

<b>PVP-360</b>	<b>E<sub>corr</sub> / mV</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>tc</sub> / kΩ cm<sup>2</sup></b>	<b>C<sub>DL</sub> / μF cm<sup>-2</sup></b>	<b>Θ (%)</b>	<b>EI (%)</b>
1 hora	-79	2,954	4,980	40,26	67,5	94,8
2 horas	-98	1,127	6,527	43,40	65,0	96,1
4 horas	-96	1,415	7,140	39,67	68,0	96,4
14 horas	-78	1,325	7,208	27,81	77,6	96,4

De grande importância são as observações relacionadas com a C<sub>DL</sub> e R<sub>CT</sub>. Os resultados indicam claramente que o revestimento polimérico diminui a capacitância de dupla camada e aumenta a resistência de transferência de carga, como consequência um maior diâmetro do semicírculo é observado nas parcelas de Nyquist. A diminuição da C<sub>DL</sub> pode ser interpretada como devido à deposição do complexo Cu (II)/PVP/SCN<sup>-</sup> na superfície do eletrodo. A camada dupla formada no eletrodo - interface solução é considerada como um capacitor elétrico, cuja capacitância diminui devido ao deslocamento das moléculas de água e outros íons, inicialmente adsorvido sobre o eletrodo pelas moléculas do inibidor, formando uma película protetora.



Na Figura 44 estão mostrados os resultados de EIS para o sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (ou  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{PVP-10}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com tempo de recobrimento de 1 hora. A comparação interessante é no sentido de avaliar que o crescimento do filme sendo efetivado já num meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  tornou o filme muito mais resistente a uma posterior oxidação quando comparado ao obtido em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou mesmo em meio aquoso. O resultado de quase 99 % de eficiência obtida para o filme crescido durante uma hora em solução contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{PVP-10}$  demonstra que apesar de a solução ácida ser mais agressiva, a maior disponibilidade de cobre na forma oxidada favorece a formação do complexo inibidor, garantindo uma camada protetora de alta eficiência.



**Figura 44.** Representações de Nyquist para um eletrodo recoberto espontaneamente com  $t=1$  hora em (A) água (B)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e (C)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Em todos os sistemas:  $\text{PVP-10}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

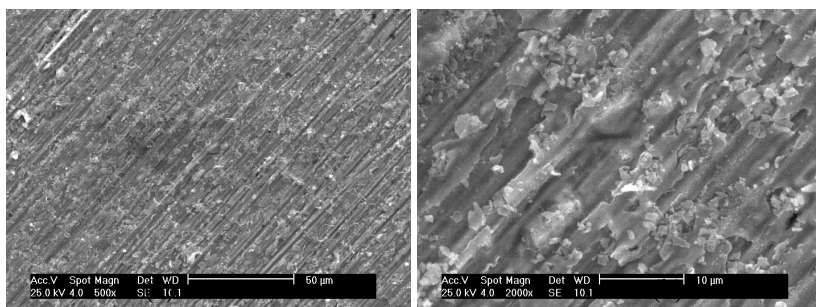
Na Tabela 11 estão resumidos os resultados obtidos para revestimentos em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  para o polímero  $\text{PVP-10}$ . O comportamento observado é verificado também para o  $\text{PVP-40}$  e  $\text{PVP-360}$  no sentido de que embora pequeno, há um aumento da eficiência na inibição quando a concentração de ácido sulfúrico é aumentada. Este comportamento é concordante com o observado nos espectros eletrônicos e vibracionais para os filmes gerados espontaneamente.

**Tabela 11.** Resultados de EIS para eletrodo previamente revestido por crescimento espontâneo em meio ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 1 mol L<sup>-1</sup>

<b>PVP-10 / mol L<sup>-1</sup></b>	<b>E<sub>corr</sub> / mV</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>tc</sub> / kΩ cm<sup>2</sup></b>	<b>C<sub>DL</sub> / μF cm<sup>-2</sup></b>	<b>Θ (%)</b>	<b>EI (%)</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1	-82	0,934	4,352	51,19	58,7	94,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 <sup>1</sup>	-245	0,488	23,26	68,41	44,8	98,9

