



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

---

**Complexos Formados entre Poli(4-vinilpiridina) e  
Sais de Cobre (II): Propriedades Térmicas,  
Espectroscópicas e Eletroquímicas**

---

**Adriana Lídia Santana**

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Bertolino

Florianópolis, Fevereiro de 2004

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

---

**Complexos Formados entre Poli(4-vinilpiridina) e  
Sais de Cobre (II): Propriedades Térmicas,  
Espectroscópicas e Eletroquímicas**

---

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

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Bertolino

**Adriana Lídia Santana**

Florianópolis, Fevereiro de 2004

“É melhor tentar e falhar, que se  
preocupar e ver a vida passar.  
É melhor tentar ainda que em vão, que  
sentar-se fazendo nada até o final.  
Eu prefiro na chuva caminhar, que em  
dias tristes em casa me esconder.”

Martin Luther King

"Dedico este trabalho a meus pais,  
**Lídia** e **Amilton** e as minhas irmãs

**Francisca e Paula**, pelo amor,  
carinho e compreensão."

---

## Agradecimentos

---

Em primeiro lugar agradeço a Deus que iluminou meu caminho com muita saúde.

Em especial agradeço aos meus pais e minhas irmãs que me deram muita força, sempre me incentivando com carinho e amor.

Agradeço ao Prof. Dr. José R. Bertolino, pela paciência, dedicação e perseverança com que me acompanhou desde a iniciação científica.

Aos Professores Dr. Alfredo T. N. Pires, Dr. Valdir Soldi e Dr. Eduardo Pinheiro por toda disposição.

Ao Prof. Dr. Almir Spinelli, o mestrando Cristiano Giacomelli e o aluno de IC Fernando Giacomelli pela colaboração e orientação nas técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Norberto Gonçalves e Dra. Lúcia Noda pela colaboração para obtenção das análises de espectroscopia Raman.

Aos colegas do laboratório de Polímeros, Aline, Alexandra, Betsy, Betina, Cláudia, Cristina, Eloíse, Fernanda, Jerusa, Gilmene, Marcela, Mathias, Patrícia, Paula, Ricardo, Susana e Vanessa, pelo companherismo e por estarem sempre dispostos a ajudar quando preciso.

A Marly Soldi pela paciência, incentivo e amizade.

As amigas Raquel e Rosane que sempre estiveram ao meu lado, me dando todo apoio e me fazendo sorrir nos momentos difíceis.

As amigas Daniela e Eloisa pelas palavras de carinho.

Aos colegas e professores do curso de pós-graduação pelo agradável convívio e amizade.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e desenvolvimento (CNPq) pelo suporte financeiro desta pesquisa.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	iii
LISTA DE TABELAS .....	vii
SIGLAS E ABREVIATURAS .....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT .....	x
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 POLÍMEROS.....	3
2.2 COMPLEXOS POLÍMERO-METAL .....	5
2.3 BLENDS POLIMÉRICAS .....	5
2.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	6
2.5 ANÁLISE TÉRMICA.....	7
2.5.1 Termogravimetria .....	7
2.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	9
2.6 ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS.....	10
3 OBJETIVOS .....	12
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	12
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
4.1 MATERIAIS .....	14
4.1.1 Polímeros .....	14
4.1.2 Sais .....	15
4.2 MÉTODOS .....	15
4.2.1 Preparação dos Complexos .....	15
4.2.2 Preparação dos Filmes P4VP/PVA/Cu(II) .....	17
4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho .....	17
4.2.4 Espectroscopia de espalhamento Raman .....	18
4.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial .....	18

4.2.6 Termogravimetria .....	18
4.2.7 Experimentos Eletroquímicos .....	18
4.2.8 Microscopia Ótica .....	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5.1 COMPLEXOS FORMADOS ENTRE SAIS DE CU(II) E P4VP .....	20
5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho e espalhamento Raman ....	20
5.1.1.1 Complexos P4VP/CuSO <sub>4</sub> .....	22
5.1.1.2 Complexos P4VP/CuCl <sub>2</sub> .....	25
5.1.1.3 Complexos P4VP/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /KSCN.....	27
5.1.2 Termogravimetria .....	30
5.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial .....	37
5.2 FILMES P4VP/PVA/CUCl <sub>2</sub> .....	39
5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho .....	39
5.2.2 Termogravimetria .....	42
5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial .....	44
5.3 ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DO P4VP SOBRE ELETRODO DE COBRE .....	45
5.3.1 Influência do limite superior do potencial – E <sub>λ,a</sub> .....	46
5.3.2 Influência da velocidade de variação do potencial – v.....	48
5.3.2 Microscopia Ótica .....	49
5.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho .....	50
5.3.4 Termogravimetria .....	52
6 CONCLUSÕES .....	53
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55

## Lista de Figuras

- Figura 1** – Esquema dos arranjos macromoleculares (a) cristalino, (b) semicristalino e (c) amorfo. .... 4
- Figura 2** – Esquema de curvas termogravimétricas típicas: (A) única perda de massa e (b) várias perdas de massa..... 8
- Figura 3** – Esquemas de uma curva obtida por calorimetria exploratória diferencial (DSC). .... 9
- Figura 4** – Esquema da variação do potencial em função do tempo utilizado na voltametria cíclica..... 10
- Figura 5** – Fórmula estrutural do poli(4-vinilpiridina)..... 14
- Figura 6** – Fórmula estrutural do poli(vinilálcool). .... 14
- Figura 7** – Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nos experimentos..... 19
- Figura 8** – Espectro na região do infravermelho para o polímero P4VP e para os complexos P4VP/Cu(II) obtidos com os ânions sulfato, cloreto e tiocianato... 20
- Figura 9** – Espectro Raman para o polímero P4VP e para os complexos P4VP/Cu(II) obtidos com os ânions sulfato, cloreto e tiocianato. .... 21

- Figura 10** – Espectros na região do infravermelho entre (A) 1800 – 1300  $\text{cm}^{-1}$  e (B) 1300 – 500  $\text{cm}^{-1}$  para o polímero puro e os complexos P4VP/ $\text{CuSO}_4$  obtidos na forma de precipitado. .... 22
- Figura 11** – Esquema ilustrativo que mostra as possíveis formas para o íons sulfato e o seu respectivo grupo de ponto..... 23
- Figura 12** – Espectros de infravermelho na região entre (A) 1800 – 1300  $\text{cm}^{-1}$  e (B) 1300 – 500  $\text{cm}^{-1}$  para o polímero puro e os complexos P4VP/ $\text{CuSO}_4$  na forma de filmes obtidos por evaporação do solvente. .... 24
- Figura 13** – Espectros na região do infravermelho entre 1650 e 1350  $\text{cm}^{-1}$  para o polímero puro e para os complexos P4VP/ $\text{Cu}(\text{Cl})_2$ ..... 26
- Figura 14** – Gráfico do número de onda do estiramento C-N do anel piridínico em função da fração molar de íons  $\text{Cu}(\text{II})$ ..... 27
- Figura 15** – Espectros na região do infravermelho entre 2300 e 1475  $\text{cm}^{-1}$  para o polímero puro e para os complexos P4VP/ $\text{CuNO}_3/\text{KSCN}$ . .... 28
- Figura 16** – Curva termogravimétrica para o polímero P4VP.. .... 31
- Figura 17** – (A) Curvas termogravimétricas e (B) Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/ $\text{CuSO}_4$  na forma de filmes obtidos por evaporação do solvente... .... 32
- Figura 18** – (A) Curvas termogravimétricas e (B) Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/ $\text{CuSO}_4$  obtidos na forma de precipitado. .... 33

