



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
POLIMÉRICOS A PARTIR DE
POLI(VINILPIRIDINA)/CLORETO DE FERRO(III)**

DAVID EDSON PEDROSA FONSECA

Florianópolis
Dezembro/2010

David Edson Pedrosa Fonseca

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS A
PARTIR DE POLI(VINILPIRIDINA)/CLORETO DE FERRO(III)**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: José Roberto Bertolino

Florianópolis
Dezembro/2010

David Edson Pedrosa Fonseca

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS A
PARTIR DE POLI(VINILPIRIDINA)/CLORETO DE FERRO(III)**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Roberto Bertolino
Orientador

Profa. Dra. Cristiane Luisa Jost

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis
Dezembro/2010

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus familiares que me apoiaram na difícil decisão de me mudar para Florianópolis para iniciar minha vida acadêmica na UFSC.

Gostaria de agradecer também aos professores José R. Bertolino e Alfredo T. N. Pires pela oportunidade concedida de participar do grupo POLIMAT.

A todos os membros do grupo POLIMAT, que de uma forma ou de outra me ajudaram no desenvolvimento desse trabalho, principalmente a Marly, pelas análises térmicas e dicas preciosas.

Um agradecimento especial a Paula N. de Oliveira que desde o início da minha pesquisa esteve ao meu lado me orientando e dando idéias interessantes.

Aos meus amigos da química e da UFSC que aprendi a conhecer e respeitar no decorrer desses anos, e especialmente para a Larissa pelo carinho e paciência dedicados.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| ÍNDICE DE FIGURAS | III |
| ÍNDICE DE QUADROS | IV |
| RESUMO..... | V |
| 1- INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 - REVISÃO DA LITERATURA | 2 |
| 2.1 - Polímeros | 2 |
| 2.2 - Membranas poliméricas..... | 2 |
| 2.3 - Polímeros Condutores | 3 |
| 2.4 - Poli(vinilpiridina)..... | 5 |
| 3 - OBJETIVOS..... | 7 |
| 3.1 - Objetivos gerais..... | 7 |
| 3.2 - Objetivos específicos..... | 7 |
| 4 - METODOLOGIA | 8 |
| 4.1 - Materiais e Reagentes | 8 |
| 4.2 - Síntese dos complexos polímero-metal | 8 |
| 4.3 - Preparação dos filmes | 8 |
| 4.4 - Caracterização | 8 |
| 4.4.1 - Espectroscopia de Absorção Atômica..... | 8 |
| 4.4.2 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho..... | 9 |
| 4.4.3 - Curvas de Termogravimetria (TGA)..... | 9 |
| 4.4.4 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 10 |
| 4.4.5 - Absorção de Água | 10 |
| 4.4.6 - Condutividade Elétrica | 11 |
| 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 12 |
| 5.1 - Espectroscopia de Absorção Atômica | 12 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho..... | 13 |
| 5.3 - Curvas de Termogravimetria | 14 |
| 5.4 - Calorimetria Exploratória Diferencial..... | 17 |
| 5.5 - Absorção de Água | 18 |
| 5.6 - Condutividade Elétrica..... | 20 |
| 6 - CONCLUSÃO | 21 |
| 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 22 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estrutura das unidades monoméricas de poli(anilina) e poli(acetileno)..... | 3 |
| Figura 2. Representação esquemática de uma célula a combustível do tipo PEMFC. | 4 |
| Figura 3. Estrutura das unidades monoméricas de poli(4-vinilpiridina) (P4VP) e poli(2-vinilpiridina) (P2VP)..... | 5 |
| Figura 4. Espectro vibracional na região do infravermelho para o polímero P4VP e filmes dos complexos polímero/metal. | 13 |
| Figura 5. Espectro vibracional na região do infravermelho para o polímero P2VP e filmes dos complexos polímero/metal. | 14 |
| Figura 6. Curva termogravimétrica para o polímero P4VP puro..... | 15 |
| Figura 7. Curvas termogravimétricas para os filmes formados a partir do sistema P4VP/FeCl ₃ | 16 |
| Figura 8. Curva termogravimétrica para o polímero P2VP puro..... | 16 |
| Figura 9. Curvas termogravimétricas para os filmes formados a partir do sistema P2VP/FeCl ₃ | 17 |

ÍNDICE DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 1. Porcentagem da massa de ferro presente nos filmes de complexos..... | 12 |
| Quadro 2. Valores da T_g dos filmes de polímero/metál e dos polímeros puros | 18 |
| Quadro 3. Valores de absorção máxima de água | 19 |
| Quadro 4. Condutividade elétrica dos filmes de complexos | 20 |

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação e o estudo de propriedades físico-químicas de filmes poliméricos formados pela classe de polímeros poli(vinilpiridina) e cloreto de ferro(III). Para tanto foram preparados compostos com os polímeros poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP) e sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em diferentes proporções de polímero e sal: 1:1, 2:1 e 4:1 (mol de unidade monomérica/mol de sal). A formação do composto ocorre através da interação entre o par eletrônico disponível no nitrogênio piridínico da poli(vinilpiridina) e os orbitais d da camada de valência do íon metálico Fe(III), interação esta caracterizada através de estudos de espectros vibracionais na região do infravermelho, que mostram um deslocamento significativo da banda de estiramento C-N para o P2VP e P4VP com a formação dos complexos metálicos. Os filmes poliméricos também foram estudados e caracterizados por técnicas de análise termogravimétrica. As curvas de termogravimetria mostram que há uma diminuição na temperatura onde se inicia a degradação térmica dos complexos quando comparados com os polímeros puros. As curvas de calorimetria exploratória diferencial mostram que há um aumento na temperatura de transição vítrea dos complexos, o que sugere uma maior rigidez da cadeia polimérica com a complexação. Medidas de absorção de água indicam que os complexos absorvem quantidades significativas de água e dependem da quantidade de íons Fe(III) na amostra. Medidas de condutividade elétrica dos filmes mostram que há um aumento significativo em relação à condutividade dos polímeros, embora ainda sejam características de material não condutor.

Palavras-chave: poli(vinilpiridina), filmes poliméricos, célula a combustível.

1- INTRODUÇÃO

Polímeros representam uma ampla classe de compostos materiais encontrados nas mais diversas formas, desde polissacarídeos presentes nos organismos animal e vegetal, até polímeros sintéticos utilizados amplamente na indústria. Devido à presença de certos grupos funcionais ou determinados arranjos espaciais, alguns polímeros apresentam propriedades físicas e/ou químicas interessantes para aplicação na manufatura de bens. Também é possível sintetizar novos polímeros, modificar quimicamente suas estruturas ou ainda acrescentar aditivos aos mesmos, de acordo com as especificações desejadas.