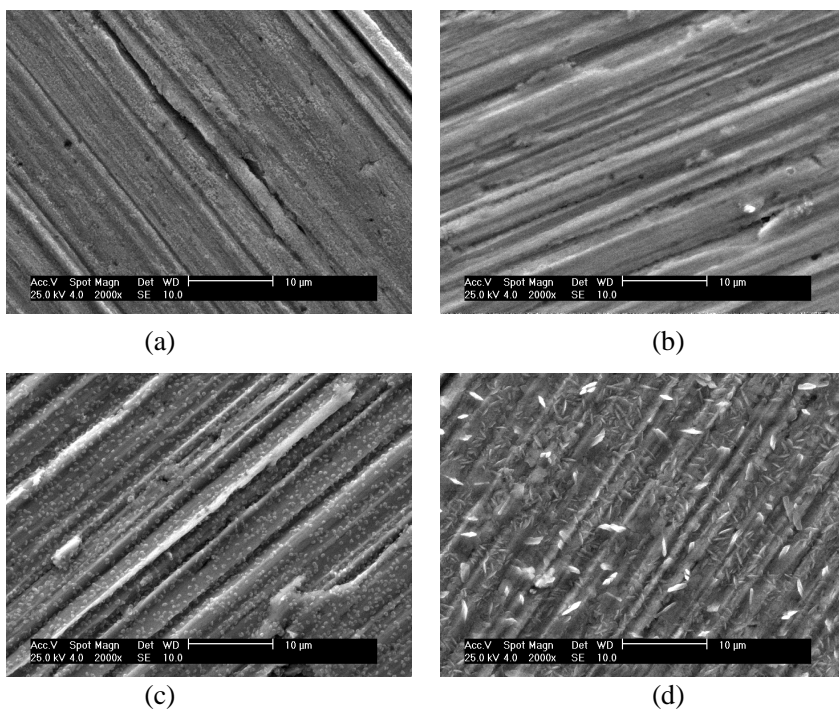
#### 4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Fig. 45 mostra a micrografia eletrônica ampliada em (a) 500x e (b) 2.000x de um eletrodo de cobre submetido a cinco ciclos voltamétricos obtidos em solução aquosa de KSCN e PVP-10 ambos 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para velocidade de variação do potencial ( $v$ ) de 10 mV.s<sup>-1</sup>. A superfície apresenta-se de forma muito heterogênea e rugosa, o que facilitaria o processo de corrosão localizado estando de acordo com o baixo índice de eficiência encontrado nas análises de EIS, que atingiu um máximo de 47% para o polímero de menor massa molar, indicando que o preparo da superfície através de ciclos voltamétricos não seria recomendável.



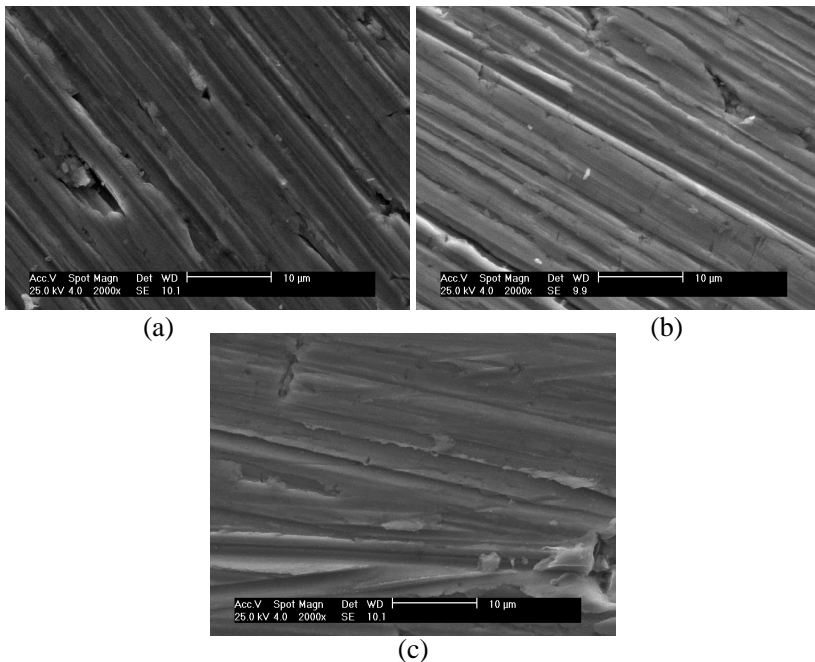
**Figura 45.** Micrografia eletrônica de um eletrodo de cobre submetido a cinco ciclos voltamétricos obtidos em solução de aquosa de KSCN e PVP ambos 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para velocidade de variação do potencial ( $v$ ) de 10 mV.s<sup>-1</sup>.

Para os eletrodos submetidos à imersão antes dos experimentos de EIS, micrografias eletrônicas foram obtidas e estão mostradas na Fig. 46. Para as micrografias obtidas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup> observam-se superfícies mais homogêneas, ao passo que para os sistemas com tiocianato, principalmente em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup> uma granulação significativa foi observada (Fig 46 (d)).



