

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



**Propriedades espectroscópicas, térmicas e eletroquímicas de complexos
de cobre com poli(2-vinilpiridina).**

Trabalho de Conclusão de Curso

ALUNO: Paula Nunes de Oliveira

ORIENTADOR: José Roberto Bertolino

Florianópolis, 12 novembro de 2005.

A ignorância

Quem conhece a sua ignorância revela a mais alta sapiência.

Quem ignora a sua ignorância vive na mais profunda ilusão.

Não conhecer e pensar que conhece é tal qual uma doença.

Não sucumbe à ilusão quem conhece a ilusão como ilusão.

Quando consideramos o mal como mal, dele nos preservamos.

O sábio conhece o seu não-saber;

Essa consciência do não saber o preserva de toda ilusão.

...

Tao Te King.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A minha família por todo o apoio e toda a confiança;
- ✓ A minha avó Catharina pelo apoio, carinho e suporte;
- ✓ Ao professor Dr. José Roberto Bertolino pela orientação, confiança, dedicação e paciência durante os anos em que trabalhamos;
- ✓ A doutoranda Adriana L. Santana pela amizade e por toda a atenção que me dedicou;
- ✓ Ao professor Alfredo T.N. Pires pela confiança e colaboração no trabalho;
- ✓ Ao professor Almir Spinelli e ao doutorando Cristiano Giacomelli pela colaboração no trabalho;
- ✓ A Marly, pela grande ajuda e paciência;
- ✓ A todos os colegas que fazem parte do POLIMAT pela ajuda e amizade;
- ✓ Aos colegas do curso por todos os momentos que passamos juntos;
- ✓ Aos amigos que tiveram paciência para me ouvir;
- ✓ A todos os professores que fizeram parte da minha formação acadêmica, como prof. Zucco, prof. Madureira, prof. Pinheiro por toda a dedicação e todo o conhecimento passado;
- ✓ A Universidade Federal de Santa Catarina pela estrutura;
- ✓ Ao CNPq/PIBIQ pelo apoio financeiro;

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABELAS	VII
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	VIII
RESUMO	IX
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Polímeros	2
2.2. Complexos Polímero-Metal	3
2.3. Análise Térmica	4
2.3.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	4
2.3.2. Termogravimetria (TGA)	5
2.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	6
2.5. Estudos Voltamétricos	7
3. OBJETIVOS	7
4. MATERIAIS E MÉTODOS	8
4.1. Materiais	8
4.2. Métodos	9
4.2.1. Preparação das misturas	9
4.2.1.1. Polímero/Sal de Cu(II)	9
4.2.1.2. Polímero/Sal de KSCN	9
4.2.1.3. Polímero/CuSCN/KSCN	9
4.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	10
4.2.3. Análises Termogravimétrica (TGA)	10
4.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	10
4.2.5. Voltametria Cíclica	11

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
5.1. Complexos Formados entre P2VP e os Sais de Cobre (II)	12
5.1.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	12
5.1.2. Análises térmicas	16
5.1.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	16
5.1.2.2. Termogravimetria	19
5.2. Estudos Voltamétricos do P2VP sobre eletrodo de cobre	23
6. CONCLUSÕES	27
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração dos arranjos macromoleculares - (A) cristalino, (B) semicristalino, (C) amorfo.	3
Figura 2 - Esquema de uma curva obtida por calorimetria exploratória diferencial (DCS).	5
Figura 3 – Esquema de uma curva termogravimétrica típica com uma única perda de massa.	5
Figura 4 – Estrutura do polímero poli(2-vinilpiridina) P2VP.	8
Figura 5 – Desenho representativo da célula eletrolítica utilizada nos experimentos.	11
Figura 6 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o polímero P2VP e para os complexos P2VP/Cu(II) na razão de 4/1, obtidos com os anions cloreto e sulfato.	12
Figura 7 – Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 380cm ⁻¹ para o polímero puro e para os complexos P2VP/CuCl ₂ , tendo a razão molar indicada. Gráfico inserido: ampliação da região entre 1750 – 1400 cm ⁻¹ .	13
Figura 8 - Variação do número de onda do estiramento C-N do anel piridínico em função da razão molar (Cu ²⁺ /P2VP).	14
Figura 9 - Possíveis formas de coordenação para o íons sulfato, juntamente com seu grupo de ponto	15
Figura 10 - Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 380cm ⁻¹ (A) para o polímero puro e para os complexos P2VP/CuSO ₄ , tendo a razão molar indicada. Ampliação da região entre 1700 – 850 cm ⁻¹ (B).	16
Figura 11 – Curvas de DSC para o P2VP puro e para os complexos P2VP/CuCl ₂ , nas proporções indicadas.	17
Figura 12 - Curvas de DSC para o P2VP puro e para os complexos P2VP/CuSO ₄ , nas proporções indicadas.	18
Figura 13 - Gráfico da temperatura de transição vítrea do P2VP em função da razão molar de CuCl ₂ e CuSO ₄ presentes nos complexos.	18
Figura 14 - Curva termogravimétrica para o polímero P2VP puro.	19

- Figura 15** - Curvas termogravimétricas (A), com razão molar indicada, e derivadas primeiras das curvas termogravimétricas (B), para o polímero puro e os complexos P2VP/CuCl₂. 19
- Figura 16** – Representação do complexo P2VP/Cu(II) com o ânion cloreto. 21
- Figura 17** - Curvas termogravimétricas (A), com razão molar indicada, e derivadas primeiras das curvas termogravimétricas (B) para o polímero puro e os complexos P2VP/CuCl₂. 21
- Figura 18** - Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de cobre obtidos com velocidades de variação do potencial igual a 10 mV.s⁻¹ (A) e 100 mV.s⁻¹ (B); (HOAc 3%, KSCN , P2VP 0,10 mol.L⁻¹; T = 25 °C). 23
- Figura 19** - Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de cobre obtidos com velocidades de variação do potencial igual a 10 mV.s⁻¹ registrados variando-se o potencial de inversão anódico ($E_{\lambda,a}$) na presença de P2VP. 24
- Figura 20** – Espectros na região do infravermelho, na região de 4000 a 400cm⁻¹, para o polímero P2VP puro (I), para o complexo sintetizado (II) e para o filme gerado na superfície do eletrodo (III). 25
- Figura 21** – Espectros na região do infravermelho, na região de 2200 a 1200cm⁻¹, para o polímero P2VP puro (I), para o complexo sintetizado (II) e para o filme gerado na superfície do eletrodo (III). 26

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Sais utilizados no desenvolvimento do trabalho.	8
Tabela 2 – Valores da T_g dos complexos formados entre P2VP/Cu(II), tendo como ânions cloreto e sulfato.	16
Tabela 3 – Temperatura inicial e final de decomposição do polímero P2VP e dos complexos P2VP/CuCl ₂ formados.	20
Tabela 4 - Temperatura inicial e final de decomposição registradas para primeira e segunda perda dos complexos P2VP/CuSO ₄ .	22

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
P4VP	Poli(4-vinilpiridina)
Fe	Ferro
Cu	Cobre
Al	Alumínio
Zn	Zinco
T_g	Temperatura de transição vítrea
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
T_{amostra}	Temperatura da amostra
T_{referência}	Temperatura da referência
T_f	Temperatura de fusão
T_c	Temperatura de cristalização
TGA	Termogravimetria
IV	Infravermelho
ET	Eletrodo de trabalho
ER	Eletrodo de referência
EA	Eletrodo auxiliar
P2VP	Poli(2-vinilpiridina)
CuCl₂.2H₂O	Cloreto de cobre(II)
CuSO₄.5H₂O	Sulfato de cobre(II)
KSCN	Tiocianato de potássio
CuSCN	Tiocianato de Cobre(I)
HOAc	Ácido acético
CE	Contra eletrodo
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
T_{Inicial}	Temperatura inicial
T_{Final}	Temperatura final
VC	Voltamogramas cíclicos
v	Velocidades de variação do potencial

T	Temperatura
$E_{\lambda,a}$	Potencial de inversão anódico
E_p^I	Potencial no pico I

RESUMO

O trabalho consiste no estudo dos espectros vibracionais na região do infravermelho, das curvas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial para os complexos formados entre poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e os sais de cobre: cloreto de cobre(II) e sulfato de cobre(II).

Os resultados indicam que a complexação com o cloreto de cobre(II) ocorre pela formação de ligação entre o íon Cu(II) e os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos, e que a presença e concentração dos íons Cu(II) afetam decisivamente as propriedades térmicas do polímero para este caso.

Para os complexos formados entre o polímero poli(2-vinilpiridina) e sulfato de cobre(II), a complexação também se dá através de formação de ligação entre o íon Cu(II) e os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos. Uma interpretação mais detalhada dos espectros vibracionais na região do infravermelho na região que caracteriza o tipo de coordenação do sulfato fica prejudicada devido a sobreposição de bandas com o polímero puro. Através das análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria pôde-se observar mudanças nas propriedades térmicas do polímero e que essas mudanças são dependentes da concentração dos íons Cu(II). Ambos os complexos apresentam uma antecipação na temperatura de degradação e um valor de T_g maior quando comparados ao do polímero puro, sendo observada uma maior variação do valor de T_g para os complexos formados com sulfato de cobre.

A voltametria cíclica realizada no sistema eletrodo de cobre e soluções $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de P2VP e KSCN mostrou que o polímero poli(2-vinilpiridina) apresenta uma boa potencialidade como inibidor de corrosão para o cobre e, que o filme responsável por tal comportamento deva ser um complexo envolvendo Cu(I), P2VP e ânions tiocianato.