A área industrial possui interesse nessa classe de materiais devido às propriedades apresentadas pelos mesmos, tais como: estabilidade térmica e mecânica, condução ou resistência elétrica, maleabilidade, entre outras. Uma propriedade bastante interessante desses polímeros, ou compostos poliméricos, é a formação de filmes (ou membranas) densos ou porosos. Membranas podem ser aplicadas, por exemplo, como barreiras físicas semipermeáveis, restringindo a passagem de determinadas substâncias entre dois compartimentos.

Tecnologias como a de célula a combustível do tipo PEMFC (do inglês) – *polymer electrolyte membrane fuel cell* - utilizam membranas poliméricas como eletrólito, com a função de conduzir íons H^+ entre dois eletrodos. Em alguns tipos de PEM, a água é responsável pelo mecanismo de difusão protônica, havendo assim a necessidade da presença de grupos hidrofílicos na matriz polimérica. Essa característica, aliada às estabilidades térmica e mecânica dos filmes, assim como à estabilidade química do material em meio hidratado, são pré-requisitos para um filme polimérico atuar como membrana de troca iônica em células a combustível.

Frente a essas informações, o presente trabalho busca obter e analisar filmes poliméricos a partir de poli(vinilpiridina) e cloreto de ferro(III). Para tanto, se faz necessário caracterizar a interação polímero-metal e estudar o comportamento do sistema com relação as suas propriedades físico-químicas.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Polímeros

Polímero é definido pela literatura, de forma geral, como sendo uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição. Essas unidades de repetição são unidas por ligações covalentes, formando uma longa cadeia de alta massa molecular [1]. A cadeia principal de um polímero é, geralmente, flexível e composta por átomos de carbono, embora existam polímeros cuja cadeia é constituída por átomos de outros elementos, como no caso do polímero poli(dimetilsiloxano) [2].

Além das forças de atração intramoleculares (predominantemente ligações covalentes), também estão presentes na molécula polimérica interações intermoleculares como pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals. Essa composição de forças somada a ampla faixa de valores de tamanho e massa molecular, confere aos polímeros propriedades físico-químicas distintas, o que possibilita a aplicação dos mesmos em diversas áreas.

Quanto ao arranjo molecular, os polímeros na sua maioria são semicristalinos. A cristalinidade dos polímeros está associada com a conformação estrutural ordenada e regular de suas cadeias, devido às ligações intermoleculares e, geralmente, à linearidade da cadeia principal. Assim, nos polímeros semicristalinos existem regiões cristalinas, porém estas estão empacotadas entre regiões amorfas.

Uma propriedade interessante dos polímeros é a capacidade de formar filmes por evaporação de solvente, a partir de uma solução polimérica. Essa propriedade é decorrente da alta massa molecular e empacotamento das cadeias poliméricas.

2.2 - Membranas poliméricas

Membranas são filmes poliméricos densos ou porosos que atuam como barreiras seletivas. Por ser semipermeável, essa barreira seletiva restringe a passagem de determinados compostos entre dois compartimentos [3]. A permeação ocorre através da membrana como consequência de uma diferença de potencial químico entre os dois lados da mesma, promovido por diferença de concentração ou pressão, por exemplo [4]. No caso de membranas porosas, a permeação varia de acordo com o diâmetro médio dos poros da membrana em relação ao tamanho do

composto permeado. Já nas membranas densas, a permeação ocorre por de um mecanismo de sorção, onde primeiramente o composto é adsorvido na superfície da membrana, absorvido e posteriormente passa para o outro compartimento. Exemplos recentes de aplicação de membranas na literatura são para separação de CO₂ [5] e dessalinização de água [6].

2.3 - Polímeros Condutores

Além das diversas propriedades apresentadas pelos polímeros, eles também podem apresentar condutividade protônica ou elétrica. Polímeros que apresentam condutividade elétrica possuem em sua estrutura elétrons π deslocalizados, geralmente na forma de ligações insaturadas conjugadas ou anéis aromáticos. Dessa forma é possível acrescentar ou retirar elétrons da cadeia polimérica e formar uma espécie de íon polimérico, sem alterar a estrutura e estabilidade da molécula. A figura 1 apresenta exemplos de polímeros condutores intrínsecos presentes na literatura, como o poli(acetileno) (PA) e a poli(anilina) (PANI) [7].

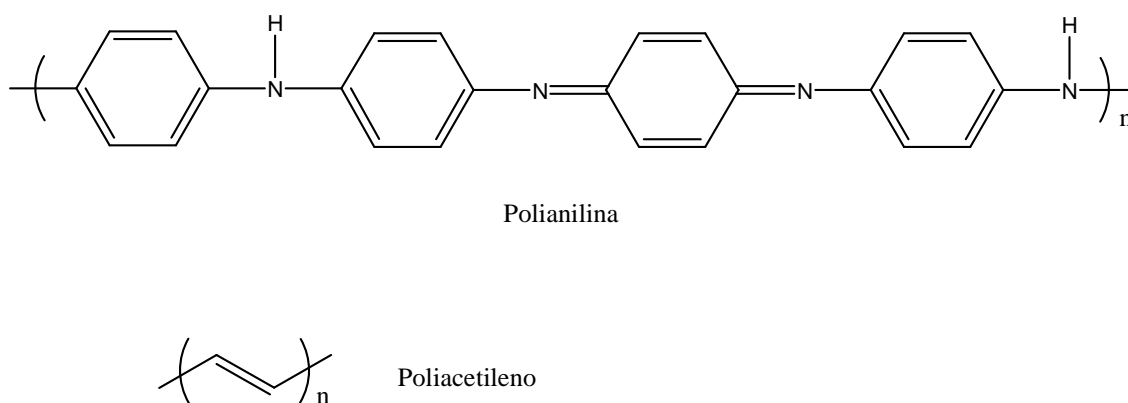


Figura 1. Estrutura das unidades monoméricas de poli(anilina) e poli(acetileno)

O arranjo molecular dos polímeros é um dos fatores que influencia na condutividade elétrica, pois há variação de valores nas áreas cristalinas e amorfas [1]. Contudo, é possível também provocar alterações na estrutura de materiais poliméricos conferindo maior ou menor condutividade elétrica com adição de aditivos como sais inorgânicos, cargas entre outros.