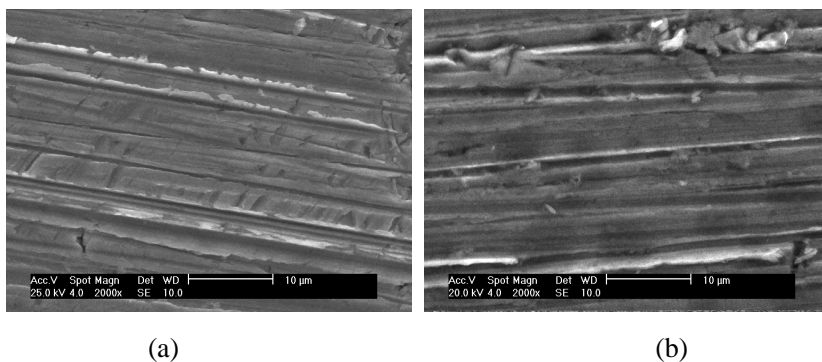
**Figura 46.** Micrografias eletrônicas do eletrodo de cobre submetido a imersão durante 2 horas em (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (c)  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (d)  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os eletrodos de cobre recobertos de forma espontânea em meio contendo PVP e tiocianato, apresentaram uma boa eficiência de inibição. Os resultados de EIS indicaram eficiência da ordem de 96 % e as imagens de MEV apresentadas na Figura 47 destacam a característica de superfícies mais lisas e homogêneas do que as obtidas pela aplicação de ciclos voltamétricos no eletrodo de cobre.



**Figura 47.** Micrografias eletrônicas do eletrodo de cobre submetido a imersão em (a) PVP-10 (b) PVP-40 e (c) PVP-360, todos na concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 2 horas de imersão.

Tendo em vista que os dados de EIS indicaram excelentes resultados para o crescimento do filme em meio ácido, e que na prática essa seria uma boa maneira de utilização do polímero, já que não teríamos uma etapa anterior de preparo para inibição da superfície, foram registradas também as imagens (Fig. 48) da superfície do eletrodo de cobre obtidas pela geração do composto inibidor no meio ácido.



**Figura 48.** Micrografias eletrônicas do eletrodo de cobre submetido a imersão durante 2 horas em (a) PVP-10  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e (b) PVP-10  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Novamente se observam superfícies mais lisas e homogêneas, principalmente se comparadas às obtidas com ciclos voltamétricos e também na ausência do polímero.

## 5. CONCLUSÕES

Os espectros na região do infravermelho obtidos para os complexos PVP/Cu(II) sugerem 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 e que a temperatura de máxima degradação térmica é dependente da quantidade de íons Cu(II). Um aumento no valor da  $T_g$  do PVP quando comparado ao valor do polímero puro foi observado para o complexo com ânion cloreto, enquanto para os complexos com os ânions tiocianato e sulfato praticamente não se observaram mudanças na  $T_g$ .

As curvas de voltametria cíclica e polarização potenciodinâmica mostraram que há um retardamento no processo de dissolução anódica do eletrodo de cobre em meio de PVP e tiocianato e que este comportamento é dependente da concentração e da massa molecular do polímero. A formação de complexos mistos Cu/PVP/SCN<sup>-</sup>, em duas etapas, a primeira envolvendo Cu(I) e a posterior de Cu(II) é proposta como majoritárias no processo eletroquímico em eletrodo de cobre.

Os filmes gerados espontaneamente sobre superfície de cobre em meio de PVP, tiocianato e ácido sulfúrico evidenciam a participação dos complexos Cu/PVP/SCN<sup>-</sup> no processo e estão em concordância com os resultados eletroquímicos, principalmente no que se refere a coordenação do polímero polivinilpirrolidona ao íon metálico, bem como a participação do íon tiocianato no processo de formação do filme passivante.

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.

As curvas de polarização potenciodinâmica demonstraram uma região de passivação entre os potenciais -0,2 V e +0,3 V promovida com a adição do polímero PVP e o tiocianato, além da diminuição nos valores de corrente crítica. O deslocamento no valor de  $E_{corr}$  para

potenciais mais negativos com a adição do PVP e  $\text{SCN}^-$  também foi evidenciado. Os potenciais de transpassivação mostraram-se dependentes da massa molar e da concentração do polímero.