1. INTRODUÇÃO

A ciência polimérica surgiu como uma disciplina de ciências dos materiais. E como uma ramificação desta surgiram os complexos polímero-metal, que consistem em um polímero orgânico que contem um grupo ligante complexado com um metal.¹ Seu surgimento é relativamente recente e seu potencial aplicativo é bem diversificado, pois esse novo material pode apresentar propriedades distintas dos componentes puros.²

A obtenção de novos polímeros com propriedades e aplicações específicas vem sendo o principal objetivo das pesquisas na área de novos materiais poliméricos.³ As propriedades físicas de um polímero podem ser modificadas para criar um novo material pela mistura dele com um outro componente com o qual ele pode sofrer, por exemplo, interações iônicas. A mistura de polímeros com sais inorgânicos é bastante proveitosa para produzir novos materiais com melhores propriedades térmicas, mecânicas e de separação (ex. de olefinas/parafinas, misturas de gases).^{4,5}

Polímeros contendo nitrogênio são usados para gerar complexos metálicos com metais de transição, nos quais o átomo de nitrogênio forma uma ligação coordenada com íons metálicos.^{6,7} Estes complexos têm aplicações como catalisadores, resinas de troca iônica, pilhas, inibidores de corrosão e preparação de circuitos impressos sobre superfícies poliméricas microscopicamente lisas. Em decorrência desta potencialidade, a interação de poli(vinilpiridinas) (PVP) com superfícies de cobre tem sido investigada sob diversos aspectos nos últimos anos.⁸ Contrário ao bem conhecido fenômeno plastificante, os metais tipicamente aumentam a temperatura de transição vítrea dos polímeros que contém grupos ligantes em suas cadeias⁹. A interação específica geralmente pode ser caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho por que estas interações afetam a densidade eletrônica dos átomos, provocando mudanças em ordens de ligações e conseqüentemente um deslocamento da banda de absorção pode ser observada.^{10,11}

O cobre, devido as suas propriedades, encontra uma variedade enorme de aplicações: motores e circuitos elétricos, tubulações, telefones, etc. É um metal relativamente nobre, entretanto, é suscetível à corrosão por ácidos e por soluções alcalinas fortes, especialmente na presença do oxigênio.¹² Estudos têm mostrado que alguns compostos poliméricos são estáveis inibidores de corrosão para materiais metálicos. A interação destes polímeros com a superfície metálica induz a formação de um filme

polimérico protetor que retarda a corrosão.¹³ O polímero poli(4-vinilpiridina) (P4VP), tem sido estudado como inibidor para inúmeros metais, como Fe, Cu, Al e Zn.¹⁴ Entretanto, não existem informações disponíveis na literatura sobre o efeito da estrutura química do polímero sobre as reações de oxidação-redução do cobre, mas sabe-se que devido à diferença na posição do substituinte (átomo de nitrogênio), as propriedades destas macromoléculas e de seus complexos mostram-se significativamente distintas, como por exemplo, as propriedades térmicas, mecânicas e espectroscópicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros

O termo “polímeros” vem do grego (“muitas partes”) e é indefinido, no sentido de que o menor comprimento ou tamanho de molécula não é especificado. Entretanto, essa expressão é geralmente aceita como significando uma molécula muito maior, de tamanho tal que as propriedades associadas às moléculas de cadeia longa tenham-se tornado evidentes.¹⁵ Um conceito mais geral seria: “polímeros são macromoléculas constituídas de unidades repetitivas, ligadas através de “ligações covalentes””.¹⁶

Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena e podendo atingir valor ilimitado, as propriedades dessas moléculas – que se chamam então macromoléculas – ganham características próprias, gerais, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes. Essas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras; a forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular têm papel importante.¹⁵

As soluções que contem polímeros são viscosas e quando se dá a evaporação do solvente elas resultam na formação de filmes, enquanto que as soluções de substâncias sólidas de baixo peso molecular geram cristais ou pós. Esse, aliás, é um dos meios mais simples e imediatos para o reconhecimento das macromoléculas: capacidade de formação de filmes, ou películas.¹⁵

Os polímeros podem ser classificados de acordo com as formas representadas na Figura 1. Polímero cristalino é aquele em que as cadeias poliméricas estão arranjadas de tal forma que resulta numa estrutura regular repetitiva rigidamente empacotada, formando uma estrutura altamente ordenada como pode ser vista na Figura 1(A). Semicristalino quando as moléculas exibem um empacotamento regular, ordenado, em determinadas regiões. Como pode ser esperado, este comportamento é mais comum em polímeros lineares, devido a sua estrutura regular como mostra a Figura 1(B). E Amorfo quando as moléculas estão orientadas aleatoriamente e entrelaçadas (lembram um prato de *espagueti* cozido) como exibida na Figura 1(C). Os polímeros amorfos são, geralmente, transparentes.¹⁷

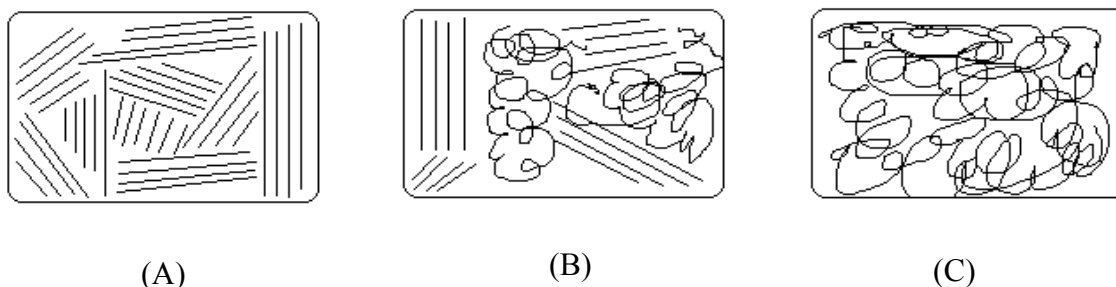


Figura 1 - Ilustração dos arranjos macromoleculares - (A) cristalino, (B) semicristalino, (C) amorfo.

2.2. Complexos Polímero-Metal

Um complexo polímero-metal é caracterizado como sendo resultado de uma interação ácido-base entre “porções” básicas da cadeia polimérica e íons metálicos, através da formação de ligações coordenadas.¹⁸

Quando um ligante polimérico é misturado com o íon metálico, a estrutura de coordenação, neste tipo de complexo polímero-metal, pode não ser bem definida. Interações polímero-metal podem ser favorecidas e/ou desfavorecidas por efeitos estéreos ou conformação da cadeia polimérica, fazendo com que a coordenação não se de necessariamente entre todos as “porções” da cadeia polimérica e os íons metálicos.

Os sais de metais de transição comportam-se diferentemente dos plastificantes, tendo baixa massa molar e aumentando a temperatura de transição vítrea dos complexos

poliméricos. As mudanças na T_g e das propriedades mecânicas, são atribuídas à formação de complexos de coordenação entre o metal do sal e o polímero.¹⁹

2.3. Análise Térmica

O termo *Análise Térmica* é usado para um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física da substância é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura. Ela possibilita caracterizar qualitativa e quantitativamente um grande número de materiais em uma larga faixa de temperatura.²⁰

2.3.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica onde a diferença de temperaturas ($T_{\text{amostra}} - T_{\text{referência}}$) é registrada em função da temperatura do sistema, à medida que a amostra é aquecida ou arrefecida, a uma velocidade constante.²¹

Através da técnica de DSC (do inglês Differential Scanning Calorimetry) pode-se avaliar quantitativamente as transições térmicas de primeira e segunda ordem de sistemas poliméricos. As variações de entalpia são chamadas transições de primeira ordem e estão ilustradas na Figura 2, como exemplos o ponto de fusão (T_f) que se caracteriza como um pico endotérmico, resultante da absorção de calor pela amostra, cristalização (T_c) caracterizada por um pico exotérmico, no qual ocorre a liberação de calor pela amostra. As transições de segunda ordem são acompanhadas de variação da capacidade calorífica da amostra, juntamente com variações dimensionais e viscoelásticas,²² tendo como exemplo a transição vítrea (T_g), que não envolve nenhuma absorção ou liberação de calor, assim não há variação de entalpia.

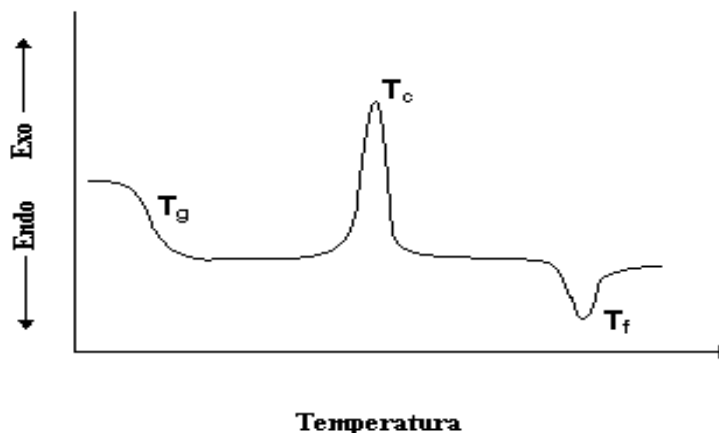


Figura 2 - Esquema de uma curva obtida por calorimetria exploratória diferencial (DCS).

2.3.2. Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica térmica onde a massa da amostra é registrada em função da temperatura ou tempo.

São freqüentemente usados três modos distintos em termogravimetria: Termogravimetria isotérmica, na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo, a temperatura constante, Termogravimetria quase isotérmica, na qual a amostra é aquecida até massa constante, numa série de patamares de temperatura e Termogravimetria dinâmica, onde a amostra é aquecida com um programa de temperatura predeterminado, preferencialmente linear.²³ A Figura 3 mostra uma curva termogravimétrica típica.