Polímeros que contém grupos iônicos passíveis de ionização possuem a capacidade de condução protônica. As células a combustível do tipo PEMFC (do

inglês) - *polymer electrolyte membrane fuel cell* - utilizam como eletrólito membranas trocadoras de prótons. Nessa célula, é introduzido gás hidrogênio (combustível), com certa porcentagem de umidade, através do eletrodo anódico que, ao interagir com a superfície catalisadora, gera elétrons e prótons. Nesse processo, os prótons são conduzidos pela membrana polimérica condutora até o cátodo, enquanto os elétrons são transportados por um circuito externo. Ao mesmo tempo, no compartimento oposto, há percolação de ar contendo oxigênio, que ao entrar em contato com a superfície catalisadora do eletrodo catódico, recebe os prótons, gerando água e calor [8,9]. O esquema de uma célula combustível que opera com membranas de eletrólitos poliméricos está mostrado na figura 2.

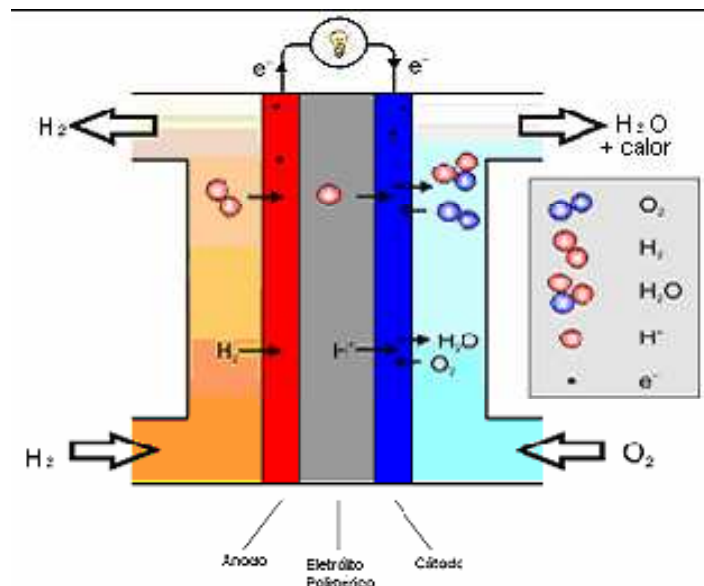
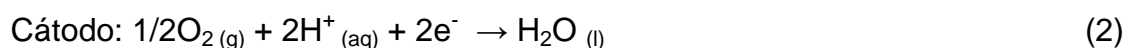
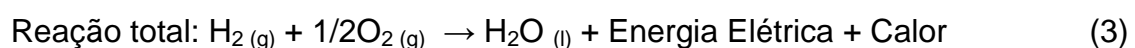


Figura 2. Representação esquemática de uma célula a combustível do tipo PEMFC.

As semi-reações reações eletroquímicas que ocorrem em cada eletrodo são dadas pelas equações 1 e 2:



Sendo a reação total para a célula a hidrogênio a equação 3:



Dentre as membranas utilizadas como PEM, existem algumas na qual há necessidade de um meio úmido para que seus níveis de condutividade estejam ativos, fazendo necessária a presença de grupos hidrofílicos na matriz polimérica. Dessa forma, o transporte iônico acontece por um processo de solvatação-desolvatação do próton através da cadeia polimérica, onde a água tem a função de transportar esses íons [10]. Aliado a essa característica, algumas outras propriedades são pré-requisitos para filmes serem aplicados como membranas de condução protônica nessa célula, como: estabilidade e propriedades mecânicas adequadas, baixa permeabilidade ao combustível ou oxigênio através da membrana, estabilidade química e eletroquímica sob as condições de operação, alta condutividade protônica, condutividade eletrônica muito baixa ou nula e custos de produção compatíveis com a eventual aplicação [11].

O Nafion® é considerado o material padrão para a preparação de membranas com aplicabilidade em células a combustível. Porém apresenta limitações de uso como a diminuição da condutividade protônica em baixa umidade e elevada temperatura, além do alto custo de preparação [8,12].

2.4 - Poli(vinilpiridina)

Poli(vinilpiridina) é o polímero resultante da polimerização dos monômeros vinilpiridina [13]. A estrutura desse polímero é formada por uma cadeia alifática na qual estão conectados anéis piridínicos. Esses anéis são heterocíclicos de seis membros, no qual há presença de um átomo de nitrogênio na posição *para* ou *orto* em relação à ligação do anel com a cadeia principal. A figura 3 ilustra a fórmula estrutural das unidades monoméricas.

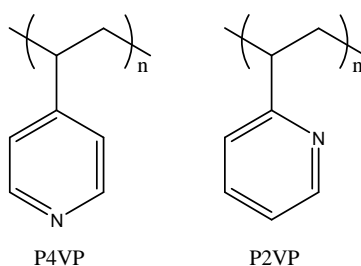


Figura 3. Estrutura das unidades monoméricas de poli(4-vinilpiridina) (P4VP) e poli(2-vinilpiridina) (P2VP).

Através do par eletrônico disponível no nitrogênio piridínico desse polímero, é possível ocorrer interações com metais formando complexos [14].

Nesses complexos polímero-metal ocorre a formação de ligação coordenada entre o íon metálico (ácido de Lewis) e o átomo doador de elétrons presente no polímero (base de Lewis) [15]. A estrutura resultante dessa complexação é dependente dos efeitos estéricos e da concentração de sal. Sendo assim, as ligações coordenadas polímero-íon metálico se apresentam de forma aleatória.

Estudos envolvendo poli(vinilpiridina) são relatados na literatura com diversas finalidades. No desenvolvimento de catalisadores, Wang e colaboradores [16] prepararam e caracterizaram microesferas de P4VP com $\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$ para catalisar reações de epoxidação na presença de peróxido de hidrogênio. Com a função de polímero condutor, Chitre e colaboradores [17] obtiveram e testaram o composto P2VP-HI e destacaram o possível uso do mesmo em baterias de estado sólido. Bessbousse e colaboradores [18] prepararam e estudaram membranas formadas por blenda polimérica de PVA/P4VP, comprovando a eficácia do sistema para remoção de $\text{Hg}(\text{II})$ em meio aquoso. Esses são apenas alguns exemplos recentes em destaque, referentes à aplicação da classe de polímeros poli(vinilpiridina).

3 - OBJETIVOS

3.1 - Objetivos gerais

Obter filmes poliméricos formados por poli(vinilpiridina) e cloreto de ferro(III) e estudar o comportamento do sistema a partir de análises físico-químicas.