A técnica de EIS demonstrou que os filmes produzidos de forma espontânea em meio aquoso ou em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  promoveram excelentes eficiências de inibição na superfície do eletrodo de cobre. Valores de eficiência de inibição de até 99 % foram obtidos. As análises de superfície do eletrodo de cobre realizadas através da técnica de MEV ressaltaram que a formação de filmes mais lisos e homogêneos está diretamente ligada aos altos valores de eficiência de inibição resultante dos experimentos de EIS.



**6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABDELRAZEK, E.M.; ELASHMAWI, I.S.; LABEEB, S.. Chitosan filler effects on the experimental characterization, spectroscopic investigation and thermal studies of PVA/PVP blend films. **Physica B**, 2010. v. 405, p. 2021–2027.

AHMED, N.; AHMED, B.. Intrinsic viscosity, Huggins constant and unperturbed chain dimension of poly vinyl pyrrolidone. **Journal. Chemical Society of Pakistan**, 1990. n. 12 (3), p. 246-249.

ALTUNBAS, E.; SOLMAZ, R.; KARDAS, G.. Corrosion behaviour of polyrhodanine coated copper electrode in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. **Materials Chemistry and Physics**, 2010. v. 121, p. 354–358.

AMIN, M.A.; EI-REHIM, S.A.; EL-SHERBINI, E.E.F.; HAZZAZI, O.A.; ABBAS, M.N.. Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions. Part I: Weight loss, polarization, impedance EFM and EDX studies. **Corrosion Science**, 2009. v. 51, p. 658–667.

AMORIM, A. M.; FRANZOI, A.C.; NUNES OLIVEIRA, P.; NUNES PIRES, A.T.; SPINELLI, A.; BERTOLINO, J.R.. Poly(vinylpyrrolidone)-Based Films Grown on Copper Surfaces. **Journal of polymer science. Part B. Polymer physics**, 2009. v. 47, n. 22, p. 2206-2214.

ANTONIJEVIC, M.M.; PETROVIC, M.B.. Copper Corrosion Inhibitors. A review. **International. Journal of Electrochemical Science**, 2008. v. 3, p.1-28.

ARTHANAREESWARAN, G.; THANIKAIVELAN, P.; ABDOUL RAGUIE, J.M.; RAAJENTHIREN, J.M.; MOHAN, D.A.. Metal ion separation and protein removal from aqueous solutions using modified cellulose acetate membranes: Role of polymeric additives. **Separation and Purification Technology**, 2007. v. 55, p. 8-15.

BAILEY, S.L.; KOZAK, T.W.; MICHELSE, W.N.; MILLS,. Infrared spectra of complexes of thiocyanate and related ions. **Coordination Chemistry Reviews**, 1971. v. 6, p. 407-445.

BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S.M.; SALAVATI-NIASARI, M.; EBRAHIMI, B.. Evaluating two new synthesized S – N Schiff bases on the corrosion of copper in 15 % hydrochloric acid. **Materials Chemistry and Physics**, 2008. v. 107, p. 153-157.

BELFIORE, L.A.; GRAHAM, H. G. R.; UEDA, E.. Ligand field stabilization in nickel complexes that exhibit extraordinary glass transition temperature enhancement. **Macromolecules**, 1992. v. 25, p.2935-2939.

BENABDELLAH, M.; BENKADDOUR, M.; HAMMOUTI, B.; BENDAHHOU, M.; AOUNITI, A.. Inhibition of steel corrosion in 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> by artemisia oil. **Applied Surface Science**, 2006. v. 252, p. 6212-6217.

BERTOLINO, J.R.; TEMPERINI, M.L.A.; SALA, O.. SERS effect of hexamethylene adsorbed on a silver electrode. **Journal of Molecular Structure**, 1988. v. 178, p. 113.

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**, 2003. v.80, p. 567–574.

BROLO, A.G.; TEMPERINI, M.L.A.; AGOSTINHO, S.M.L.. Effect of hexamethylenetetramine as a corrosion inhibitor for copper in bromide medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 1992. v. 335(1-2), p. 83-92.

BROWN, B.W.; LINGAFELTER, E.C.. Crystal structure of trans-bis(ethylenediamine)-bis(isothiocyanato)nickel(II). **Acta Crystallographica**, 1963. v. 16, p. 753-758.

CARDOSO S.P.; REIS F.A.; MASSAPUST F.C.; COSTA J. F.; TEBALDI L.S.; ARAÚJO L.F.L.; SILVA M.V.A.; OLIVEIRA T.S.. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química Nova**, 2005. v 28, nº 5, p. 756-760.

CHALAPATHI, V.V.; RAMIAH, K.V.. Normal Vibrations of N, N-Dimethylpropionamide. **Current Science**, 1968. v. 37, n.16, p. 453-454.