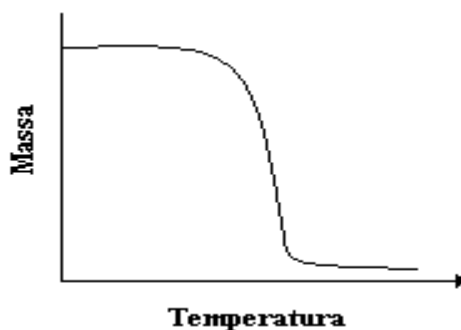


Figura 3 - Esquema de uma curva termogravimétrica típica com uma única perda de massa.

2.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectrofotometria é o processo instrumental de medição baseado nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética em alguma região do espectro eletromagnético.²⁴ A porção do espectro percebida pelo olho humano (região visível) está compreendida entre comprimentos de onda de 380 nm e 780 nm e, acima desse limite, até cerca de 50.000 nm (faixa entre as regiões do visível e microondas), a radiação é chamada infravermelha (IV). A porção de maior utilidade está situada entre 4000 – 200 cm^{-1} . A frequência ou comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de forças das ligações e da geometria do composto. As posições de bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de onda, recíproco do comprimento de onda, cuja unidade é o centímetro inverso (cm^{-1}).²⁴

A absorção de radiações eletromagnéticas por átomos ou moléculas exige que elas tenham energia apropriada e que haja um mecanismo de interação que permita a transferência de energia. O mecanismo apropriado à excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula durante as vibrações; a transferência de energia ocorre, então, por interação destes dipolos oscilatórios com o campo elétrico oscilatório da luz (radiação infravermelha) desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma.²⁴

Os espectros das moléculas poliatômicas e complexos metálicos são, em geral, bastante complexos. Torna-se, no entanto, possível e útil, atribuir certas bandas relativas a grupos funcionais da molécula, que normalmente são sensíveis às interações intermoleculares. Por exemplo, as bandas de absorção de estiramento dos grupos –OH, ocorrem na região entre 3000 e 3600 cm^{-1} , estiramento –NH, na região entre 3300 e 3500 cm^{-1} , –CN (nitrilas) entre 2100 e 2400 cm^{-1} , e em estiramentos de grupos carbonílicos na faixa de 1720 à 1780 cm^{-1} . A espectroscopia do infravermelho, é por isso, um poderoso meio de elucidação da estrutura.²⁵

2.5. Estudos Voltamétricos

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos três eletrodos: um eletrodo de trabalho (ET), no qual ocorre a eletrólise, um eletrodo de referência (ER) e um eletrodo auxiliar (EA). O potencial é variado a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente *vs* potencial obtida é chamada de voltamograma.²⁶

Na técnica voltamétrica denominada voltametria cíclica, tem-se uma variação triangular do potencial. O potencial é cíclico entre dois valores, primeiro ocorre um aumento linear até um potencial máximo e depois decresce linearmente com a mesma inclinação voltando para seu potencial inicial. Um voltamograma cíclico é obtido através da relação corrente *vs* potencial.

Métodos voltamétricos podem ser utilizados no estudo das propriedades de passivação característica de certos polímeros, que ao interagirem com algumas superfícies metálicas induzem a formação de um filme polimérico protetor que retarda a corrosão do metal.²⁷ Assim a voltametria cíclica mostra-se muito útil ao permitir estabelecer correlações entre os potenciais aplicados ao eletrodo de trabalho, na presença e ausência de polímeros, e os compostos gerados, que em primeira instância medem a potencialidade do polímero como inibidor de corrosão. A classe de polímeros poli(vinilpiridina) tem sido estudada como inibidor de corrosão para vários metais.^{13,14}

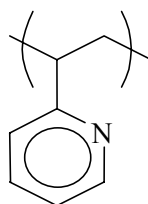
3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o preparo e o estudo das propriedades micro e macroscópicas dos filmes obtidos a partir da mistura de poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e sais de cobre(II), fazendo uso de técnicas de análise térmica, espectroscopia na região do infravermelho, bem como investigar, preliminarmente, a potencialidade do polímero P2VP como inibidor de corrosão para o cobre.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Neste trabalho foi utilizado o polímero poli (2-vinilpiridina) (P2VP) comercial produzido pela Scientific Polymer Products. Com massa molar média de 200.000g mol^{-1} , apresenta T_g na faixa de $92\text{ }^\circ\text{C}$ a $104\text{ }^\circ\text{C}$ e se caracteriza como um polímero amorfo. A fórmula estrutural da unidade monomérica do polímero esta apresentada na Figura 4.



P2VP

Figura 4 - Estrutura da unidade monomérica do polímero poli(2-vinilpiridina) P2VP.

Os sais utilizados no trabalho estão apresentados na Tabela 1, juntamente com suas procedências.

Tabela 1. Sais utilizados no desenvolvimento do trabalho.

SAIS	FABRICANTE
Cloreto de cobre (II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	VETEC Química Fina
Sulfato de cobre (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	Nuclear
Tiocianato de potássio (KSCN)	Merck
Tiocianato de cobre (I)	Aldrich

Para a dissolução dos reagentes foi utilizada solução de ácido acético (HOAc), produzido pela Reagentes Analíticos Dinâmica. Os Reagentes utilizados no presente trabalho não foram purificados.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Preparação das misturas

4.2.1.1. Polímero/Sal de Cu(II)

Iniciando com massa de 0,5 g de P2VP, colocou-se em um béquer e dissolveu-se em 15 mL de solução de ácido acético 3 % como solvente, manteve-se a solução sob agitação até a dissolução do polímero. A quantidade de sal foi calculada em razão mol (unidade monomérica)/mol entre o polímero P2VP e os sais de cobre (II). O sal foi dissolvido com a mínima quantidade de solução 3 % de ácido acético e depois misturou-se à solução do polímero P2VP. A solução foi mantida sob agitação durante 3 hs. Após este período a mistura foi vertida em uma placa de poliestireno de 15 cm de diâmetro e mantida na capela, sendo em seguida transferida para uma estufa onde se deu a evaporação completa do solvente. O filme formado sobre a placa foi posteriormente utilizado nas análises.

4.2.1.2. Polímero/KSCN

Foi preparado 100 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de ambos, P2VP e KSCN. Primeiramente dissolveu-se a massa calculada a partir do volume e da concentração desejada do polímero em 40 mL de ácido acético 3 %, mantendo-se a solução sob constante agitação até a completa dissolução. A solução foi transferida para um balão de 100 mL e então adicionada à solução de KSCN, preparada em 30 mL de ácido acético 3 %. O volume restante no balão foi completado utilizando a solução de ácido acético 3 % e a mistura foi deixada sob agitação durante 12 hs para posteriormente realizar as análises.

4.2.1.3. Polímero/CuSCN/KSCN

Dissolveu-se a massa de 0,5 g de P2VP em um béquer utilizando 15 mL de solução de ácido acético 3% como solvente, manteve-se a solução sob agitação. A quantidade do sal foi calculada em razão mol (unidade monomérica)/mol entre o polímero P2VP e os sais de

tiocianato na razão de 2/1/1. Foram acrescentados aos sais 20 mL de solução 3 % de ácido acético para a dissolução, a solução foi deixada sob agitação durante 4 hs e depois misturada à solução do polímero P2VP. A mistura foi mantida sob agitação durante 24 hs, posteriormente foi filtrada utilizando um funil de Buchner. O produto foi deixado secar a temperatura ambiente, sendo então transferido para a estufa para completa evaporação do solvente. O produto obtido foi em seguida submetido à análise.

4.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin–Elmer modelo 16 PC, a partir de filmes e complexos obtidos.

4.2.3. Análises Termogravimétricas (TGA)

Os experimentos termogravimétricos foram realizados num equipamento Shimadzu TGA-50. Foram utilizadas massas entre 5,0 e 10,0 mg com taxas de aquecimento de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 600 °C, numa porta amostra de platina fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹.

4.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os experimentos foram realizados num equipamento Shimadzu DSC-50. Todas as medidas foram realizadas sob atmosfera inerte de gás nitrogênio e a T_g obtida no ponto médio da mudança de estados líquido e vítreo, sendo considerado para o estudo do seu comportamento nas misturas dos sistemas os dados obtidos na segunda etapa de aquecimento. Para se eliminar a história térmica das amostras, foram realizados choques térmicos, sendo as amostras aquecidas até 150 °C e posteriormente resfriadas em nitrogênio líquido. Em etapa posterior o aquecimento foi efetuado até 250 °C a uma velocidade de 20 °C min⁻¹.

4.2.5. Voltametria Cíclica

As soluções foram desoxigenadas através de borbulhamento de nitrogênio e mantidas isentas de oxigênio durante todos os experimentos. As experiências foram feitas em um potenciostato Radiometer Copenhagen VoltaLab® 10 juntamente com o logiciário VoltaMaster 4.0. O contra eletrodo (CE) era um bastão de grafite e o eletrodo de referência (ER) um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) conectado à célula através de um capilar de Luggin-Haber. Todos os potenciais mencionados neste trabalho referem-se a este eletrodo. O eletrodo de trabalho (ET) era um disco de cobre eletrolítico (99,99 % de pureza) com área geométrica de $0,52 \text{ cm}^2$. Antes dos experimentos, a superfície do eletrodo foi polida mecanicamente com lixa e em seguida com alumina $1,0 \mu\text{m}$ e $0,05 \mu\text{m}$, limpa em ultra-som, desengordurada com acetona, lavada com água desionizada e secada com jatos de ar. A técnica de análise foi a voltametria cíclica aplicada entre o potencial catódico $E_{\lambda,c} = -1,05 \text{ V}$ e o potencial anódico $E_{\lambda,a} = 1,0 \text{ V}$ após polarização catódica em $-1,2 \text{ V}$ por 3 minutos. Outras perturbações potencial/tempo empregadas são indicadas para cada caso particular. Na Figura 5 temos a ilustração da célula eletrolítica utilizada nos experimentos.