- Figura 19** – (A) Curvas termogravimétricas e (B) Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/CuCl<sub>2</sub> na forma de filmes obtidos por evaporação do solvente.. ..... 34
- Figura 20** – (A) Curvas termogravimétricas e (B) Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/CuNO<sub>3</sub>/KSCN obtidos na forma de precipitado. .... 35
- Figura 21** – Curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/Cu(II) obtidos com os ânions sulfato, cloreto e tiocianato. .... 36
- Figura 22** – Gráfico da temperatura de transição vítrea do P4VP em função da fração molar do íon Cu(II) presente nos complexos estudados... ..... 38
- Figura 23** – Representação esquemática para os complexos P4VP/Cu(II). (A) com ânion sulfato (B) com ânion tiocianato..... 38
- Figura 24** – Espectros na região do infravermelho para os polímeros puros e para a blenda P4VP/PVA na razão 50/50 em massa. .... 40
- Figura 25** – Espectros na região do infravermelho para os polímeros puros, para a blenda P4VP/PVA e para as misturas P4VP/PVA/Cu(II) ..... 41
- Figura 26** – Curvas termogravimétricas para os polímeros puros, para a blenda P4VP/PVA e para a misturas P4VP/PVA/Cu(II). .... 42
- Figura 27** – Curvas termogravimétricas para os polímeros puros, para a blenda P4VP/PVA e para as misturas P4VP/PVA/Cu(II). .... 43
- Figura 28** – Curvas de DSC para os polímeros puros e para a blenda P4VP/PVA na razão 50/50 em massa. .... 44

- Figura 29** – Voltamograma cíclico para um eletrodo estacionário de Cu obtido em  $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$  após polarização em  $-1,20 \text{ V}$  (Ácido acético 3%, KSCN e P4VP ambos  $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ ;  $T=25^{\circ}\text{C}$ ). ..... 46
- Figura 30** – Voltamograma cíclico para um eletrodo estacionário de Cu obtidos em  $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$  após polarização em  $-1,20 \text{ V}$  e  $E_{\lambda,a}$  crescente (Ácido acético 3%, KSCN e P4VP ambos  $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ ;  $T=25^{\circ}\text{C}$ ).. ..... 47
- Figura 31** – Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de Cu obtidos com velocidades de variação do potencial lentas (A) e rápidas (B); (HOAc 3%, KSCN e P4VP ambos  $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ ;  $T=25^{\circ}\text{C}$ ). ..... 49
- Figura 32** – Micrografia ótica de um elétrodo de cobre submetido a quinze ciclos voltamétricos obtidos em solução de HOAc 3%, KSCN e P4VP ambos  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  para velocidade de variação do potencial ( $v$ ) de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ .
- Figura 33** – Espectros na região do infravermelho para o complexo  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{P4VP})_2(\text{SCN})_2$  e o gerado eletroquimicamente em eletrodo de cobre. Proporção indica a relação  $\text{P4VP}/\text{Cu}(\text{II})/\text{SCN}^-$ . ..... 50
- Figura 34** – Curvas de termogravimetria para o polímero P4VP, complexo e filme gerado eletroquimicamente. .... 52

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Sais utilizados na preparação dos complexos. ....	15
<b>Tabela 2</b> – Composições e características dos complexos estudados.. ....	16
<b>Tabela 3</b> – Composições e características dos filmes estudados.....	17
<b>Tabela 4</b> – Frequências dos modos vibracionais do tiocianato nos complexos....	29
<b>Tabela 5</b> – Valores de temperatura de transição vítrea para os diversos complexos estudados.....	37

## Siglas e Abreviaturas

P4VP – Poli(4-vinilpiridina)

PVA – Poli(vinilálcool)

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

$T_c$  – Temperatura de cristalização

$T_f$  – Temperatura de fusão

TG – Termogravimetria

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

ET – Eletrodo de trabalho

ER – Eletrodo de referência

EA – Eletrodo auxiliar

CE – Contra eletrodo

ECS – Eletrodo Calomelano Saturado

bipy – Bipyridina

$\nu_1$  – Modo vibracional

$E_p$  – Potencial no pico

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

---

## Resumo

---

Numa primeira etapa do trabalho, foi estudada a formação de complexos entre o polímero poli(4-vinilpiridina) (P4VP) e o cátion metálico Cu(II) na presença dos ânions sulfato, cloreto e tiocianato. Os espectros na região do infravermelho e o espalhamento Raman, mostraram uma complexação entre os átomos de nitrogênios dos anéis piridínicos e o íon Cu(II) bem como uma participação decisiva dos ânions na estrutura dos complexos, que exercem papel importante na reticulação do complexo polimérico. As propriedades térmicas do P4VP são significativamente alteradas com a complexação, mostrando uma redução na temperatura de degradação e um aumento nos valores de Tg, e dependentes da quantidade de íons Cu(II) e da natureza do ânion.

Investigou-se também a interação entre os polímeros P4VP e poli(vinilálcool) (PVA) na ausência e presença de cloreto de Cu(II). Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho e análise térmica mostraram que a complexação entre o íon metálico Cu(II) e o P4VP ocorre, mesmo na presença do PVA. Os resultados de calorimetria exploratória diferencial mostraram que a blenda P4VP/PVA é parcialmente miscível, contudo os resultados não permitiram uma análise mais profunda da interação entre os polímeros P4VP e PVA, tanto na presença como na ausência de Cu(II).

O comportamento eletroquímico do sistema eletrodo de cobre/ P4VP/ tiocianato de Cu(II) foi estudado em um eletrodo de cobre imerso em solução de ácido acético e tiocianato de potássio, através da técnica de voltametria cíclica. Observou-se que em  $-0,45\text{V/ECS}$  ocorre a formação de Cu(I) seguida da complexação com P4VP e tiocianato. Em potenciais mais positivos Cu(I) foi oxidado a Cu(II) e um filme escuro aderente a superfície foi observado e atuando como inibidor de corrosão para o cobre em meio ácido. Os espectros na região do infravermelho, bem como as curvas de termogravimetria, mostraram resultados idênticos para os complexos com tiocianato obtidos na primeira etapa do trabalho e o filme gerado em eletrodo de cobre.

---

## Abstract

---

The formation of compounds among the poly(4-vinylpyridine) polymer (P4VP) and the Cu(II) metallic cation was studied in the presence of the sulfate, chloride and thiocyanate anions. The infrared spectra and the Raman scattering, shows a complexation between the nitrogen atoms of pyridin rings and the Cu(II) ion well as a decisive anions participation in the structure of the compounds, with important role in the reticulation of the polymeric compound. The thermal properties of P4VP are significantly altered with the complexation, showing a significant reduction in the degradation temperature and an increase in the T<sub>g</sub> values, and dependents of the amount of Cu(II) ions and of the nature of the anion.

The interaction between P4VP polymer and poly(vinylalcohol) (PVA) in the absence and presence of chloride of Cu(II) was studied. The spectroscopy results in the infrared region and thermal analysis showed that the complexation among the Cu(II) metallic ion and P4VP happens, even in the presence of PVA. The results of differential scanning calorimetry showed that the P4VP/PVA blend is miscible, however the results didn't allow a deeper analysis of the interaction between P4VP and PVA, in the presence and in the absence of Cu(II) ions.