CHATTERJEE, A.; FARAHANI, B. V.; RAJABLL, F. H.; CHATTERJEE, N.. Study of phenolic copolymer-acrylic copolymer-non-ionic polymer-transition-metal ion interaction and formation of multicomponent complexes. **Polymer**, 1992. v. 33, p. 2868-2871.

DA COSTA, S. L. F. A.; AGOSTINHO, S. M. L.; CHAGAS, H. C.; RUBIM, J. C.. Study of the inhibiting action of benzotriazole on copper corrosion in deaerated sulfuric acid containing ferric ions by the rotating disc electrode, fluorescence, and Raman spectroscopies. **Corrosion**, 1987. v. 43, p. 149.

DA COSTA, S.L.F.A.; AGOSTINHO, S.M.L.; RUBIM, J.C.. Spectroelectrochemical study of passive films formed on brass electrodes in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solutions containing benzotriazole (BTAH). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 1990. v. 295(1-2), p. 203-214.

DIAZ, E.; VALENCIANO, R.B.; KATIME, I.A.. Study of Complexes of Poly(vinyl pyrrolidone) with Copper and Cobalt on Solid State, **Journal of Applied Polymer Science**, 2004. v. 93, p. 1512–1518.

DURÁN, N.; AZEVEDO, M.M.M.. O que é nanobiotecnologia? Atualidades e perspectivas. Instituto de Química, Laboratório de Química Biológica, UNICAMP, Campinas, 2003.

DURAN, B.; TURHAN M.C.; BEREKET, G.; SARAÇ, A.S.. Electropolymerization, characterization and corrosion performance of poly(*N*-ethylaniline) on copper. **Electrochimica Acta**, 2009. n. 55 (1), p. 104-112.

DONG, J.; FREDERICKS, P.M.; GEORGE, G.A.. Studies of the structure and thermal degradation of poly(vinyl chloride)-poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) blends by using Raman and FTIR emission spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, 1997. n. 58, p. 159-169.

FALLAVENA, T.; ANTONOW, M.; GONÇALVES, R.S.. Caffeine as non-toxic inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate. **Applied Surface Science**, 2006. v. 253, p. 566-571.

FANG, J.; XU, K.; ZHU, L.; ZHOU, Z.; TANG, H.. A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure. **Corrosion Science**, 2007. v. 49, p. 4232-4242.

FIGUEROA, M.G.; SALVAREZZA, R.C.; ARVIA, A.J.. Electrochemical-behavior of copper in potassium thiocyanate .1. dissolution, passivation and pitting processes. **Electrochimica Acta**, 1986. v. 31 (6), p. 671-680.  
FONTANA, M.G.; GREENE, N.D.. **Corrosion Engineering**. Editora MC Graw Hill. 2ª ed. Singapura. 1978.

FRANZOI, A.C.. **Propriedades térmicas, espectroscópicas e eletroquímicas: complexos de poli(vinilpirrolidona)/tiocianato de Cu(II) e blendas poli(vinilpirrolidona)/poli(4-vinilpiridina) - 2007.** Dissertação de Mestrado. CFM - UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FREIRE, K.R.R.. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão de armaduras de concreto.** 2005. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná.

GANESHA, A., ARTHOBA NAIK, Y., VIJAY KUMAR, S., VENKATESHA, T.V., SHERIGARA, B.S.. An electroactive copolymer as corrosion inhibitor for steel in sulphuric acid medium. **Applied Surface Science**, 2008. v. 252, Issue 17, p. 5569-5573.

GAO, H.; LI, Q.; DAI, Y.; LUO, F.; ZHANG, H.X.. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, 2010. v. 52, p. 1603-1609.

GENTIL, V. **Corrosão.** 4ª ed. Rio de Janeiro: LCT Editora, 2003.

GIACOMELLI, C.; GIACOMELLI, F.C.; SCHMIDT, V.; SANTANA, A.L.; PIRES, A.T.N.; BERTOLINO, J.B.; SPINELLI, A.. Protective effect of poly(4-vinylpyridine) containing surface films to the corrosion

of copper. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 2005. v.16, n.1, p. 9-16.

GIACOMELLI, C.; GIACOMELLI, F.C.; SANTANA, A.L.; SCHMIDT, V.; PIRES, A.T.N.; BERTOLINO, J.R.; SPINELLI, A.. Interaction of poly(4-vinilpiridina) with copper surfaces: electrochemical, thermal and spectroscopic studies. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 2004. v. 15, n. 15, p. 818-824.

GURTEN, A.A.; ERBIL, M.; KAYAKIRIMAZ, K.. Effect of polyvinylpyrrolidone on the corrosion resistance of steel. **Cement & Concrete Composites**, 2005. v. 27, p. 802–808.