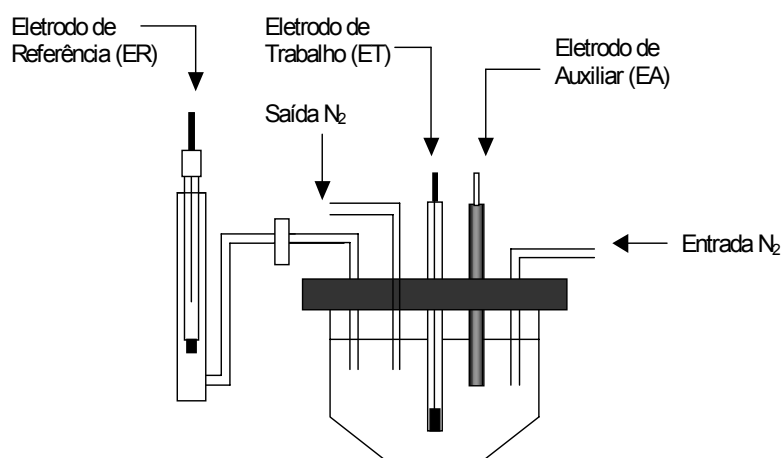


Figura 5 - Representativo esquemático da célula eletrolítica utilizada nos experimentos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Complexos Formados entre P2VP e os Sais de Cobre (II)

5.1.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Nesta etapa do trabalho serão discutidos os aspectos de coordenação do centro metálico de Cu(II) com o polímero P2VP, com base nos estudos dos espectros vibracionais na região do infravermelho, através de caracterização dos deslocamentos de bandas fundamentais do P2VP. Na Figura 6 estão apresentados os espectros do polímero puro e dos complexos com os sais de cobre (II).

A bandas em 1590, 1473, 1433, 993 e 625 cm^{-1} são referentes aos estiramentos do anel piridínico e em 733 cm^{-1} de deformação angular C-H do anel.²⁸ A banda em 1592 cm^{-1} está relacionada com a vibração de estiramento C-N, na posição orto do anel piridínico do polímero puro. Esta banda característica exhibe um deslocamento para números de onda maiores quando o átomo de nitrogênio está coordenado a íons metálicos. A formação de ligação Cu(II)-nitrogênio piridínico ocorre por doação do par eletrônico e os aspectos sinérgicos de retrodoação que se manifestam neste tipo de ligação levam a um aumento na ordem de ligação C-N, o que provoca um deslocamento para números de onda maiores.

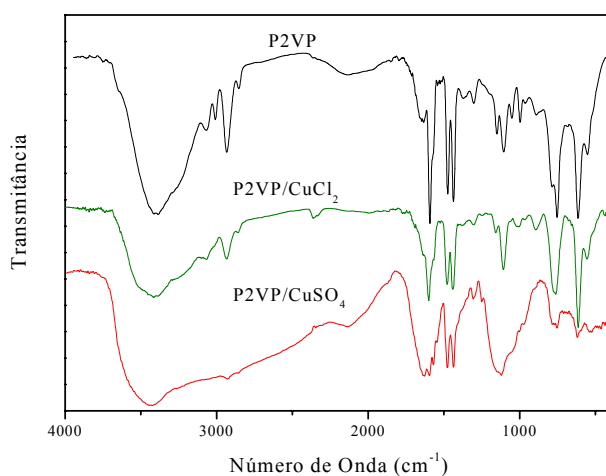


Figura 6 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o polímero P2VP e para os complexos P2VP/Cu(II) na razão de 4/1, obtidos com os ânions cloreto e sulfato.

Na Figura 7 estão apresentados os espectros na região do infravermelho do polímero P2VP puro e dos complexos formados com CuCl_2 , em diversas razões molares, dando ênfase à região de 1750 a 1400 cm^{-1} .

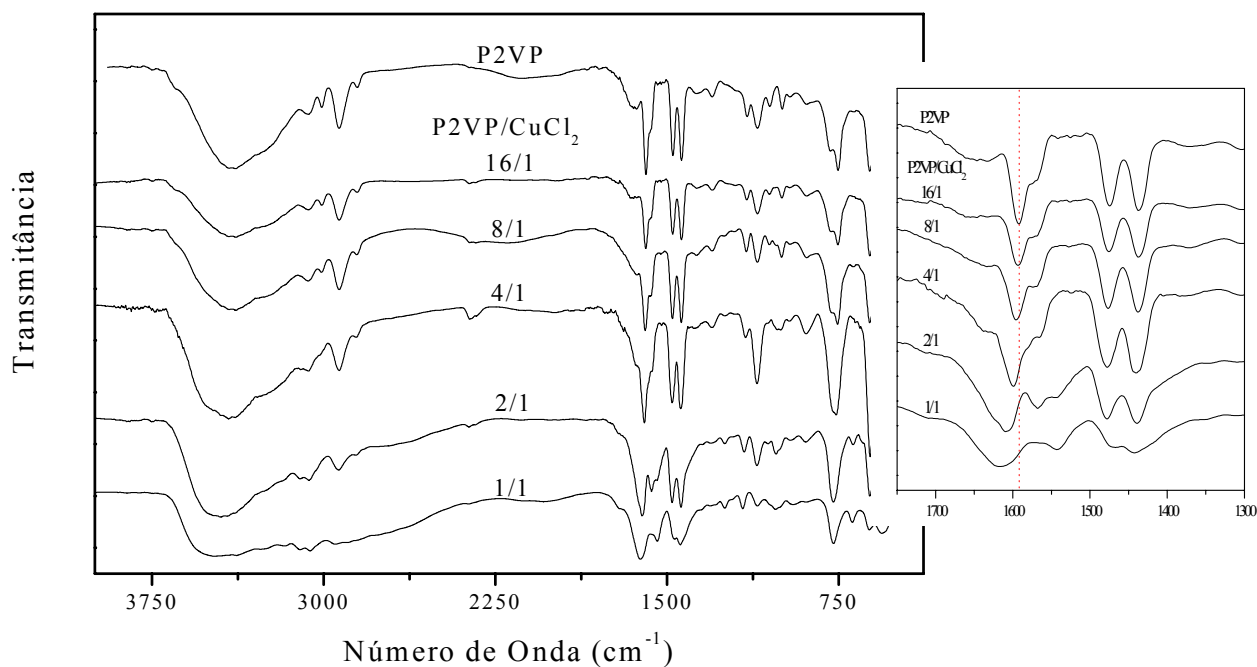


Figura 7 – Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 380 cm^{-1} para o polímero puro e para os complexos P2VP/ CuCl_2 , tendo a razão molar indicada. Gráfico inserido: ampliação da região entre 1750 – 1300 cm^{-1} .

O aumento na proporção de CuCl_2 na amostra provoca o deslocamento da banda característica do polímero para um número de onda superior, visualizado pela comparação em relação à linha vermelha em destaque no gráfico inserido na Figura 7, o que caracteriza a ligação entre o nitrogênio piridínico e o íon cobre (II) formando o complexo. Sugere-se que a presença de nitrogênio no anel piridínico facilita a sobreposição do orbital d do íon metálico. A variação no número de onda é de aproximadamente 25 cm^{-1} . É importante ressaltar que um aumento na quantidade de íons Cu(II) na mistura, a partir da relação 1/1 não provoca mudanças na banda de absorção, como podemos observar na Figura 8. Interpretamos o resultado como sendo um ponto a partir do qual não há mais sítios de coordenação, isto é átomos de nitrogênios disponíveis para a complexação.

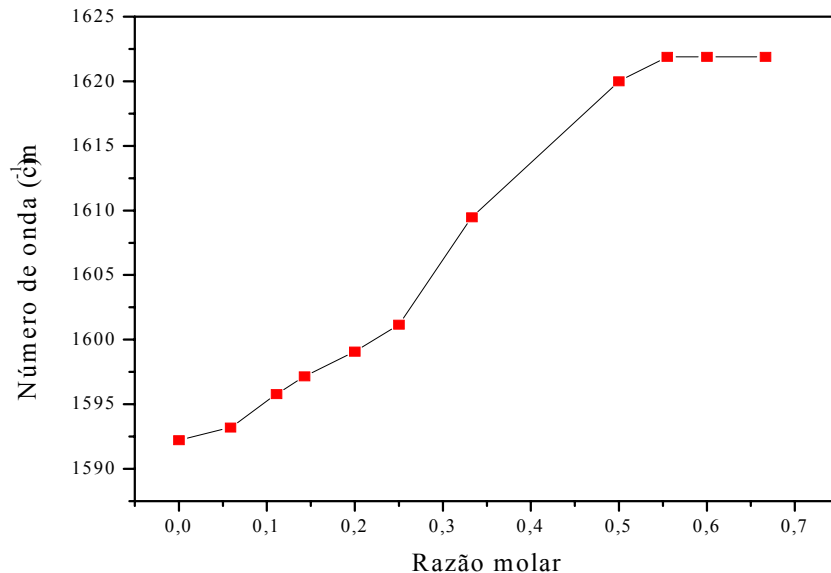


Figura 8 - Variação do número de onda do estiramento C-N do anel piridínico em função da razão molar de CuCl_2 presentes nos complexos.