3.2 - Objetivos específicos

- Preparar complexos metálicos a partir de poli(vinilpiridina) e cloreto de ferro(III), utilizando etanol como solvente, em diferentes proporções de polímero/metálico;
- Preparar filmes poliméricos com os complexos obtidos, em meio aquoso;
- Determinar a quantidade de ferro presente nos filmes, nas diferentes proporções de polímero/metálico, através de espectroscopia de absorção atômica;
- Caracterizar a formação do complexo através de espectroscopia na região do infravermelho;
- Estudar o comportamento dos filmes por meio de análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Submeter amostras de filmes a teste de absorção de água;
- Realizar medidas de condutividade elétrica;

4 - METODOLOGIA

4.1 - Materiais e Reagentes

Para realização desse trabalho, foram utilizados os polímeros poli(2-vinilpiridina) e poli(4-vinilpiridina), com massa molar média de $200.000 \text{ g.mol}^{-1}$, adquiridos da Scientific Polymer Products. Também foram utilizados o sal metálico cloreto de ferro(III) hexaidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), da marca Nuclear e Vetec, e álcool etílico da marca Nuclear. Os reagentes citados não passaram por processos de purificação.

4.2 - Síntese dos complexos polímero-metal

Foram preparados complexos metálicos utilizando os polímeros P4VP e P2VP, separadamente, contendo três diferentes proporções polímero/metal: 1/1, 2/1 e 4/1 (mol da unidade monomérica/mol de sal). Para cada composto, a massa de 1,0 g de polímero foi solubilizada em 15 mL de etanol e acrescida, lentamente, de massa correspondente de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, previamente dissolvida em 2 mL de etanol. Após 3 horas de agitação, a solução foi filtrada a vácuo e o filtrado foi lavado com etanol para remoção de reagentes excedentes. Em seguida, o composto foi armazenado em estufa para secagem.

4.3 - Preparação dos filmes

Para cada proporção de complexo polímero-metal, foram preparadas soluções contendo uma massa de 0,8 g de complexo e 10 mL de água destilada, mantidas sob agitação por 3 horas. Após total solubilização do complexo, a solução foi vertida em placa de poliestireno e armazenada em capela a vácuo para a evaporação do solvente.

4.4 - Caracterização

4.4.1 - Espectroscopia de Absorção Atômica

Para determinar a quantidade de ferro presente nas amostras dos filmes polímero-metal, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção atômica. Primeiramente, as amostras foram submetidas a um processo de digestão, a fim de

degradar todo o material polimérico e deixar os íons Fe(III) disponíveis para análise. Para a digestão, foram adicionados nas amostras ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, sendo depois levadas a forno de microondas para programa de aquecimento. O dispositivo de microondas utilizado foi um Ethos Plus Millestone.

A determinação de ferro foi feita em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua modelo ContrAA 700 (Analytik Jena), utilizando o método de atomização em chama, alimentada por acetileno. Foi feita uma curva de calibração com diferentes concentrações de amostras padrão de ferro, e em seguida, foram feitas as medidas das amostras dos filmes, em triplicata, com o objetivo de obter um resultado mais preciso.

4.4.2 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os filmes obtidos a partir dos complexos poliméricos foram caracterizados via espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin–Elmer modelo 16 PC, operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} em pastilhas de KBr.

4.4.3 - Curvas de Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica onde se monitora a perda de massa da amostra em processos isotérmicos e não isotérmicos. As principais aplicações da análise termogravimétrica no estudo de sistemas poliméricos são realizadas para avaliar a estabilidade e a decomposição térmica, bem como indicar presença de água ou impurezas na amostra analisada.

Neste trabalho as curvas termogravimétricas foram utilizadas com o objetivo de comparar a estabilidade térmica dos polímeros puros com a estabilidade dos complexos metálicos. Assim, foram analisados os filmes contendo o polímero P2VP (ou P4VP) puro e filmes de polímero-metal, nas diferentes proporções, todos previamente secados em estufa a vácuo. Para realização das medidas termogravimétricas, foi utilizado um analisador termogravimétrico modelo TGA-50 da Shimadzu. As medidas foram executadas a uma taxa aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,

desde a temperatura ambiente até 600 °C, sob fluxo de 50 mL/min de nitrogênio em porta amostra de platina.

4.4.4 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) é possível obter valores de propriedades térmicas tais como: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c).

Nesse trabalho, a técnica foi utilizada na caracterização dos filmes poliméricos obtidos, com o intuito de analisar a mobilidade das cadeias poliméricas. Para tanto, foi feito uso de um equipamento DSC-50 da Shimadzu para realização das medidas. Para cada amostra de filme polímero-metal ou filme do polímero puro, foram executadas duas varreduras. A primeira varredura foi programada com taxa de aquecimento de 20 °C/min, da temperatura ambiente e até 150 °C, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. A segunda varredura foi feita com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 250 °C. A primeira varredura é realizada com o intuito de retirar resíduo de solvente presente na amostra, garantindo assim maior clareza nos resultados. Portanto, foram utilizados os valores de T_g obtidos na segunda varredura.

4.4.5 - Absorção de Água

Para os estudos de absorção máxima de água, os filmes dos complexos foram recortados em quadrados de 30 x 30 mm e posteriormente secados em estufa a vácuo com temperatura de 60 °C, até atingirem massa constante. Em seguida, foram acondicionados em um sistema vedado com umidade relativa controlada de 58 %. Para garantir a umidade relativa, foi utilizada uma solução saturada de NaBr, contida no interior do sistema.

Em determinados intervalos de tempo, a massa dos filmes foi medida até atingir novamente massa constante. Com os dados obtidos e, empregando-se a equação 4, foi possível determinar-se a massa máxima de água absorvida.

$$m_{\text{Água absorvida}} \% = \frac{(m_{\text{molhada}} - m_{\text{seca}}) \times 100}{m_{\text{seca}}} \quad (4)$$

4.4.6 - Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica dos filmes dos polímeros P2VP e P4VP, bem como dos filmes dos complexos foi obtida num equipamento eletrômetro modelo Keithley 6517A. As medidas foram realizadas em um ambiente com baixa umidade relativa, de cerca de 45%.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Espectroscopia de Absorção Atômica

As porcentagens de ferro nas amostras dos filmes poliméricos foram obtidas por medidas de espectroscopia e estão mostradas no quadro 1. A indicação polímero/ FeCl_3 (1:1) é apenas referência à proporção utilizada inicialmente. O teor de ferro incorporado realmente é reflexo da porcentagem indicada no quadro 1.

Quadro 1. Porcentagem da massa de ferro presente nos filmes de complexos

| Filmes | % da massa de ferro | |
|----------------------------------|---------------------|-------|
| | P2VP | P4VP |
| polímero/ FeCl_3 (1/1)* | 14,04 | 15,68 |
| polímero/ FeCl_3 (2/1)* | 11,81 | 12,67 |
| polímero/ FeCl_3 (4/1)* | 10,82 | 8,81 |

*proporção unidade monomérica/ FeCl_3 (mol/mol)

É possível observar que as porcentagens de massa de ferro nas amostras variam de acordo com as proporções de polímero-metal, porém essas não seguem a proporção teórica de 1/1, 2/1 e 4/1, pois os valores entre si são muito próximos. Para os filmes de compostos com P2VP, a quantidade de ferro presente nas amostras é praticamente a mesma. Comparando a amostra com proporção teórica de 1/1 com a proporção 4/1, a variação de ferro é menor que 4%, indicando que a quantidade de ferro incorporado no processo de síntese é semelhante em todas as proporções. Esse resultado pode sugerir que a posição *orto* do nitrogênio piridínico é mais impedida estericamente, dificultando a complexação com íons Fe(III) .