HEUSLER, K.E.. The influence of electrolyte composition on the formation and dissolution of passivating films. **Corrosion Science**, 1989. v. 29, n. 2/3, p. 131-147.

HU, J-C.; CAO, Y.; YANG P.; DENG, J-F.; FAN, K-N.. A novel homogeneous catalyst made of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)-CuCl<sub>2</sub> complex for the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. **Journal of Molecular Catalysis A**, 2002. v. 185, i. 1-2, p. 1–9.

JIANGUO Y.; LIN W.; OTIENO-ALEGO V.; SCHWEINSBERG D. P.. Polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for the corrosion of a low carbon steel in phosphoric acid. **Corrosion Science**, 1995. v. 37, n. 6, p. 975-985.

JIN, H.J.; HONG, S.U.; WON, J.; KANG, Y.S.. Spectroscopic Studies for molecular structure and complexation of silver polymer electrolytes. **Macromolecules**, 2000. v. 33, p. 4932-4935.

JONES, C.J.. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**. Trad. Maria Domingues Vargas - Porto Alegre: Bookman, p.141, 2002.

KALIYAPPAN, T.; KANNAN, P.. Co-ordination Polymers. **Progress in Polymer Science**, 2000. v. 25, n. 3, p. 343-370.

KELLEY, F. N.; BUECHE, F.. Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems. **Journal of Polymer Science**, 1961. v. 50, p. 549-556.

KHALED, K.F.. Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, 2008. v. 255, p. 1811–1818.

KIM, H.K.; MIN, B.R.; KIM, C.K.; WON, J.; KANG, Y.S.. Spectroscopic interpretation of silver ion complexation with propylene in silver polymer. **Journal of Physical Chemistry B**, 2001. v. 106, p. 2786-2790.

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**, 2002. v. 35, p. 5250-5255.

KIM, J.H.; KIM, C.K.; WON, J.; KANG, Y.. Role of anions for the reduction behavior of silver ions in polymer/silver salt complex membranes. **Journal of Membrane Science**, 2005. v. 250, p. 207-214.

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**, 2004. v. 45, p. 6613-6621.

LAHIRI, S.; SARKAR, S.. Separation of iron and cobalt using <sup>59</sup>Fe and <sup>60</sup>Co by dialysis of polyvinylpyrrolidone–metal complexes: A greener approach. **Applied Radiation and Isotopes**, 2007. v. 65(4), p.387-391.

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 1 M HCl. **Journal of Applied Electrochemistry**, 2004. v.34, p.833-839.

LAU, C.; MI, Y.. A study of blending and complexation of poly(acrylic acid)/poly(vinyl pyrrolidone). **Polymer**, 2001. n. 43, p. 823-829.

LEVER, A.B.P.. **Inorganic Electronic Spectroscopy**; Elsevier: New York, 1984.

LI, X.; DENG, S.; FU, H.; MU, G.. Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and sodium oleate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution. **Corrosion Science**, 2010. v. 52, p. 1167–1178.

LIU C.; CUI S.; WANG Z.; ZHANG X.. Single-chain mechanical property of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and interaction with small molecules. **Journal of Physical Chemistry B**, 2005. n. 109, p. 14807-14812.

LIU, M.; YAN, X.; YU, W.. An investigation of the interaction between polyvinylpyrrolidone and metal cations. **Reactive & Functional Polymers**, 1999. n. 44, v. 1, p. 55-64.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MA, H.; CHEN, S.; YIN, B.; ZHAO, S.; LIU, X.. Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions. **Corrosion Science**, 2003. v. 45, p. 867–882.

MATHEW, B.; JACOB, S.. Thermogravimetric studies of the metal complexes of polystyrene-supported ethanolamine. **Polymer Degradation and Stability**, 1996. v.54, p.107-111.

MATURANA, H.A.; PERIC, I.M.; POOLEY, S.A.; RIVAS, B.L.. Poly(N-vinylpyrrolidone) as metal ion liquid–liquid extractant. **Polymer Bulletin**, 2000. v. 45, p. 425–429.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P.I.C.; MAINIER, F.B.. Corrosão: Um exemplo usual de Fenômeno Químico. **Química Nova na Escola**, 2004. n.19, p.11-14.

MIRANDA, L.F.; LUGÃOI, A.B.; MACHADO, L.D.B.; SILVA, L.G.A.. Determinação do tamanho da rede polimérica de hidrogéis à base de polivinilpirrolidona (PVP). **Revista de Engenharia e Computação**, 2000. n. 1.