A forma como o ânion sulfato encontra-se no complexo pode ser avaliada com base no número de bandas presentes na região entre 1200 e 900 cm^{-1} . O ânion sulfato apresenta nesta região do espectro duas bandas vibracionais que são características do estiramento S-O, 990 cm^{-1} espécie A_1 ativa no Raman, e 1100 cm^{-1} espécie T_2 ativa no Raman e no infravermelho. Se o sulfato coordena-se na forma monodentada (C_{3v}) ou bidentada (C_{2v}) o número de bandas originadas pelo abaixamento da simetria é diferente, sendo 2 no caso de coordenação monodentada, originadas pelo desdobramento da espécie de simetria T_2 em duas, A_1+E . No caso de coordenação bidentada formando ponte entre dois centros metálicos são observadas 3 bandas, de simetria $A_1+B_1+B_2$.²⁵

O íon sulfato livre pertence ao grupo de ponto T_d . A formação do complexo leva ao abaixamento da simetria que é diferente para complexos unidentados e bidentados, como ilustra o esquema da Figura 9.

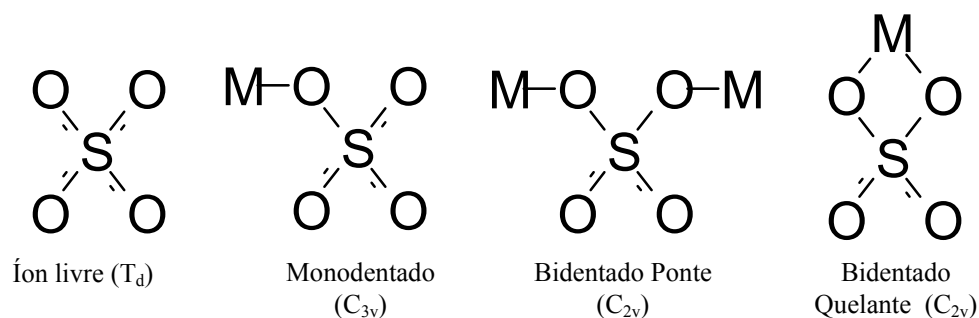


Figura 9 - Possíveis formas de coordenação para o íon sulfato, juntamente com seu grupo de ponto.

Para os complexos P2VP/CuSO₄ os resultados obtidos com a espectroscopia vibracional na região do infravermelho são de difícil interpretação devido à sobreposição de bandas que caracterizam o polímero P2VP puro e as que caracterizam o tipo de coordenação do sulfato. Isso pode ser observado na Figura 10, onde a região compreendida entre 950 e 1200 cm⁻¹, útil no estudo da forma de coordenação ao ânion sulfato, se apresenta em uma forma muito alargada, dificultando uma análise mais detalhada, além do fato já citado de haver sobreposição com bandas do polímero P2VP, fato este que não ocorre com o polímero P4VP onde a coordenação do sulfato fica definida como bidentada.²⁹, a partir de relação polímero/Cu(II) de 3/1. No P4VP a maior disponibilidade dos átomos de nitrogênio, comparada com o P2VP deve favorecer essa forma de coordenação do sulfato, fato que não deve ocorrer com o polímero P2VP. De qualquer forma, os resultados não são conclusivos sobre a coordenação do sulfato, havendo apenas a evidência experimental da coordenação Cu(II)-N.

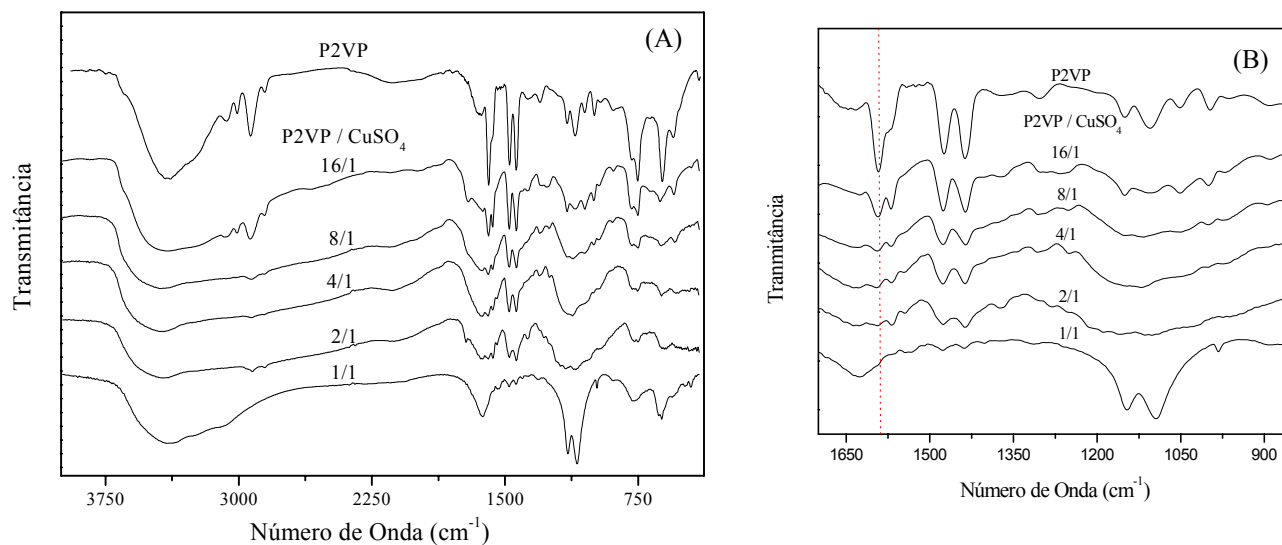


Figura 10 – Espectros na região do infravermelho entre 4000 e 380 cm^{-1} (A) para o polímero puro e para os complexos P2VP/ CuSO_4 , tendo a razão molar indicada. Ampliação da região entre 1700 – 850 cm^{-1} (B).

5.1.2. Análises Térmicas

5.1.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O polímero P2VP puro exibe uma T_g em 94 $^{\circ}\text{C}$. Misturado os sais de cobre(II) ao polímero, observamos um aumento nos valores de T_g , como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores da T_g dos complexos formados entre P2VP/ Cu(II) , tendo como ânions cloreto e sulfato.

Razão Molar P2VP/ Cu(II)	Valores de Temperatura de T_g ($^{\circ}\text{C}$)	
	Ânion Cloreto	Ânion Sulfato
16/1	110	134
8/1	112	163
4/1	112	193
2/1	113	196
1/1	114	218

Quando a análise foi realizada na presença de CuCl_2 em menor proporção, sendo a relação P2VP/ CuCl_2 de 16/1, o valor da T_g teve um acréscimo de 16 °C e à medida que essa proporção foi aumentada observamos um aumento gradativo, mas não acentuado, tendo a T_g chegado ao valor de 115 °C na proporção 1/1, evidenciado na Figura 11. Sugerimos que este aumento seja consequência da redução da mobilidade da cadeia polimérica devido a complexação dos íons Cu(II) com o nitrogênio piridínico.

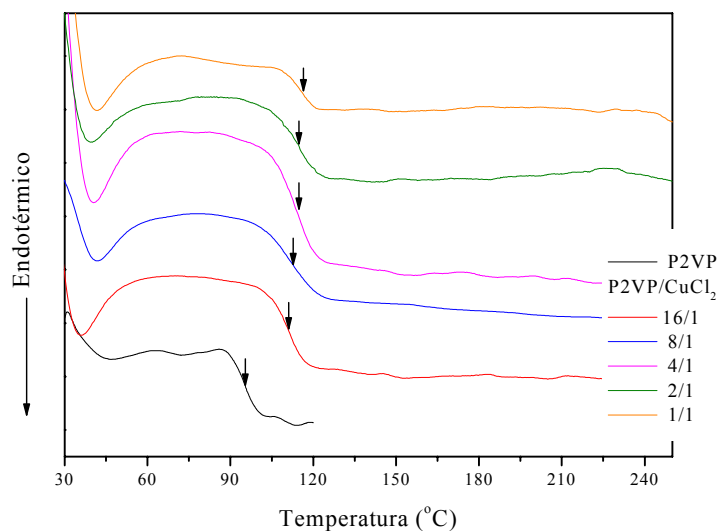


Figura 11 – Curvas de DSC para o P2VP puro e para os complexos P2VP/ CuCl_2 , nas proporções indicadas.

As análises realizadas na presença de CuSO_4 apresentam um aumento máximo na T_g do P2VP de 124 °C, variando de 94 °C para o P2VP puro a 218 °C para os complexos P2VP/ CuSO_4 na razão 1/1, ilustrada na Figura 12. Este aumento pode ser atribuído a formação de ligações por ponte do sulfato, que restringe a mobilidade da cadeia, fazendo a variação da T_g ser maior que no caso dos complexos com CuCl_2 , fato este que pode ser observado na Figura 13.

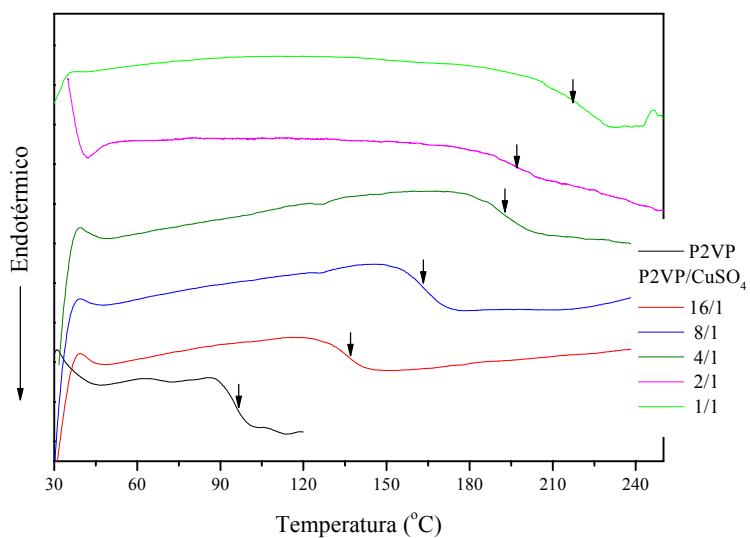


Figura 12 - Curvas de DSC para o P2VP puro e para os complexos P2VP/CuSO₄, nas proporções indicadas.