Para filmes de compostos com P4VP, a incorporação de ferro aparece de forma mais distinta entre as várias proporções. Comparando a proporção teórica de 1/1 com a proporção 4/1, houve variação de quase o dobro no valor da porcentagem. Esse resultado evidencia que a posição *para* do nitrogênio piridínico está mais disponível para ocorrer complexação com íons metálicos.

5.2 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

No sentido de caracterizar as interações polímero-metal, foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho para os filmes formados pelos complexos, nas diferentes proporções polímero/metal (mol da unidade monomérica/mol de sal).

Na figura 4 estão apresentados os espectros do polímero P4VP e dos filmes de P4VP/FeCl₃. O polímero P4VP apresenta entre várias bandas características as observadas em 1598 cm⁻¹ e 993 cm⁻¹ [19]. A banda em 1598 cm⁻¹ esta relacionada com a vibração de estiramento C-N, na posição *para* do anel piridínico.

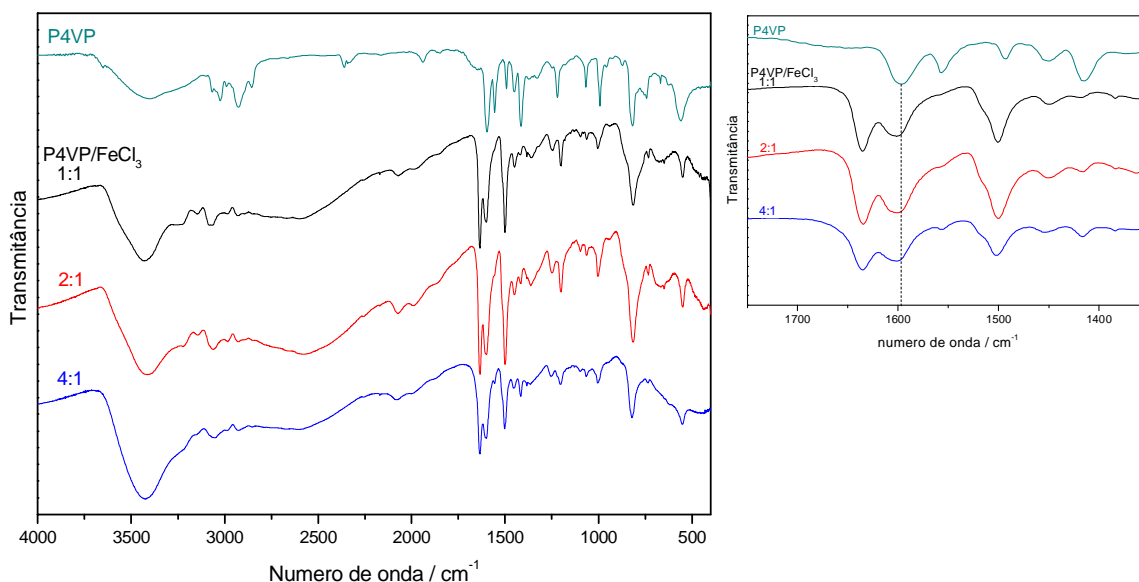


Figura 4. Espectro vibracional na região do infravermelho para o polímero P4VP e filmes dos complexos polímero/metal.

Comparando com o espectro referente ao polímero puro, é possível observar um deslocamento da banda de 1598 cm⁻¹ para números de onda maior, ficando próximo de 1636 cm⁻¹. Esse deslocamento pode ser explicado pelo fato de ocorrer a complexação entre o polímero e o íon metálico. Essa interação forma-se através da doação do par eletrônico disponível do nitrogênio piridínico para os orbitais d da camada de valência do íon Fe(III). Assim, após a complexação, há um deslocamento da banda de estiramento C-N para maiores números de onda quando comparado ao polímero puro, o que indica que a complexação ocorre pela interação Fe(III)/nitrogênio do anel.

Da mesma forma, é possível caracterizar a interação entre o polímero P2VP e o metal de transição, tendo em vista que este polímero apresenta banda característica em 1590 cm^{-1} referente à vibração do estiramento C-N da posição *orto* do anel piridínico [19]. Quando se compara o espectro do polímero puro com os espectros dos filmes polímero-metal, é possível observar que a banda de 1590 cm^{-1} desloca para números de onda maior, aproximadamente em 1616 cm^{-1} . A figura 5 apresenta os espectros na região do infravermelho referentes ao polímero puro e os filmes de complexos polímero-metal.

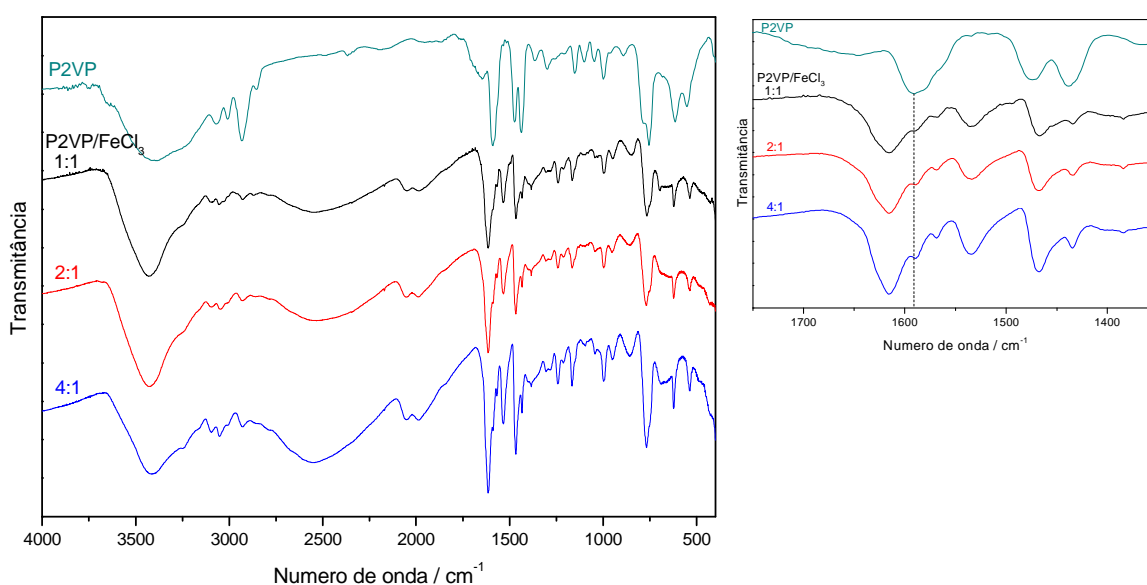


Figura 5. Espectro vibracional na região do infravermelho para o polímero P2VP e filmes dos complexos polímero/metal.