MOSTAFA, A.E-K.B.; KHALIFA, O.R.; ABDEL-HAMID, I.A.; AZZAMA, M.. Inhibiting effect of polyvinylpyrrolidone on the

corrosion of copper in nitric acid. **Corrosion Prevention & Control**, 1987. p.152-155.

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**, 2002. v. 77, p. 860-867.

NAKAMOTO K.. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, New York: John Wiley & Sons. Inc., 1986.

Ohlweiler, O.A.. **Química Inorgânica**. São Paulo. Editora Edgard Blücher LTDA, p. 401, 1971.

PRINOS, A.; DOMPROS, A.; PANAYIOTOU. Thermoanalytical and spectroscopic study of poly(vinyl pyrrolidone)/polystyrene-co-vinyl phenol) blends. **Polymer**, 1997. v.39, n.14, p. 3011-3014.

PRONAB, D.K.; RUZMAIKINA,I; BELFIORE, L.A.. Poly(vinylamine) Complexes with f-Block Salts from the Lanthanide Series That Exhibit Significant Glass-Transition Temperature Enhancement. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 2000. v. 38, p. 1931–1938.

QUARTARONE, G.; BATTILANA, M.; BONALDO, L.; TORTATO, T.. Investigation of the inhibition effect of indole-3-carboxylic acid on the copper corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Corrosion Science**, 2008. v. 50, p. 3467–3474.

RAMYA, C.S.; SELVASEKARAPANDIAN, S.; SAVITHA, T.; HIRANKUMARA, G.; ANGELO, P.C.. Vibrational and impedance spectroscopic study on PVP–NH<sub>4</sub>SCN based polymer electrolytes. **Physica B**, 2007. v. 393, p. 11–17.

REDONDO, M.I.; SANCHEZ DE LA BLANCA, E.; GARCIA, M.V.; GONZALEZ-TEJERA, M.J.. Poly(*N*-methylpyrrole) electrodeposited on copper: Corrosion protection properties. **Progress in Organic Coatings**, 2009. v. 65, n. 3, p. 386-391.

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**, 2000. v. 19, n. 2, p. 113-119.

SANTANA, A.L.; TIMBOLA, A.K.; OLIVEIRA, P.N.; PIRES, A.T.N.; BERTOLINO, J.B.; SPINELLI, A.. Avaliação do efeito inibidor de poli(2-vinilpiridina) e tiocianato de potássio sobre a corrosão do cobre em ácido sulfúrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>. **Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

SANTANA, A.L.; OLIVEIRA, P.N.; TIMBOLA, A.K.; GIACOMELLI, F.C.; BERTOLINO, J.R., SPINELLI, A.. Efeito inibidor promovido pelo polímero poli(2-vinilpiridina) na corrosão do cobre em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2005, Londrina.

SANTANA, A.L.; GIACOMELLI, F.C.; OLIVEIRA, P.N.; PIRES, A.T.N.; BERTOLINO, J.R.; SPINELLI, A.. Isomer-dependent properties of poly(vinyl pyridines) - based films grown on copper surfaces. **Polymer Sci Part B: Polym Phys**, 2009. v. 47 p. 215-225.

SANTANA, A. L.. **Complexos Formados entre a Poli(4-vinilpiridina) e Sais de Cobre(II): Propriedades Térmicas, Espectroscópicas e Eletroquímicas**. 2004. Dissertação de Mestrado. CFM - UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SANTANA, A.L.; NODA, L.K.; PIRES, A.T.N.; BERTOLINO, J.B.. Poly (4-vinylpyridine)/cupric salt complexes: spectroscopic and thermal properties, **Polymer Testing**, 2004. v. 23, p. 839-845.

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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Corrosion Science**, 1996a. v. 38, n. 4, p. 587-599.

SCHWEINSBERG, D.P.; BOTTLE, S.E., OTIENO-ALEGO, V.. A near-infrared FT-Raman (SERS) and electrochemical study of the synergistic effect of 1-[(1',2'-dicarboxy)ethyl]benzotriazole and KI on the dissolution of copper in aerated sulfuric acid. **Journal of Applied Electrochemistry**, 1996b. v. 27, p. 161-168.

SEBASTIAN, N.; GEORGE, B.; MATHEW, B.. Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies. **Polymer Degradation and Stability**, 1998. v. 60, p. 371-375.