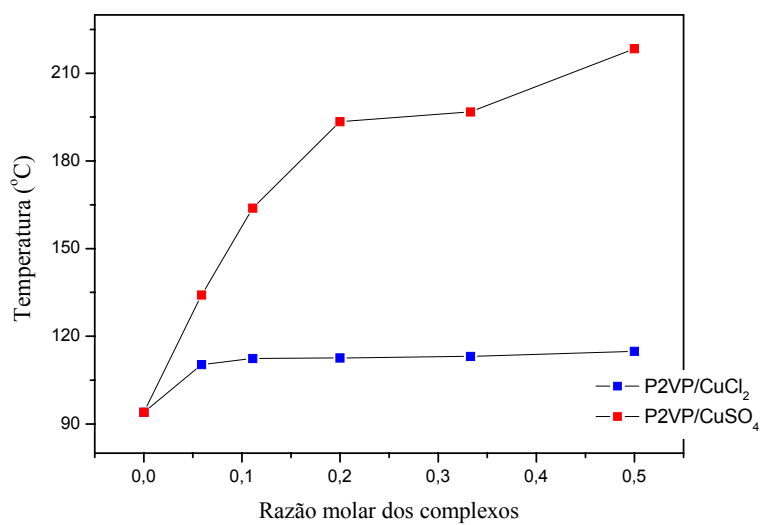


Figura 13 - Gráfico da temperatura de transição vítrea do P2VP em função da razão molar de CuCl₂ e CuSO₄ presentes nos complexos.

5.1.2.2. Termogravimetria

A Figura 14 mostra a curva termogravimétrica para o polímero P2VP. Observa-se uma perda de massa entre 25 e 100 °C, provavelmente devido à perda de umidade presente na amostra. O polímero apresenta apenas um estágio de decomposição, que se inicia em 370 °C, e finaliza-se em cerca de 500 °C.

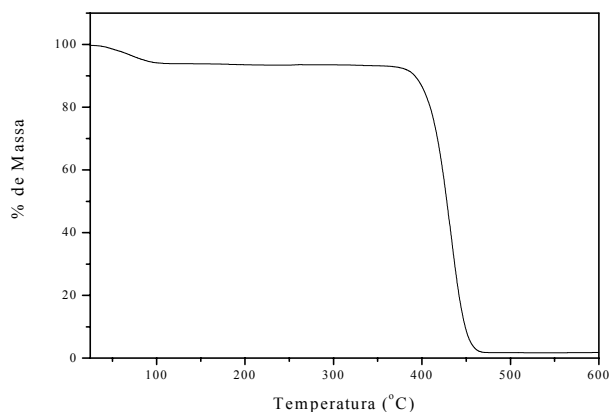


Figura 14 - Curva termogravimétrica para o polímero P2VP puro.

Nas curvas de termogravimetria apresentadas na Figura 15, observa-se que com a formação do complexo P2VP/CuCl₂, conforme razão indicada, há uma diminuição da temperatura de decomposição do polímero a medida que a proporção de Cu(II) é aumentada.

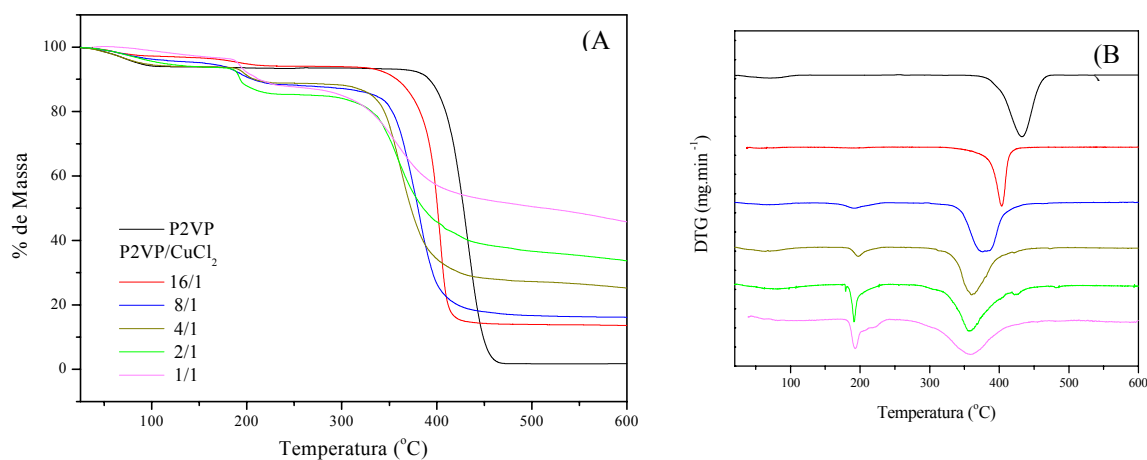


Figura 15 - Curvas termogravimétricas (A), com razão molar indicada, e derivadas primeiras das curvas termogravimétricas (B), para o polímero puro e os complexos P2VP/CuCl₂.

Esta diminuição se deve a interação íon metálico/nitrogênio piridínico que provoca mudanças significativas na distribuição eletrônica no anel piridínico, podendo assim, afetar as ordens de ligação e conseqüentemente a energia das mesmas.

Outra perda de massa é observada entre 150 e 250 °C para os complexos P2VP/CuCl₂. Verificou-se que esta perda de massa é dependente da concentração de Cu(II), sendo maior para amostras com maior concentração de íons Cu(II). Para o complexo com razão molar P2VP/Cu(II) de 16/1 esta perda de massa é 3,12 % e para a razão 1/1 esta perda é de 9,72 %. Essa perda provavelmente deve-se à perda de moléculas de água coordenada, não descartando também a possível presença de moléculas de ácido acético, que para o complexo com P4VP foi detectada por espectroscopia no infravermelho acoplada a um forno²⁹.

A Tabela 3 apresenta as temperaturas de decomposição do polímero no ponto inicial e final para o P2VP puro e para os complexos P2VP/CuCl₂ formados.

Tabela 3 – Temperatura inicial e final de decomposição do polímero P2VP e dos complexos P2VP/CuCl₂ formados.

Razão molar P2VP/CuCl₂	T. Inicial (°C)	T. Final (°C)
Polímero puro	370	500
16/1	332	593
8/1	323	591
4/1	310	592
2/1	300	596
1/1	272	595

A proporção 1/1 apresentou a menor temperatura de decomposição, sugerindo que nesta proporção haja a maior interação com o íon metálico. É também onde se observa através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho o grau de complexação máximo entre íon metálico/nitrogênio piridínico. Estes resultados sugerem uma relação de íons Cu(II)/P2VP da ordem de 1/1, contrariamente ao observado para o polímero P4VP,³⁰ onde uma relação 1/2 foi observada. Efeito estéreo, devido a presença do átomo de

nitrogênio na posição 2 do anel, deve ser predominante e responsável por tal comportamento. A Figura 16 mostra uma sugestão de coordenação do íon Cu(II), tendo como ânion o cloreto.

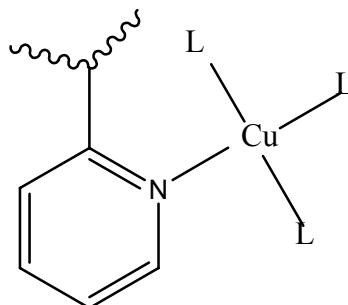


Figura 16 – Representação esquemática do complexo P2VP/Cu(II) com o ânion cloreto. L= molécula do solvente ou ligante cloro.

Diferindo do P2VP puro e dos complexos formados com CuCl_2 , que apresentam apenas um estágio de degradação, os complexos P2VP/ CuSO_4 apresentam dois estágios de degradação, como se pode observar mais claramente nas curvas termogravimétricas derivadas, apresentadas na Figura 17.

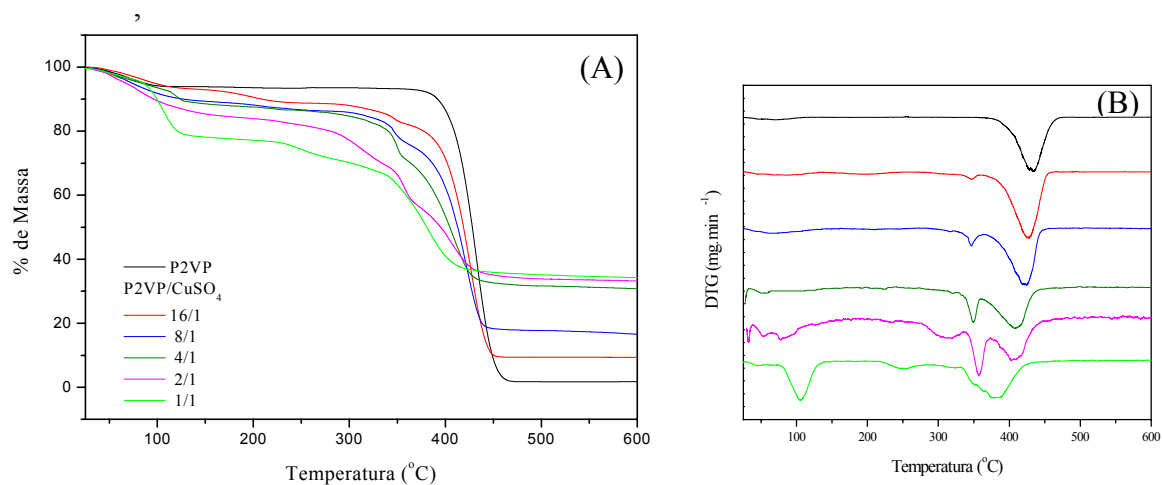


Figura 17 - Curvas termogravimétricas (A), com razão molar indicada, e derivadas primeiras das curvas termogravimétricas (B) para o polímero puro e os complexos P2VP/ CuSO_4 .