The electrochemical behavior of the copper electrode / P4VP / copper thiocyanate system was studied in an copper electrode submerged in solution of acetic acid and thiocyanate potassium, through the technique of cyclic voltammetry. The formation of Cu(I) in -0,45V/ECS) was observed following by the complexation with P4VP and thiocyanate. In more positive potentials Cu(I) was oxidized to Cu(II) and a dark film was observed and acting as corrosion inhibitor for the copper in acid middle. The infrared spectra, and the thermogravimetric curves, showed identical results for the compounds with thiocyanate obtained in the first stage of the work and the film generated in copper electrode.

---

# Capítulo 1

---

## INTRODUÇÃO

Durante muito tempo o estudo de diferentes rotas sintéticas para obtenção de novos polímeros, com propriedades e aplicações específicas foi o principal objetivo das pesquisas na área de novos materiais poliméricos. Nas últimas décadas, uma especial atenção tem sido dedicada a novos materiais resultantes da mistura de um ou mais polímeros com metais de transição.<sup>1</sup> Esse novo material pode apresentar propriedades diferentes dos componentes puros e ser obtido com um custo inferior ao necessário para sintetizar um novo polímero. Essas mudanças são atribuídas a formação de complexos de coordenação entre o metal e o polímero.<sup>2</sup>

Os complexos polímero-metal têm alcançado considerável importância devido ao potencial de suas aplicações nas mais diversas áreas, tais como, síntese orgânica<sup>3</sup>, tratamento de águas residuais<sup>4</sup>, liberação controlada de drogas<sup>5</sup> recuperação de íons metálicos<sup>6</sup>. Muitos complexos polímero-metal possuem alta eficiência catalítica, semicondutividade, resistência ao calor e potenciais biomédicos.<sup>7</sup>

A transformação de blendas polímero-polímero em misturas ternárias através de pequenas quantidades de sal de metal de transição é altamente atrativa para aplicações industriais tendo em vista que as propriedades térmicas, mecânicas e de condutividade podem ser significativamente modificadas.<sup>8</sup> Alguns trabalhos recentes destacam que a formação de blendas miscíveis de náilon 6 e poli(estireno sulfonado) depende de fortes interações obtidas entre os dois polímeros na presença do cátion Zn(II) ou outro cátion de metal de transição, como Mn(II).<sup>9</sup>

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.<sup>10</sup> O polímero P4VP tem sido estudado como inibidor para inúmeros metais, como Fe, Cu, Al e Zn.<sup>11,12</sup>

---

## Capítulo 2

---

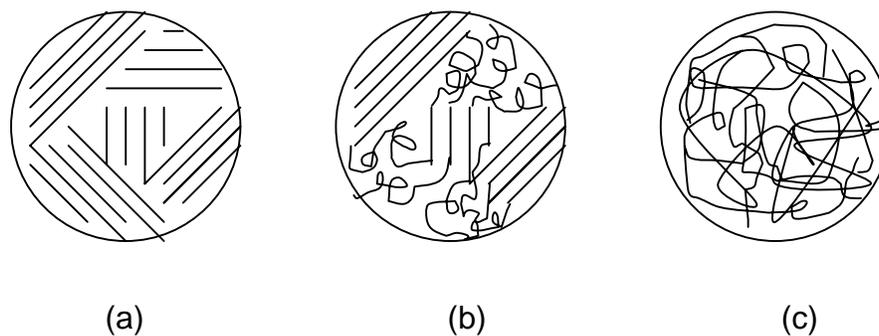
### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma pequena descrição sobre polímeros, complexos polímero-metal e blendas poliméricas. Muitas técnicas são utilizadas no estudo da interação polímero-polímero nas blendas poliméricas e também na formação de complexos polímero-metal, neste capítulo abordaremos também algumas dessas técnicas, destacando seus pontos principais.

#### 2.1 – Polímeros

A palavra polímero é derivada do grego, onde “poli” significa muitos e “mero”, partes ou unidades. Entende-se por polímeros a classe de materiais que consiste na repetição de átomos ou grupos de átomos (monômeros), que podem ser ligados uns aos outros formando cadeias longas de maneira que mudanças na massa molar por acréscimo ou remoção de unidades monoméricas não alteram as propriedades gerais<sup>13</sup>. Desde os primórdios da nossa civilização, o ser humano se utiliza destes materiais para o seu bem estar e desenvolvimento.<sup>14</sup> Eles são materiais essenciais à nossa existência, pois são constituintes importantes dos alimentos (polissacarídeos, proteínas) e de todos os seres vivos (proteínas, ácidos polinucleícos, etc). Devido a diversidade de suas propriedades os polímeros estão presentes diariamente no nosso cotidiano constituindo os materiais de engenharia básicos, utilizados nas mais variadas áreas, tais como: eletrodomésticos, eletroeletrônica, produtos de limpeza e higiene pessoal, indústria alimentícia, indústria têxtil, indústria farmacêutica, indústria automobilística, construção civil e muitas outras.

Os polímeros podem se apresentar em diferentes arranjos macromoleculares, dependentes do tipo do monômero utilizado e das variações térmicas sofridas por estes materiais.<sup>15,16</sup> Nos polímeros cristalinos (Figura 1(a)) as cadeias poliméricas estão arranjadas de tal forma que resulta numa estrutura regular repetitiva rigidamente empacotada, formando uma estrutura altamente ordenada. Como exemplo pode-se citar o poli(fluoreto de vinilideno) e o poli(etileno) de alta densidade. No entanto, dentro da mesma cadeia, somente alguns segmentos ajustam-se em um estado ordenado e por isso raramente os polímeros atingem 100% de cristalinidade. A grande maioria dos polímeros encontram-se na forma semicristalina (Figura 1(b)), possuindo ambas regiões, cristalinas e amorfas. Os polímeros amorfos (Figura 1(c)) não possuem nenhum ordenamento, com as moléculas arranjadas de forma aleatória, em enovelamentos entrelaçados, formando uma estrutura totalmente desordenada.



**Figura 1** – Esquema dos arranjos macromoleculares (a) cristalino, (b) semicristalino e (c) amorfo.

Um polímero cristalino apresentará temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) e o polímero semicristalino além da  $T_m$  e  $T_c$  apresentará também a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Já o polímero amorfo apresentará apenas  $T_g$ .

## 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.<sup>7</sup>

O complexo polímero-metal pode ser preparado pela complexação entre o grupo funcional ancorado em uma matriz polimérica e um íon metálico, ou pela reação de polimerização dos monômeros na presença de íons metálicos.

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 estéricos 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.

Já a polimerização de monômeros na presença de íons metálicos resulta, em geral, em complexos polímero-metal, que são conhecidos por terem sua estrutura de interação polímero-metal bem clara e normalmente mais ordenada, se comparada a complexação direta polímero com o íon metálico.<sup>17</sup> Normalmente esta polimerização de monômeros ocorre por iniciação iônica ou radicalar.

## 2.3 – Blendas Poliméricas

Novos materiais resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros, denominados blendas poliméricas têm sido objetos de estudos nos últimos anos.<sup>18</sup> Uma blenda polimérica pode apresentar propriedades diferentes dos componentes puros e pode ser obtida em muitos casos com um custo inferior ao necessário para sintetizar um novo polímero.