SHINDE, V.; SAINKAR, S.R.; PATIL, P.P.. Corrosion protective poly(o-toluidine) coatings on copper. **Corrosion Science**, 2005. v. 47, Issue 6, p. 1352-1369.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. – **Inorganic Chemistry**, New York: Freeman, 1990.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.  
**Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SON, Y.; TACCONI, N.R.; RAJESHWAR, K.. Photoelectrochemistry and Raman spectroelectrochemistry of cuprous thiocyanate films on copper electrodes in acidic media. **Journal Electroanalytical Chemistry**, 1993. v. 345, p. 135-146.

SOUZA, F.S.; SPINELLI, A.. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel, **Corrosion Science**, 2009. v. 51, p. 642-649.

STERN, M.; GEARY, A. L.. Electrochemical polarization. 1. A theoretical analysis of shape of polarization curves. **Journal of the Electrochemical Society**, 1957. v. 104, n.1, p. 56-63.

STUPNIŠEK-LISAC, E.; GAZIVODA, A.; MADŽARAC, M.. Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid. **Electrochimica Acta**, 2002. v. 47, p. 4189-4194.

TAFEL, J.. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1904. p. 641-652.

TANG, Y.; YANG, W.; YIN, X.; LIU, Y.; WAN, R.; WANG, J.. Phenyl-substituted amino thiadiazoles as corrosion inhibitors for copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Materials Chemistry and Physics**, 2009. v. 116, p. 479-483.

TEMIZ, A.; TOAY, S.Ö.; ŞENER, A.; GÜVEN, G.; RZAEV, Z.M.O.; PISKIN, E.. Antimicrobial poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone-*alt*-maleic

anhydride)/poly(ethylene imine) macrocomplexes. **Journal of Applied Polymer Science**, 2006. v. 102(6), p. 5841-5847.

TOENISKOETTER, R.H.; SOLOMONS, S.. Infrared spectra of copper thiocyanate complexes. **Inorganic Chemistry**, 1967. v. 7, n. 3, p. 617-620.

TOKMAN, N.; AKMAN, S.; OZEROGLU, C.. Determination of lead, copper and manganese by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation/concentration using a water-soluble polymer. **Talanta**, Istanbul, Turkey, 2004. v. 63, p. 699–703.

TU, W.; LIU, H.; TANG, Y.. The metal complex effect on the selective hydrogenation of *m*- and *p*-chloronitrobenzene over PVP-stabilized platinum colloidal catalysts, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2000. v. 159, p. 115–120.

TÜKEN, T.; YAZNCN, B.; ERBİL, M.. The use of polyindole for prevention of copper corrosion. **Surface & Coatings Technology**, 2006. v. 200, p. 4802 – 4809.

Umoren, S.A.; Li, Y.; Wang, F.H.. Synergistic effect of iodide ion and polyacrylic acid on corrosion inhibition of iron in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> investigated by electrochemical techniques. **Corrosion Science**, 2010.

VALEK, L.; MARTINEZ, S.. Copper corrosion inhibition by *Azadirachta indica* leaves extract in 0.5 M sulphuric acid. **Materials Letters**, 2006. v. 61, p. 148-151.

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**, 2003. v. 212-213, p. 792-796.

VOGEL. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro – RJ: Guanabara Dois S.A., 1981.

WU, H. D.; WU, I. D.; CHANG, F. C.. The interaction behavior of polymer electrolytes composed of poly(vinyl pyrrolidone) and lithium perchlorate (LiClO<sub>4</sub>). **Polymer**, 2001. v. 42, p. 555-562.

WU, H.D.; YAN, X.; LIU, H.; YU, W.. An investigation of the interaction between polyvinylpyrrolidone and metal cations. **Reactive & Functional Polymers**, 1999. v. 44, p. 55–64.

WOLYNEC, STEPHAN. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo, p.115 - 135, 2003.

WOHRLER, D.. **In Handbook of Polymer Synthesis**; Kricheldorf, H.R.; Nuyken, O.; Swift, G..Eds.; Marcel Dekker: New York, Chapter 11, p. 659-736, 2004.

YEH, J.; KUO, T.; HUANG, H.; CHANG, K.; CHANG, M.; YANG, J.. Preparation and characterization of poly(o-methoxyaniline)/Na<sup>+</sup>-MMT clay nanocomposite via emulsion polymerization: electrochemical studies of corrosion protection. **European Polymer Journal**, 2007. v. 43, p. 1624–1634.

ZHANG, D-Q.; GAO, L-X.; ZHOU, G-D.. Synergistic effect of 2-mercapto benzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, 2003. v. 33, p. 361-366.

ZHOU, J.; CHEN, S.; ZHANG, L.; FENG, Y.; ZHAI, H.. Studies of protection of self-assembled films by 2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole on iron surface in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2008. v. 612, p. 257–268.