Verifica-se na Tabela 4 que como nos complexos P2VP/CuCl₂, a medida que a concentração de íons Cu(II) é aumentada, há um aumento gradativo de perda de massa no primeiro estágio de degradação do polímero, ou seja, ocorre uma maior perda de massa a uma temperatura menor. Este fato sugere que a estabilidade térmica é influenciada pelos íons Cu(II), visto que os complexos sofrem decomposição a uma temperatura menor que a do P2VP puro. Na razão molar 1/1 (P2VP/CuSO₄) temos uma maior quantidade de água presente, bem como uma nítida mudança na forma de degradar o material, já que o perfil da curva termogravimétrica se mostra diferente frente às curvas nas outras razões molares. Esta também é a proporção que apresenta o grau de complexação máximo entre íon metálico/nitrogênio piridínico, mas este dado não ficou claro nas análises de infravermelho e por isso não nos possibilita sugerir uma forma de coordenação do íon Cu(II) tendo como ânion o sulfato.

Tabela 4 - Temperatura inicial e final de decomposição registradas para primeira e segunda perda dos complexos P2VP/CuSO₄.

Razão molar P2VP/CuSO ₄	1ª Perda		2ª Perda	
	T.Inicial (°C)	T.Final (°C)	T.Inicial (°C)	T. Final (°C)
Polímero puro	370	500	-	-
16/1	320	360	360	545
8/1	318	364	364	516
4/1	325	360	360	530
2/1	336	374	374	540
1/1	330	368	368	525

5.2. Estudos Voltamétricos do P2VP sobre eletrodo de cobre

A Figura 18 mostra os voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de cobre.

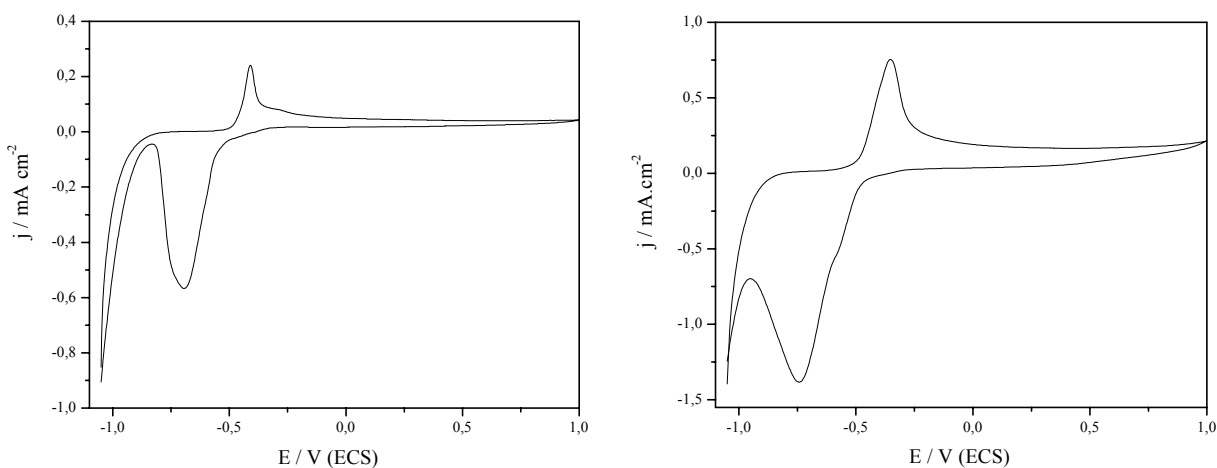


Figura 18 - Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de cobre. Velocidades de variação do potencial igual a 10 mV s^{-1} (A) e 100 mV s^{-1} (B); (HOAc 3%, KSCN, P2VP $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Nesta figura observa-se que as densidades de corrente registradas em toda a faixa de potencial estudada foram consideravelmente baixas na presença de P2VP, indicando que este polímero participa da formação de um filme cujo efeito passivante é acentuado.

Outrossim, não se verifica a ocorrência do processo de transpassivação do eletrodo em torno de $+0,80 \text{ V/ECS}$ para eletrodos de cobre imersos em soluções contendo P2VP, como observado para o polímero poli(4-vinilpiridina) (P4VP) no mesmo meio considerado²⁹.

O processo de formação e crescimento do filme polimérico sobre a superfície do eletrodo consiste em uma etapa inicial de dissolução-precipitação, a qual está associada ao pico I (Figura19) e corresponde à oxidação $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(I)$. De acordo com Son e col.³⁰, o íon $\text{Cu}(I)$ participa uma reação química na seqüência originando CuSCN (na ausência do

polímero). Todavia, nas nossas condições de trabalho, além do filme de CuSCN ocorre também a formação de um complexo polimérico Cu^I/P2VP/SCN. No caso do polímero P2VP, a espécie de Cu(I) é estável, pois a oxidação Cu(I)/Cu(II) não é claramente observada no voltamograma, contrariamente ao que é observado para o polímero P4VP.²⁹

A Figura 19 mostra os voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de cobre em solução de HOAc 3 % , KSCN 0,10 mol L⁻¹ e polímero P2VP 0,10 mol L⁻¹, registrados com $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ para potenciais de inversão anódicos ($E_{\lambda,a}$) crescentes, como indicado na figura inserida. O estudo da influência de $E_{\lambda,a}$ no perfil voltamétrico do cobre permite estabelecer a interdependência entre os processos de óxido-redução que ocorrem na superfície do eletrodo. Na presença de P2VP é possível observar que o pico I (oxidação Cu(0)/Cu(I)) está inter-relacionado ao pico IV (redução Cu(I)/Cu(0)). Quando a excursão do potencial no sentido anódico estende-se até $E > E_p^I$ percebe-se apenas um ombro II pouco pronunciado, com correspondente redução em III. Estes resultados evidenciam que o polímero P2VP leva a estabilização de complexo com Cu(I).

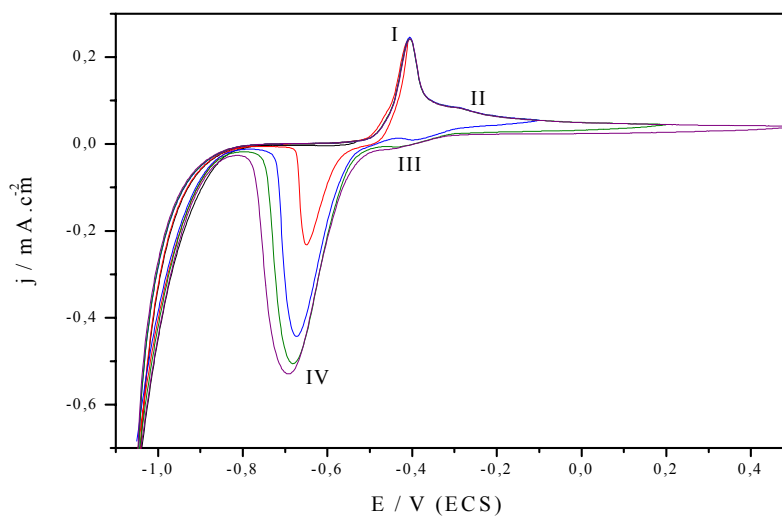


Figura 19 - Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de cobre obtidos com velocidades de variação do potencial igual a 10 mV s^{-1} registrados variando-se o potencial de inversão anódico ($E_{\lambda,a}$) na presença de P2VP.

Uma outra evidencia do mecanismo proposto é a cor do complexo gerado na superfície do eletrodo, que como o complexo P2VP/Cu(I) que foi sintetizado, é um pó desprovido de cor. Isto é o que se espera de complexos formados com Cu(I), visto que não temos transição eletrônica d-d em um sistema d^{10} , e a possível transferência de carga do metal para o ligante em um complexo d^{10} com uma estrutura aromática também não ocorre na região do visível. A Figura 20 mostra os espectros na região do infravermelho para o polímero P2VP puro, para o complexo sintetizado e para o filme formado na superfície do eletrodo de cobre, aplicando-se um potencial constante de $-0,45$ V/SCE durante 30 minutos.