Observa-se, portanto, para os dois polímeros, P4VP e P2VP, que a complexação é significativa e ocorre pela interação Fe(III)/nitrogênio piridínico, em ambos.

5.3 - Curvas de Termogravimetria

A Figura 6 mostra a curva termogravimétrica para o polímero P4VP, onde há uma pequena diminuição na massa da amostra entre 50 °C e 100 °C , devido, provavelmente, à presença de umidade no filme. Próximo a 400 °C , inicia-se o estágio de decomposição do polímero, que é finalizado em 450 °C .

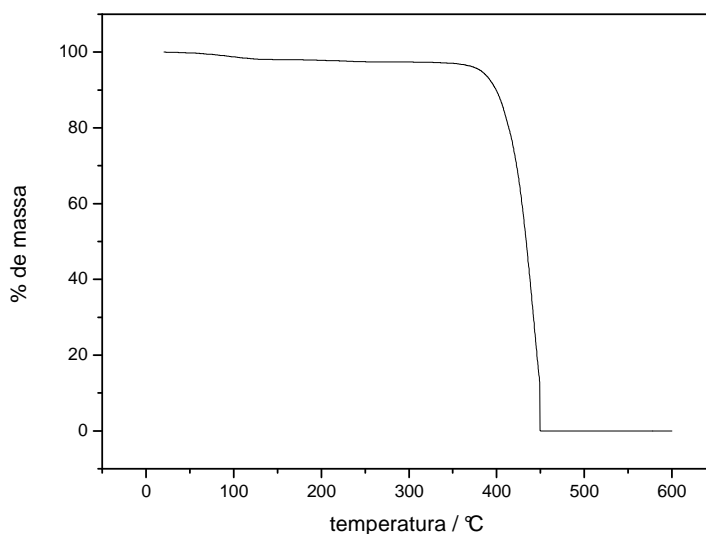


Figura 6. Curva termogravimétrica para o polímero P4VP puro.

A Figura 7 apresenta as curvas termogravimétricas para os filmes formados pelo sistema polímero-metal, nas diferentes proporções. Os filmes apresentaram uma perda de massa na faixa entre 70 °C e 200 °C, referente à água livre ou água coordenada, correspondendo de 4% a 8% de massa. Entre 320 °C e 450 °C há a maior taxa de perda de massa da amostra, podendo ser associada à degradação da cadeia polimérica e quebra das ligações polímero-metal, o que corresponde de 25% a 35% de massa. A massa restante deve conter, provavelmente, compostos de Fe(III) como cloreto de Fe(III). Esses resíduos ainda serão objetos de análises.

Diferindo do filme de P4VP puro, que apresenta apenas um estágio de degradação, os filmes de P4VP/FeCl₃ apresentam dois estágios de degradação. Isto indica uma mudança do mecanismo de degradação quando se tem a formação do complexo polímero-metal. Este comportamento mostra que a estabilidade térmica do polímero é influenciada pelos íons Fe(III). A indicação de mais de um estágio de degradação pode ser relacionada com as inflexões nas curvas de termogravimetria, quando comparadas a do polímero P4VP, que apresenta tão somente uma inflexão.

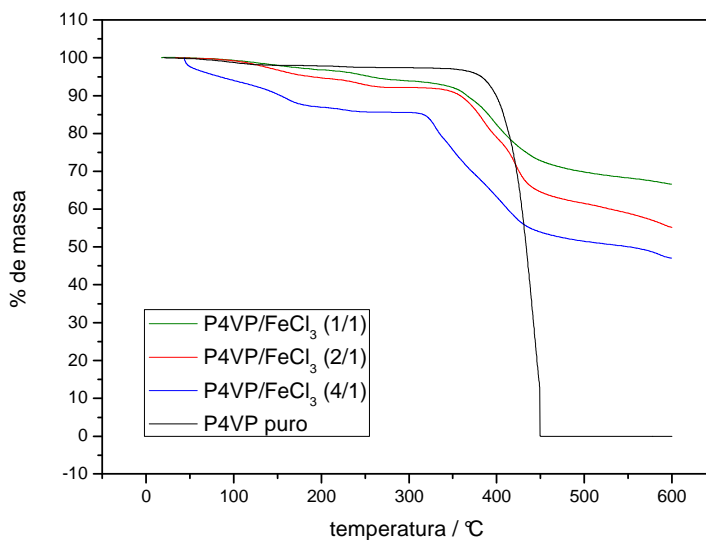


Figura 7. Curvas termogravimétricas para os filmes formados a partir do sistema P4VP/FeCl₃.

A Figura 8 mostra a curva termogravimétrica para o polímero P2VP, onde há uma pequena diminuição na massa da amostra entre 50 °C e 100 °C, devido, provavelmente, à presença de água livre no filme. Em 400 °C, acontece o processo de degradação da cadeia polimérica, que é finalizado em 450 °C.

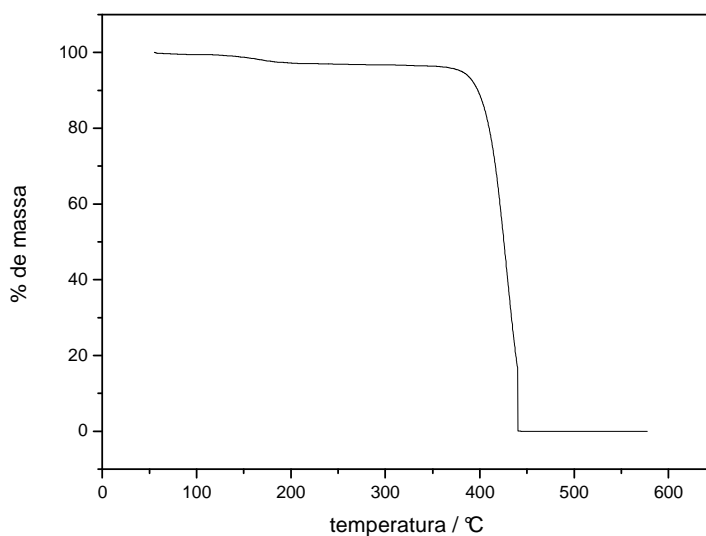


Figura 8. Curva termogravimétrica para o polímero P2VP puro.