Uma blenda polimérica é miscível quando as moléculas ou segmentos de moléculas estão homogeneamente misturados constituindo uma única fase e a variação da energia livre de Gibbs de mistura é menor que zero.<sup>19</sup> Em geral, para

se obter uma blenda miscível, é normalmente necessária que exista uma interação específica entre os componentes da blenda, como ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, transferência de carga ou complexação ácido base.<sup>20</sup>

A coordenação de metais de transição formando os complexos polímero-metal é um mecanismo possível para induzir a compatibilidade entre os componentes de misturas físicas de polímeros e gerar sistemas que exibam propriedades diferente daquelas dos materiais puros.<sup>2,21</sup>

## 2.4 – Espectroscopia na Região do Infravermelho

A radiação infravermelha situa-se no espectro da radiação eletromagnética na faixa aproximada de 10.000 a 100  $\text{cm}^{-1}$ . A interação dessa radiação com matéria pode originar absorção, quando o comprimento de onda da mesma coincide com uma frequência natural de oscilação, originada pelos modos vibracionais. Além disso, há o requerimento de que o modo vibracional considerado leve a variações do momento dipolar para que tal absorção origine bandas na região do espectro vibracional. Estas vibrações são quantizadas dando origem ao espectro vibracional, que costuma aparecer como uma série de bandas características das ligações químicas e grupos funcionais presentes no composto. A porção de maior utilidade está situada entre 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . 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 ( $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>22</sup>

As vibrações moleculares podem ser compreendidas como originadas de: deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação.<sup>22</sup>

Através da análise dos espectros na região do infravermelho pode-se caracterizar polímeros e também blendas poliméricas, através da detecção de grupos funcionais, assim como, identificar a presença de interações moleculares, tais como, ligações de hidrogênio, interações dipolares e complexação. A caracterização pode ser feita através de deslocamentos, variações de intensidade, alargamento ou aparecimento de novas bandas. Deslocamentos nas bandas de absorção dos grupos  $\text{-OH}$ , na região entre  $3000$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{-NH}$ , na região entre  $3300$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{-CN}$ , entre  $2100$  e  $2400\text{ cm}^{-1}$ , e em estiramentos de grupos carbonílicos na faixa de  $1720$  à  $1780\text{ cm}^{-1}$ , entre outros, podem ser observados quando ocorrem algum tipo de interação em sistemas poliméricos.<sup>23</sup> As modificações observadas no espectro podem então serem correlacionadas com as interações denominadas aqui de intramolecular (no próprio polímero) e também intermolecular, aqui considerada entre dois polímeros constituintes de uma blenda qualquer e , o que torna esta técnica uma das principais ferramentas no estudo da interação em misturas poliméricas.

## **2.5 – Análise Térmica**

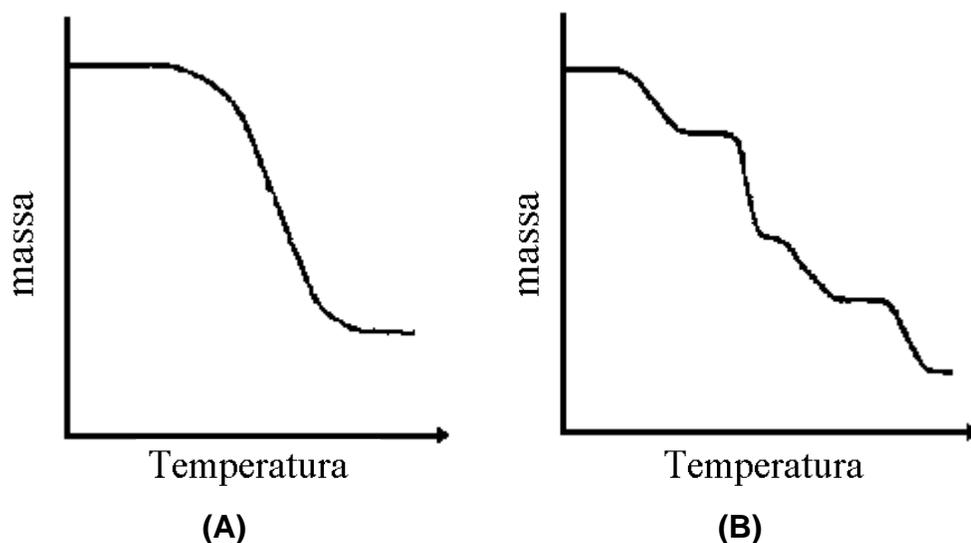
Análise térmica é o conjunto de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto uma substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.<sup>24</sup> Podemos destacar entre elas, a termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

### **2.5.1 - Termogravimetria (TG)**

Técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.<sup>24</sup> A técnica TG é essencialmente aplicável quando se deseja quantificar análises de reações térmicas as quais são acompanhadas por

mudanças de massas, tais como evaporação, decomposição, absorção de gás e desidratação.

A Figura 2 mostra dois tipos característicos de curvas termogravimétricas possíveis, onde observa-se uma única perda de massa (A) e uma outra onde a perda de massa ocorre em várias etapas (B).



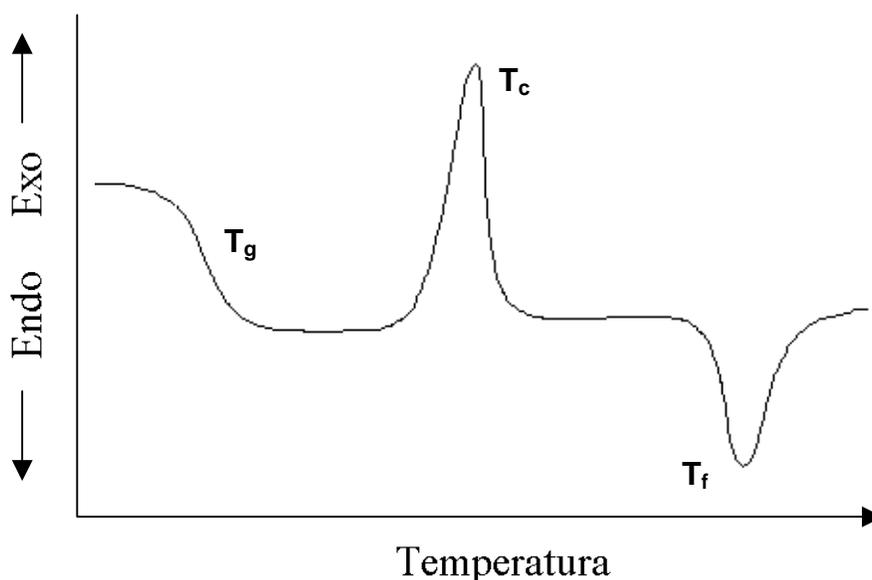
**Figura 2** – Esquema de curvas termogravimétricas típicas: (A) única perda de massa e (b) várias perdas de massa.