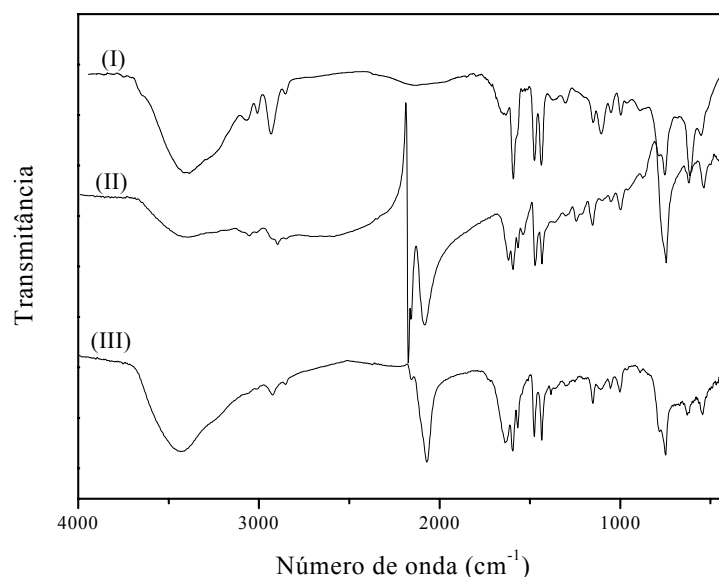
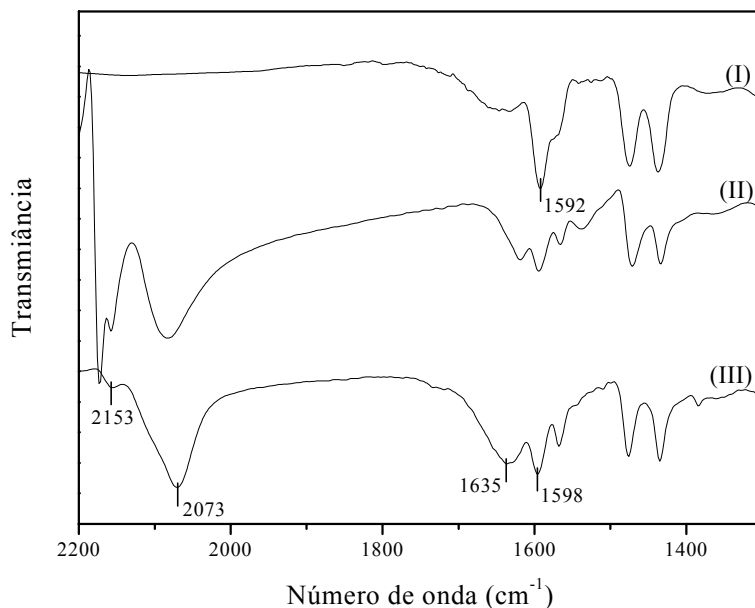


Figura 20 – Espectros na região do infravermelho, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , para o polímero P2VP puro (I), para o complexo sintetizado (II) e para o filme gerado na superfície do eletrodo (III).

Os espectros na região do infravermelho mostram, para o filme com P2VP, um deslocamento da banda de estiramento C-N do anel piridínico de 1592 cm^{-1} para 1635 cm^{-1} , que indica a complexação pela coordenação entre os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos do P2VP e o íon cobre, que pode ser observado mais nitidamente na Figura 21. Nesta mesma figura é possível observar a semelhança entre os espectros do complexo sintetizado e o do filme gerado no eletrodo. Na presença de P2VP o filme obtido na

superfície do eletrodo apresenta duas bandas referentes ao estiramento C-N do SCN, uma banda bastante intensa próxima a 2071 cm^{-1} e outra banda fraca em 2153 cm^{-1} . Estes resultados indicam que o filme obtido na presença de P2VP contém o SCN ligado ao íon Cu(I) através do enxofre²⁵, sugerindo a formação de complexos de Cu(I) com os ligantes



P2VP e SCN, corroborando com os resultados obtidos através da voltametria cíclica.

Figura 21 – Espectros na região do infravermelho, na região de $2200\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$, para o polímero P2VP puro (I), para o complexo sintetizado (II) e para o filme gerado na superfície do eletrodo (III).

Os resultados indicam que, para o polímero P2VP, deva ocorrer estabilização dos íons Cu(I) após a complexação com o nitrogênio dos anéis piridínicos, numa simetria tetraédrica, característica desses íons, de forma contrária ao observado para o polímero P4VP, onde os átomos de nitrogênio (posição 4 do anel) estão mais disponíveis para adotar simetria quadrado planar ou octaédrica distorcida, o que não favorece o estado de Cu(I), possibilitando a oxidação a Cu(II). A estabilização dos íons Cu(I) para o P2VP parece, em primeira análise, conferir ao sistema com este polímero uma eficiência maior como inibidor de corrosão para o cobre, comparado com o polímero P4VP. Estudos futuros procurarão investigar estas hipóteses, bem como investigar as propriedades condutoras dessa classe de complexo e filmes formados em superfícies de cobre.

6. CONCLUSÕES

Os espectros dos complexos, na região do infravermelho, mostraram que a complexação ocorre por interação dos íons Cu(II) e os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos. A posição do átomo de nitrogênio na posição 2, passível dos efeitos estéreos, é decisivo na proporção obtida em unidade monomérica do polímero e íons de Cu(II). Para o complexo com CuCl₂ uma relação 1/1 foi obtida, entretanto para o complexo com sulfato de cobre, a interpretação dos resultados ficou prejudicada por vários motivos, dentre os quais podemos destacar a sobreposição de bandas do sulfato e do polímero, o que prejudicou qualquer estimativa com relação à coordenação nesses complexos.

Os resultados termogravimétricos e de calorimetria exploratória diferencial mostraram que há uma antecipação na temperatura de degradação dos complexos, quando comparadas as do polímero puro para ambos os complexos, redução esta dependente da quantidade de íons Cu(II) e que valor de T_g aumenta quando os complexos são formados, sendo muito mais significativo o aumento para o complexo com sulfato de cobre, onde uma maior rigidez da cadeia polimérica provavelmente deve estar associada à presença de sulfato na estrutura.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de cobre em meio de tiocianato de potássio e polímero P2VP mostraram a potencialidade desse polímero como um agente inibidor de corrosão para o cobre. A formação preferencial de complexos com Cu(I) em vez de Cu(II) parece estar conferindo uma boa estabilidade ao filme formado, diferentemente do observado para P4VP.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KALIYAPPAN,T.; KANNAN,P. **Prog. Polym. Sci.**, 25, 344, 2000.
2. RODRIGUES, J. R. da S.; MANGRICH, A. S.; SOLDI,V.; BERTOLINO, J.R.; PIRES,A.T.N. **Adv. Polymer Tech.**, 19(2), 113, 2000.
3. REEDJICK, J – **Metal Coordination by Natural Biomacromolecules – Macromolecular Symposia**, 80, 95-109 Março 1994 (MACROMOL SYMP)
4. HONG, S.U.; JIN, H.; WON. J.; KANG, Y.S. **Adv. Mater.** 12, 968, 2000.
5. BALFIORE, L.A.; MCCURDIE, M.P.; UEDA, E. **Macromolecules**, 26, 6908, 1993.
6. HIGUCHI, M.; IMODA, D.; HIRAO, T. **Macromolecules**, 29, 8277, 1996.
7. IVANOV, A.E.; GALAEV, I.Y.; KAZAKOV, S.V.; MATTIASSON, B. **J. Chromatogr.**, A907, 115, 2001.
8. EISH, J. J.; LASKOWSKI, J.; BIELIWSKI, J. e BOLESZLAWSKI, M. P. - **Journal of Material Science Letters**, 14(2), 146, 1995.
9. MCCURDIE, M.P.; BELFIORE, L.A. **Polymer**, 40, 2889, 1999.
10. COLEMAN, M.M.; GRAF, J.F.; PAINTER, P.C. **Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends; Technomic Publishing: Lancaster, PA**, 1991.
11. KUO, S.W.; CHANG, F.C. **Macromolecules**, 34, 5224, 2001.
12. CHETOUANI, A.; MEDJAHED, K.; BENABADJI, K. E.; HAMMOUTI, B.; KERTIT, S.; MANSRI, A. - **Progress in Organic Coatings**, 46, , 312, 2003.
13. ANNAND, R.R.; HURD, R.M.; HACKERMA, N. - **Journal of the Electrochemical Society**, 112, 138, 1965.
14. VASTAG, G.; SZOCS, E.; SHABAN, A.; KÁLMAN, E. - **Pure and Applied Chemistry**, 73, 1861, 2001.
15. MANO, E. B. – **Introdução a Polímeros**, Ed. Edgard Blucher, São Paulo 1988.
16. <http://www.fem.unicamp.br/~caram/POL%CDMEROS.ppt>. Acesso setembro 2005
17. <http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polimeros.html>. Acesso setembro 2005

18. KALIYAPPAN, T.; KANNAN, P. – **Co-ordination polymers**, **Progress in Polymer Science**, v.25, n.3, 343, 2000.
19. RODRIGUES, J. R. da S. Tese de Doutorado - “*Estudo das Propriedades Micro e Macroscópicas de Blendas de PA6/PPE compatibilizadas com SEBS e de complexo de PVP com Cu(II)* – Florianópolis – 2000.
20. HATAKEYAMA, T., QUINN, F, X. **Thermal Analysis**. (Grã-Bretanha) John Wiley & Sons, 1994, 3^a edição.
21. IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. – Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica, **Cerâmica**, 26, 17, 1980.
22. BROWN, M. E. – **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications**. New York: Chapman and Hall, 1988.
23. CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; GILBERTO, O. C. – **Química Nova**, 18, 1995.
24. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. L.; MORRIL, T. C. – **Spectrometric Identification of organic compounds**, 3 ed., New York, John Wiley e Sons, 1974.
25. NAKAMOTO, K. – **Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds**, New York, John Wiley e Sons, 1986.
26. VOGEL, A. I. – **Análise química quantitativa**, 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992.
27. ELKHAIR, A.; MOSTAFA, B.; ABDELWAHAAB, S. M.; MABROUK E. M. – **Surface & Coatings Technology**, 27, 4, 317, 1986.
28. KUO, S.W.; WU,C.H.; CHANG, F.C. **Macromolecules**, 37, 194, 2004
29. SANTANA, A. L. - Dissertação de Mestrado “*Complexos formados entre Poli(4-vinil piridina) e sais de cobre(II): Propriedades térmicas, espectroscópicas e eletroquímicas* – Florianópolis – 2004.
30. SON, Y.; DETACCONI N. R.; RAJESHWAR K. - **Journal Electroanalytical Chemistry**, v.345, 135, 1993