Os filmes P2VP/FeCl₃ apresentaram perda de água livre e coordenada na faixa entre 90 °C e 210 °C, correspondendo de aproximadamente 8% de massa, como pode ser observado na Figura 8. Entre 320 °C e 410 °C, como nos filmes

P4VP/FeCl₃, sugere-se que ocorre perda de massa referente à degradação da cadeia polimérica, correspondendo de 30% a 40% de massa. Também, é possível observar que há massa residual após 600 °C. Assim como para o P4VP, esses resíduos serão analisados.

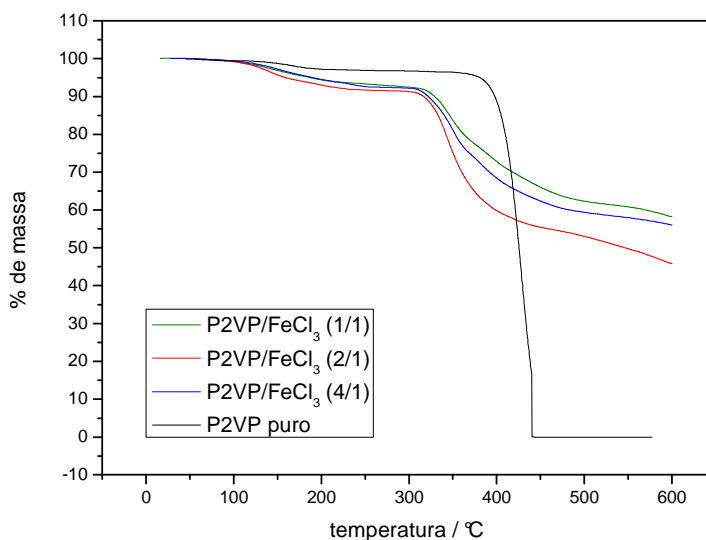


Figura 9. Curvas termogravimétricas para os filmes formados a partir do sistema P2VP/FeCl₃.

Os filmes P2VP/FeCl₃ apresentam dois estágios de degradação, como mostra a Figura 9. Como nos filmes com o polímero P4VP, sugere-se que uma mudança do mecanismo de degradação do polímero ocorreu com a formação do complexo.

Com as análises das curvas de termogravimetria, tanto para os complexos com o polímero P2VP quanto com o P4VP, foi possível constatar que suas estabilidades térmicas são menores quando comparado aos filmes dos polímeros puros, porém estes filmes polímero-metal ainda são estáveis em temperaturas elevadas e apresentam, possivelmente, moléculas de água acima de 100 °C.

5.4 - Calorimetria Exploratória Diferencial

A partir das curvas de calorimetria exploratória diferencial, foram obtidas as temperatura de transição vítrea (T_g) apresentados no quadro 2.

Quadro 2. Valores da T_g dos filmes de polímero/metálico e dos polímeros puros

| Filmes | Valores de T_g (°C) | |
|----------------------------------|-----------------------|------|
| | P2VP | P4VP |
| polímero puro | 82 | 134 |
| polímero/ FeCl_3 (1/1)* | 124 | 157 |
| polímero/ FeCl_3 (2/1)* | 123 | 153 |
| polímero/ FeCl_3 (4/1)* | 121 | 155 |

*proporção unidade monomérica/ FeCl_3 (mol/mol)

Como pode ser observado no quadro 2, as temperaturas de transição vítrea dos filmes de complexos apresentaram um aumento significativo de valor quando comparadas com os valores apresentados para os polímeros puros.

Para os filmes de complexo com o polímero P2VP, o aumento no valor da T_g foi mais pronunciado, variando de aproximadamente 40 °C. Já para os filmes de complexo com P4VP, o aumento foi menor, sendo perto de 20 °C. É possível sugerir que quando o nitrogênio piridínico encontra-se na posição *para*, a interação com o íon metálico promove um aumento na rigidez do material, porém essa posição gera um afastamento maior das cadeias poliméricas, ocasionando um leve aumento da transição vítrea. Agora, quando o nitrogênio está na posição *orto*, as cadeias poliméricas estão mais próximas e há maior interação das mesmas com o contra-íon, o que leva a uma grande diminuição da mobilidade do material e como consequência um aumento maior na sua rigidez, com elevados valores de T_g .

Entre as diferentes proporções de polímero-metal, ocorreu uma pequena variação dos valores da T_g , que se pode afirmar que estão na margem de erro na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g).

5.5 - Absorção de Água

No quadro 3 estão mostrados os valores, em porcentagem de massa, da máxima absorção de água quando amostras de filmes dos polímeros puros e dos filmes formadas pelas misturas polímero-metal foram submetidas a uma umidade relativa de 58%.

Quadro 3. Valores de absorção máxima de água

| Filmes | % Máxima de Absorção de Água | |
|-----------------------------------|------------------------------|-------|
| | P2VP | P4VP |
| polímero puro | 3,91 | 3,74 |
| polímero/FeCl ₃ (1/1)* | 15,91 | 7,56 |
| polímero/FeCl ₃ (2/1)* | 23,68 | 22,10 |
| polímero/FeCl ₃ (4/1)* | 29,03 | 35,04 |

*proporção unidade monomérica/FeCl₃ (mol/mol)

De acordo com os resultados obtidos, é possível observar que a adição do sal metálico ao polímero promoveu uma maior capacidade de absorção de água pelo polímero. Tanto para os filmes de complexos com o polímero P2VP, quanto para os filmes com P4VP, a absorção de água aumenta com a diminuição da concentração de Fe(III). Esse fato pode ser explicado devido à acomodação das cadeias poliméricas, na qual a presença de maior quantidade de íon Fe(III) causa uma conformação mais enovelada das mesmas, dificultando a absorção de água.

Comparando esses resultados com as porcentagens de ferro encontradas nos filmes, através de medidas por espectrometria de absorção atômica, fica evidente a diferença entre complexos formados quando se utiliza P2VP e P4VP. Nos compostos com P2VP, a porcentagem de água absorvida não exibe grande diferença nas diferentes proporções, onde é possível observar que a razão de valores entre a proporção com menos ferro e a proporção com mais ferro é menor que 2. Já para os compostos com P4VP, houve muita alteração nos valores de absorção, nas diferentes proporções. A razão dos valores entre a proporção com menos ferro e a proporção com mais ferro é maior que 4, evidenciando assim, por outro teste, que a complexação ocorre de maneira diferente entre os dois isômeros. O ponto importante a ser destacado é a significativa variação na absorção de água pelo filme polimérico do complexo comparado aos dos polímeros puros.