Vários são os fatores experimentais e instrumentais que afetam os resultados da termogravimetria. Entre eles, podemos citar a velocidade de aquecimento, atmosfera do forno e geometria do cadinho. A velocidade de aquecimento afeta decisivamente a temperatura de decomposição, sendo mais elevada quanto maior a velocidade de aquecimento.<sup>25</sup>

### 2.5.1 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura.<sup>24</sup> 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 (ex.: fusão ( $T_f$ ), cristalização ( $T_c$ )). As transições de segunda ordem (ex.: transição vítrea ( $T_g$ )) são acompanhadas de variação da capacidade calorífica da amostra, juntamente com variações dimensionais e viscoelásticas.<sup>26</sup>

Uma curva característica de DSC é ilustrada na Figura 3, onde as três possíveis transições de temperatura são observadas. Primeiramente observa-se um desvio da linha base, característico da transição vítrea, tal transição não envolve nenhuma absorção ou liberação de calor, assim não há variação de entalpia. Entretanto a capacidade calorífica antes e depois da  $T_g$  é diferente, o que resulta num abaixamento da linha base.<sup>27</sup>



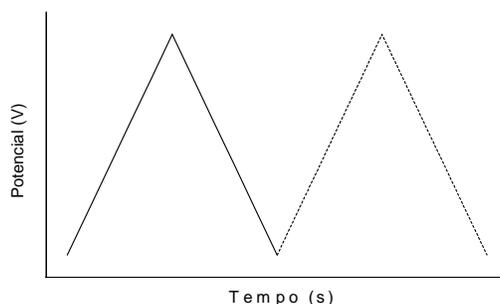
**Figura 3** – Esquemas de uma curva obtida por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Um pico exotérmico, no qual ocorre a liberação de calor pela amostra, é obtido na cristalização, que é o processo segundo o qual, mediante resfriamento uma fase ordenada é produzida a partir de um líquido fundido que possui uma estrutura molecular aleatória. Na fusão, processo inverso que ocorre quando o polímero é aquecido, observa-se um pico endotérmico, resultante da absorção de calor pela amostra.

## 2.6 – Estudos Voltamétricos

A voltametria estuda as relações entre a voltagem, a corrente e o tempo, durante a eletrólise numa célula. Em geral esta técnica estuda a influência das variações da voltagem aplicada sobre a corrente e, em alguns casos, estuda-se a variação da corrente com o tempo. Comumente o procedimento envolve o uso de uma célula com três eletrodos: um eletrodo de trabalho (ET), no qual ocorre a eletrólise, um eletrodo de referência (ER), que é usado para medir o potencial do eletrodo de trabalho, e um eletrodo auxiliar (EA) que, juntamente com o eletrodo de trabalho permite a passagem da corrente da eletrólise.<sup>28</sup>

Na técnica voltamétrica denominada voltametria cíclica, tem-se uma variação triangular do potencial como mostrado na Figura 4. 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 versus potencial.



**Figura 4** – Esquema da variação do potencial em função do tempo utilizado na voltametria cíclica.

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 retardando a corrosão do metal.<sup>10</sup> Um inibidor de corrosão é definido como a substância que, ao ser adicionada em pequena quantidade a um determinado meio, diminui ou reduz, de forma eficiente, a taxa de corrosão de um metal ou liga metálica.<sup>29</sup> 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, como poli(4-vinilpiridina) tem sido estudada como inibidor de corrosão para vários metais.<sup>11,12</sup>

---

## Capítulo 3

---

### OBJETIVOS

#### 3.1 – Objetivos Gerais

Os objetivos deste trabalho são:

- I. Preparar e estudar o comportamento microscópico dos complexos obtidos entre poli(4-vinilpiridina) e sais de Cu(II).
- II. Obter e avaliar das propriedades microscópicas da mistura de poli(4-vinilpiridina), polivinilálcool e cloreto de Cu(II).
- III. Estudar a interação entre o polímero poli(4-vinilpiridina) com um eletrodo de cobre.

#### 3.2 – Objetivos Específicos

- Preparar os complexos P4VP/Cu(II) na presença dos ânions sulfato, tiocianato e cloreto.
- Estudar o comportamento dos complexos P4VP/Cu(II) obtidos através das técnicas espectroscópicas na região do infravermelho e espalhamento Raman.
- Avaliar o comportamento térmico dos complexos P4VP/Cu(II) obtidos utilizando as técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.
- Obtenção das misturas a partir da mistura de poli(4-vinilpiridina), polivinilálcool e cloreto de Cu(II).

- Avaliar as propriedades dos filmes obtidos a partir da mistura de poli(4-vinilpiridina), polivinilálcool e cloreto de Cu(II) através da espectroscopia na região do infravermelho.
- Avaliar o comportamento térmico dos filmes obtidos utilizando as técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.
- Estudar a formação do complexo P4VP/Cu(II) na superfície do eletrodo na presença de tiocianato e caracteriza-lo.
- Comparar as propriedades térmicas e espectroscópicas do complexo P4VP/Cu(II) gerado eletroquimicamente com o complexo obtido a partir da mistura física dos componentes.

---

# Capítulo 4

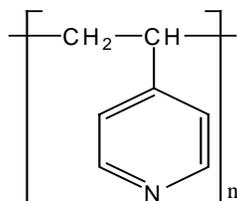
---

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – Materiais

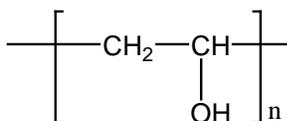
#### 4.1.1- Polímeros

O poli(4-vinilpiridina) [P4VP], produzido pela Scientific Polymer Products, é um polímero amorfo que apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) na faixa de 138-162°C. O P4VP utilizado neste trabalho apresenta massa molecular de 200.000 g/mol. A fórmula estrutural do P4VP é apresentada na Figura 5.



**Figura 5** – Fórmula estrutural da unidade monomérica do poli(4-vinilpiridina)

O poli(vinilálcool) [PVA] utilizado neste trabalho foi fornecido pela VETEC e possui massa molecular média de 72.000g/mol. O PVA é um polímero semicristalino com  $T_g$  na faixa de 67-71°C e temperatura de fusão  $T_m$  na faixa de 174-204°C. A Figura 6 apresenta a fórmula estrutural do PVA.



**Figura 6** – Fórmula estrutural da unidade monomérica do poli(vinilálcool)

Os polímeros utilizados neste trabalho foram utilizados sem prévia purificação.

#### 4.1.2 – Sais

Na Tabela 1 estão apresentados os sais utilizados neste trabalho e suas respectivas procedências. Todos os sais foram utilizados sem prévia purificação.

**Tabela 1** – Sais utilizados na preparação dos complexos.

Sais	Procedência
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Biotec
$\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Vetec
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nuclear
KSCN	Merck

## 4.2 - Métodos

### 4.2.1 - Preparação dos complexos

Os complexos poli(4-vinilpiridina)/sal de cobre foram preparados em várias razões mol/mol, com relação à unidade monomérica do polímero. As composições e características dos complexos estudados estão apresentadas na Tabela 2.

Os componentes da mistura foram dissolvidos em 15mL de ácido acético 3%. Após completa dissolução, as soluções de polímero e sal de cobre(II) foram misturadas e mantidas sob agitação por 24 horas. Para os complexos contendo tiocianato misturou-se soluções de poli(4-vinilpiridina) às soluções de nitrato de cobre e tiocianato de potássio. O produto sólido obtido foi filtrado, lavado e mantido numa estufa para secagem. Para soluções nas quais não houve formação de precipitado a solução da mistura foi vertida sobre uma placa de poliestireno (15

cm de diâmetro) e mantida em uma capela para evaporação do solvente até a formação de um filme. Os filmes dos complexos obtidos foram mantidos em estufa a vácuo por dois dias antes da caracterização.

**Tabela 2** – Composições e características dos complexos estudados.

Sal	P4VP (mol)	Cu(II) (mol)	KSCN (mol)	Razão P4VP/Cu(II)	Característica do complexo
$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,005	0,0003	-	16:1	filme, transparente, azul, maleável
$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,005	0,0006	-	8:1	filme, transparente, azul, quebradiço
$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,005	0,0012	-	4:1	filme, transparente, azul, quebradiço
$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,005	0,0016	-	3:1	material rígido, opaco, azul
$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,005	0,0025	-	2:1	material rígido, opaco, azul
$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,005	0,005	-	1:1	material rígido, opaco, azul
$\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,005	0,0003	-	16:1	filme, azul, quebradiço transparente
$\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,005	0,0006	-	8:1	filme, azul, quebradiço transparente
$\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,005	0,0012	-	4:1	filme, azul esverdeado, quebradiço, transparente
$\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,005	0,0016	-	3:1	filme, azul esverdeado, quebradiço, transparente
$\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,005	0,0025	-	2:1	filme, quebradiço, verde, transparente
$\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,005	0,005	-	1:1	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{KSCN}$	0,005	0,0003	0,006	16:1	floco, opaco, verde
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{KSCN}$	0,005	0,0006	0,012	8:1	floco, opaco, verde
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{KSCN}$	0,005	0,0012	0,024	4:1	Pó, opaco, verde escuro
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{KSCN}$	0,005	0,0016	0,032	3:1	Pó, opaco, verde escuro
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{KSCN}$	0,005	0,0025	0,005	2:1	Pó, opaco, marrom
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{KSCN}$	0,005	0,005	0,01	1:1	Pó, opaco, marrom

#### 4.2.2 - Preparação dos filmes P4VP/PVA/Cu(II)

Os filmes foram preparados pela mistura de soluções a diferentes percentagens em mol de P4VP, PVA e cloreto de Cu(II) em solução de ácido acético 3%. A mistura foi agitada por 24 horas e vertida sobre uma placa de poliestireno (15 cm de diâmetro). Após evaporação do solvente, os filmes foram secos sob vácuo a temperatura ambiente durante dois dias. Na obtenção dos filmes manteve-se a razão molar P4VP/PVA constante e variou-se a somente a concentração de Cu(II) na mistura. A Tabela 3 mostra a composição e as características dos filmes obtidos.

**Tabela 3** – Composições e características dos filmes estudados.

Razão P4VP/Cu(II)	P4VP (mol)	PVA (mol)	Cu(II) (mol)	Característica do filme
-	0,005	0.01	-	filme, incolor, maleável, transparente
16:1	0,005	0.01	0.0003	filme, azul, maleável, transparente
8:1	0,005	0.01	0.0006	filme, azul, maleável, transparente
6:1	0,005	0.01	0.0008	filme, azul esverdeado, maleável, transparente
4:1	0,005	0.01	0.001	filme, azul esverdeado, maleável, transparente
3:1	0,005	0.01	0.0016	filme, verde, maleável, transparente

#### 4.2.3 - Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho do polímero puro e dos complexos, nos quais houve a formação de precipitado, foram obtidos na forma de pastilhas de KBr. Para as soluções, os espectros foram obtidos formando-se filmes, na mesma proporção que utilizada nas placas de poliestireno, sobre placas de silício, a partir das soluções as quais foram preparadas as misturas. Utilizou-se um espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer 16 PC.

#### **4.2.4 - Espectroscopia de espalhamento Raman**

Os espectros Raman foram obtidos num espectrômetro Renishaw modelo 3000, com excitação de um laser de He/Ne de 632,8 nm.

#### **4.2.5 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento Shimadzu DSC 50, calibrado com índio. Para se eliminar a história térmica das amostras foram efetuados choques térmicos. Para tanto as amostras foram aquecidas até 150 °C e imediatamente resfriadas em nitrogênio líquido. A seguir foi realizada a segunda corrida, na faixa de 30-250 °C, sob fluxo de nitrogênio de 50mL/min e com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

#### **4.2.6 - Termogravimetria (TG)**

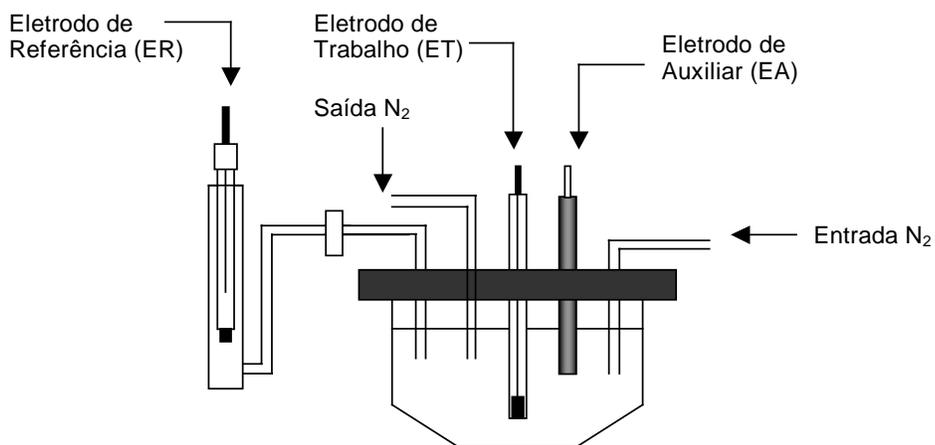
Os experimentos termogravimétricos foram realizados num equipamento Shimadzu TGA-50. Para estes experimentos foram empregadas amostras com massas entre 5 e 20 mg, taxa de aquecimento constante de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, em corridas da temperatura da ambiente à 900°C.

#### **4.2.7 – Experimentos Eletroquímicos**

As soluções empregadas para a obtenção dos voltamogramas cíclicos foram misturas de Ácido Acético 3%, KSCN 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> e P4VP 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> preparadas a partir de água desionizada. As soluções foram desoxigenadas através de borbulhamento de nitrogênio durante 8 minutos antes de cada experimento. Uma atmosfera saturada de nitrogênio foi mantida durante todos os experimentos.

As medidas foram feitas com auxílio de um potenciostato Radiometer Copenhagen VoltaLab® 10 juntamente com o logiciário VoltaMaster 4.0 para

aquisição e tratamento de dados. A célula eletroquímica utilizada continha 5 aberturas: três foram utilizadas para os eletrodos e duas para borbulhamento de nitrogênio. O contra eletrodo (CE) foi um bastão de grafite e o eletrodo de referência (ER) foi um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) conectado à célula através de um capilar de Luggin-Haber. Todos os potenciais mencionados neste trabalho referem-se a este eletrodo. O eletrodo de trabalho (ET) foi um disco de cobre eletrolítico (99,99 % de pureza) com área geométrica de  $0,52 \text{ cm}^2$ . Antes dos experimentos, a superfície do eletrodo foi polida mecanicamente com lixa e em seguida com alumina. Depois disto, o eletrodo foi limpo em ultra-som, desengordurado com acetona, lavado com água desionizada e secado com jatos de ar. Na Figura 7 está representada esquematicamente a cela eletroquímica utilizada em todos os todos os experimentos.



**Figura 7** – Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

#### 4.2.8 – Microscopia ótica

A micrografia ótica do filme gerado na superfície do eletrodo foi obtida num microscópio ótico Neophot 30.