5.6 - Condutividade Elétrica

No quadro 4 estão mostrados os valores de condutividade elétrica dos filmes dos polímeros puros e dos filmes obtidos pelos diferentes compostos polímero-metal.

Quadro 4. Condutividade elétrica dos filmes de complexos

| Filmes | Condutividade (S.cm ⁻¹) | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| | P2VP | P4VP |
| polímero puro | 1,50.10 ⁻¹² | 4,83.10 ⁻¹² |
| polímero/FeCl ₃ (1/1)* | 4,24.10 ⁻⁹ | 1,56.10 ⁻⁹ |
| polímero/FeCl ₃ (2/1)* | 1,16.10 ⁻¹⁰ | 5,42.10 ⁻⁸ |
| polímero/FeCl ₃ (4/1)* | 1,56.10 ⁻⁹ | 1,51.10 ⁻¹⁰ |

*proporção unidade monomérica/FeCl₃ (mol/mol)

Os resultados mostram que os compostos polímero-metal conduzem mais eletricidade quando comparados aos polímeros puros. De acordo com os valores obtidos, também fica evidente que os mesmos não apresentam variação significativa dentro das concentrações estudadas, mostrando valores muito próximos entre si, nas diferentes proporções.

A adição de sal metálico aumenta a condutividade elétrica do polímero devido à possível formação de um caminho condutor por acoplamento de orbitais da cadeia polimérica com orbitais do íon metálico, ou por pontes formadas entre contra-íons, íons e água [20]. Mesmo tendo aumentado seus valores de condutividade elétrica frente aos polímeros puros, ainda são compostos com condutividade elétrica muito baixa, visto os valores situarem-se na faixa de 10⁻⁸ a 10⁻¹⁰ S.cm⁻¹.

6 - CONCLUSÃO

O método utilizado para a síntese e obtenção dos filmes de poli(vinilpiridina)/FeCl₃ mostrou ser eficiente. Os resultados mostraram que a complexação entre o íon Fe(III) e os polímeros P2VP e P4VP ocorre através da interação íon metálico/nitrogênio piridínico e que as quantidades de Fe(III) incorporadas dependem da estrutura do polímero.

Os resultados obtidos através das análises térmicas indicaram que os filmes de complexos apresentaram diminuição da estabilidade térmica, quando comparados aos filmes de polímeros puros, porém ainda são compostos termicamente estáveis. Também foi possível concluir que a adição de sal metálico ao material polimérico promoveu maior enrijecimento das cadeias poliméricas, diminuindo assim sua mobilidade e causando um aumento na temperatura de transição vítrea.

O teste de absorção de água mostrou que os filmes dos compostos, nas diferentes proporções polímero-metal, se tornaram mais higroscópicos e a quantidade de massa de água absorvida teve uma variação significativa conforme a concentração de íons ferro no meio.

As medidas de condutividade elétrica mostraram que a adição do sal metálico ao polímero promoveu maior valor de condutividade, porém ainda são valores muito baixos. De modo geral, é possível concluir que a presença de íons Fe(III) influenciou em propriedades dos filmes, agregando aos mesmo um caráter iônico e hidrofílico, o que destaca seu potencial para possível aplicação como membranas de condução protônica.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002.

2 - YANG, D. et al. Electrospinning of Poly(dimethylsiloxane)/Poly(methylmethacrylate) Nanofibrous Membrane: Fabrication and Application in Protein Microarrays. **Biomacromolecules**, 10, 12, 3335-3340, 2009.

3 - ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, 47, 2217-2262, 2006.

4 - MULDER, M. Basic principles of membrane technology. 2 ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

5 - YAVE, W.; SZYMCZYK, A.; YAVE, N.; ROSLANIEC, Z. Design, synthesis, characterization and optimization of PTT-*b*-PEO copolymers: A new membrane material for CO₂ separation. **Journal of Membrane Science**, 362, 407-416, 2010.

6 - KONG, C.; KANEZASHI, M.; YAMOMOTO, T.; SHINTANI, T.; TSURU, T. Controlled synthesis of high performance polyamide membrane with thin dense layer for water desalination. **Journal of Membrane Science**, 362, 76-80, 2010.

7 - HEEGER, A.J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. **Journal of Physical Chemistry B**, 105, 36, 8475-8491, 2001.

8 - RIKUKAWA, M.; SANUI, K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. **Progress in Polymer Science**, 25, 1463-1502, 2000.

9 - JIAO, K.; LI, X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**. 2010 (IN PRESS) doi:10.1016

10 - SILVA, V.P.R.; CALIMAN, V.; SILVA, G.G. Polímeros com Condutividade Iônica: Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 15, 4, 249-255, 2005.

11 - SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A.A. Solid polymer electrolyte membranes or fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, 259, 10-26, 2005.

12 - MARANI, D. et al. Titania Nanosheets (TNS)/Sulfonated PolyEtherEtherKetone (SPEEK) Nanocomposite Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. **Chem. Mater.**, 22, 3, 1126-1133, 2010.

13 - MAZROUAA, A. M. et al. Synthesis of Novel Poly 2-Vinylpyridine-Mixed Metal Complexes and Studying Their Effect as Antitumor Chemotherapeutic Agents, Part 2. **Journal of Applied Polymer Science**, 117, 501-508, 2010.

14 - RAFIQUE, U. et al. Analytical and electrical studies on poly (2-vinylpyridine) and its metal complexes. **Synthetic Metals**, 78, 73-77, 1996.

15 - KALIYAPPAN, T.; KANNAN, P. Co-ordination polymers. **Progress in Polymer Science**, 25, 3, 343-370, 2000.

16 - CAO, L-J. et al. Preparation and Catalytic Application of Poly4-Vinylpyridine Microspheres. **Journal of Applied Polymer Science**, 116, 3178-3183, 2010.

17 - CHETRI, P.; DASS, N. N.; SARMA, N. S. Investigations on Pyridinium Salts as a Solid-State Ionics. **Journal of Applied Polymer Science**, 112, 1444-1447, 2009.

18 - BESSBOUSSE, H. et al. Novel Metal-Complexing Membrane Containing Poly(4-vinylpyridine) for Removal of Hg(II) from Aqueous Solution. **J. Phys. Chem. B**, 113, 8588-8598, 2009.

19 - KUO, S-W.; LIN, C-L.; CHANG, F-C. The study of hydrogen bonding and miscibility in poly(vinylpyridines) with phenolic resin. **Polymer**, 43, 3943-3949, 2002.

20 - DIMITRY, O. I. H.; MAZROUAA, A. M.; SAAD, A. L. G. Electrical/Mechanical Properties and Activation Energies of Some Poly(2-vinylpyridine)-Metal Complexes. **Journal of Applied Polymer Science**, 101, 3537-3549, 2006.