---

## Capítulo 5

---

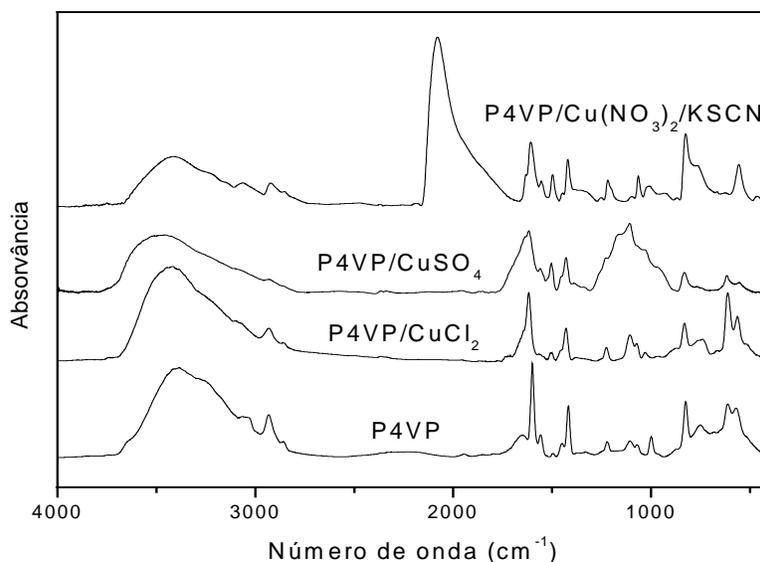
### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 – Complexos formados entre sais de Cu(II) e P4VP

##### 5.1.1 – Espectroscopia na região do infravermelho e espalhamento Raman

Nesta etapa do trabalho serão discutidos os aspectos de coordenação do centro metálico Cu(II) com o polímero P4VP e ânions, com base nos estudos dos espectros vibracionais na região do infravermelho e espalhamento Raman, através de caracterização dos deslocamentos e separação por abaixamento de simetria das bandas fundamentais do P4VP e dos ânions.

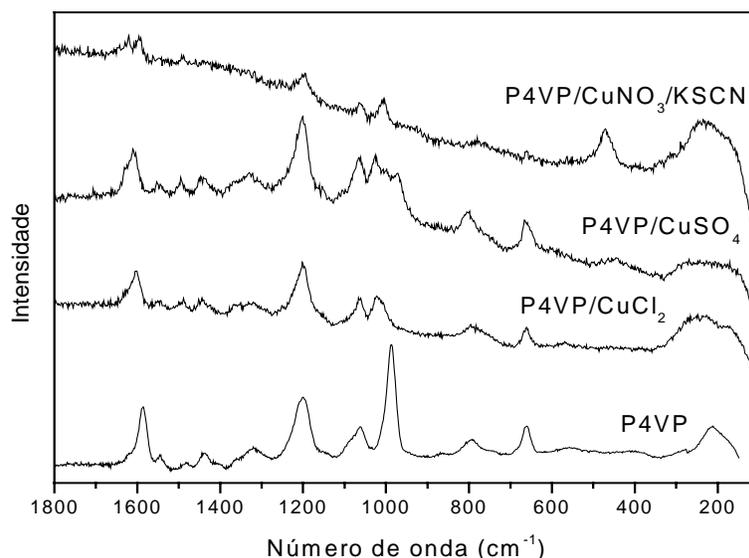
Na Figura 8 estão apresentados os espectros na região do infravermelho para P4VP e os diversos complexos estudados.



**Figura 8** – Espectro na região do infravermelho para o polímero P4VP e para os complexos P4VP/Cu(II) obtidos com os ânions sulfato, cloreto e tiocianato. A razão em mol P4VP/Cu(II) é 2:1.

No espectro do P4VP na região do Infravermelho as bandas referentes às vibrações de estiramento C=C e C=N do anel piridínico ocorrem na região entre 1600 e 1300  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>30</sup> A banda em 1598  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com a vibração de estiramento C=N. Esta banda característica exibe 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, deslocamento este proporcional à interação Cu(II)-piridina. Belfiore e colaboradores observaram o deslocamento desta banda para 1615 $\text{cm}^{-1}$  no complexo P4VP/Ru<sup>2+</sup>.<sup>31</sup>

Na Figura 9 estão apresentados os espectros Raman para o polímero puro e para os complexos P4VP/Cu(II).



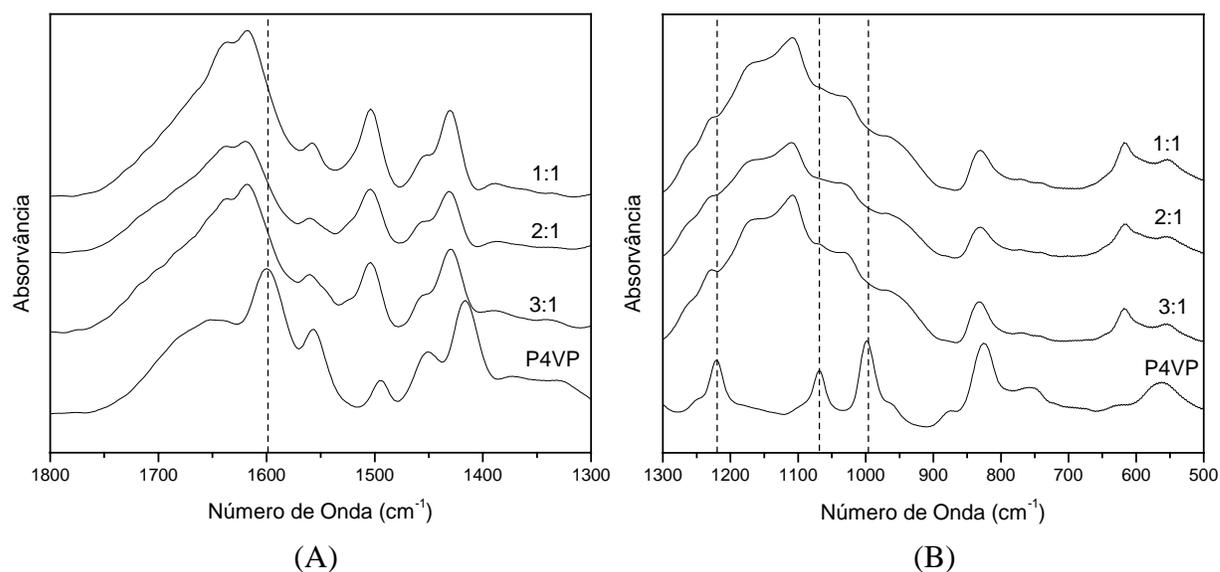
**Figura 9** – Espectro Raman para o polímero P4VP e para os complexos P4VP/Cu(II) obtidos com os ânions sulfato, cloreto e tiocianato. A razão em mol P4VP/Cu(II) é 2:1.

Como visto nos espectros na região do infravermelho, os espectros Raman mostram mudanças significativas nos espectros dos complexos quando

comparados ao polímero P4VP puro e estas mudanças serão discutidas, a seguir, para cada complexo.

### 5.1.1.1 – Complexos P4VP/CuSO<sub>4</sub>

Na Figura 10 (A) e (B) estão apresentados os espectros na região do infravermelho para o P4VP e para os produtos sólidos obtidos a partir das misturas binárias P4VP/CuSO<sub>4</sub>. Observa-se que nas diversas proporções de polímero/CuSO<sub>4</sub> os espectros são idênticos, não mostrando deslocamentos de bandas em função da razão utilizada na preparação das misturas.



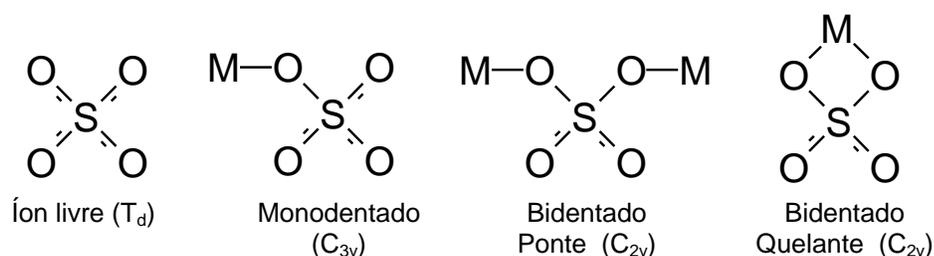
**Figura 10** – Espectros na região do infravermelho entre 1800 – 1300 cm<sup>-1</sup> (A) e 1300 – 500 cm<sup>-1</sup> (B), para o polímero puro e os complexos obtidos na forma de precipitado. A razão em mol P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro. As linhas pontilhadas identificam as bandas do polímero puro para melhor visualização nos complexos.

Os espectros na Figura 10 (A) mostram um deslocamento da banda de estiramento C=N do anel piridínico, de 1598 cm<sup>-1</sup> no polímero puro, para 1618

$\text{cm}^{-1}$  nas misturas P4VP/ $\text{CuSO}_4$ , o que é característico da formação de ligação química entre o nitrogênio piridínico e o cátion metálico  $\text{Cu}^{2+}$ .<sup>8</sup>

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  $900 \text{ cm}^{-1}$ . O ânion sulfato apresenta nesta região do espectro duas bandas vibracionais que são características do estiramento S-O,  $990 \text{ cm}^{-1}$  espécie  $A_1$  ativa no Raman, e  $1100 \text{ cm}^{-1}$  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  $A_1+B_1+B_2$ .<sup>32</sup>

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 11.

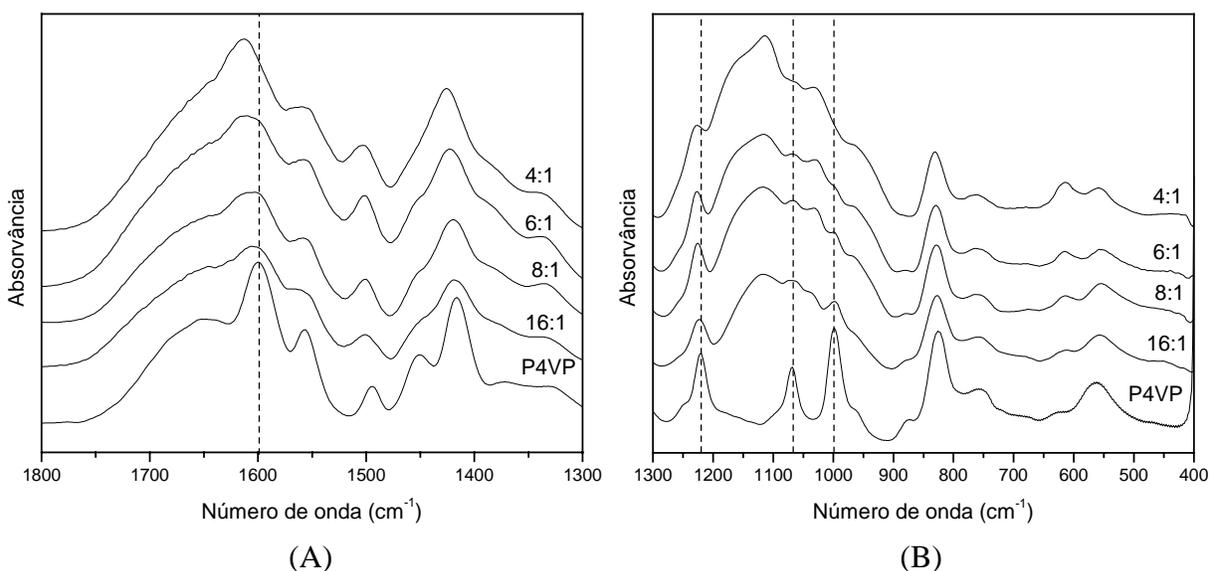


**Figura 11** – Esquema ilustrativo que mostra as possíveis formas para o íons sulfato e o seu respectivo grupo de ponto.

Nos espectros da Figura 10 (B), embora haja sobreposição de bandas do ligante, há evidências pelo número de bandas observadas, de tratar-se de uma coordenação bidentada por ponte, visto que as bandas do grupo sulfato aparecem em  $1100 \text{ cm}^{-1}$  e  $1170 \text{ cm}^{-1}$ . A presença de outra banda do sulfato em  $1040 \text{ cm}^{-1}$  pode estar mascarada por coincidência com bandas do polímero P4VP, observadas nos espectros Raman, na Figura 9, para todos os complexos. A presença de banda em  $1170 \text{ cm}^{-1}$ , devido a um aumento na ordem de ligação S-O

suporta tal afirmação de coordenação bidentada, embora não descarte a possibilidade de coordenação monodentada ( $C_{3v}$ ). No espectro Raman, Figura 9, observa-se a banda  $\nu_1$  do sulfato em  $972\text{ cm}^{-1}$ , característica de ânion sulfato coordenado na forma bidentada, como ponte entre dois centros metálicos.<sup>32</sup> Um aspecto importante a destacar é a observação de bandas muito largas no espectro Raman dos complexos entre  $150$  e  $300\text{ cm}^{-1}$ , região característica para vibração metal-ligante, o que certamente prejudica a atribuição dessas bandas vibracionais.

Na Figura 12 (A) e (B) estão apresentados os espectros na região do infravermelho para o polímero e para os filmes obtidos após evaporação do solvente das misturas P4VP/ $\text{CuSO}_4$ . Diferentemente do que acontece para os produtos sólidos, que mostram espectros idênticos (Figura 10 (A) e (B)), nos filmes observa-se o deslocamento de determinadas bandas como função do aumento na concentração de íons  $\text{Cu(II)}$ .



**Figura 12** – Espectros de infravermelho na região entre  $1800 - 1300\text{ cm}^{-1}$  (A) e  $1300 - 500\text{ cm}^{-1}$  (B), para o polímero puro e os complexos na forma de filmes obtidos por evaporação do solvente. A razão em mol P4VP/ $\text{Cu(II)}$  está indicada em cada espectro. As linhas pontilhadas identificam as bandas do polímero puro para melhor visualização nos complexos.

A Figura 12(A) ilustra o efeito dos íons Cu(II) na banda de estiramento C=N do anel piridínico, verifica-se que aumentando a concentração sulfato de Cu(II) na mistura a posição desta banda desloca-se para um número de onda maior. Observa-se um deslocamento de  $1598\text{ cm}^{-1}$  no P4VP puro para  $1612\text{ cm}^{-1}$  na razão P4VP/CuSO<sub>4</sub> de 4:1.

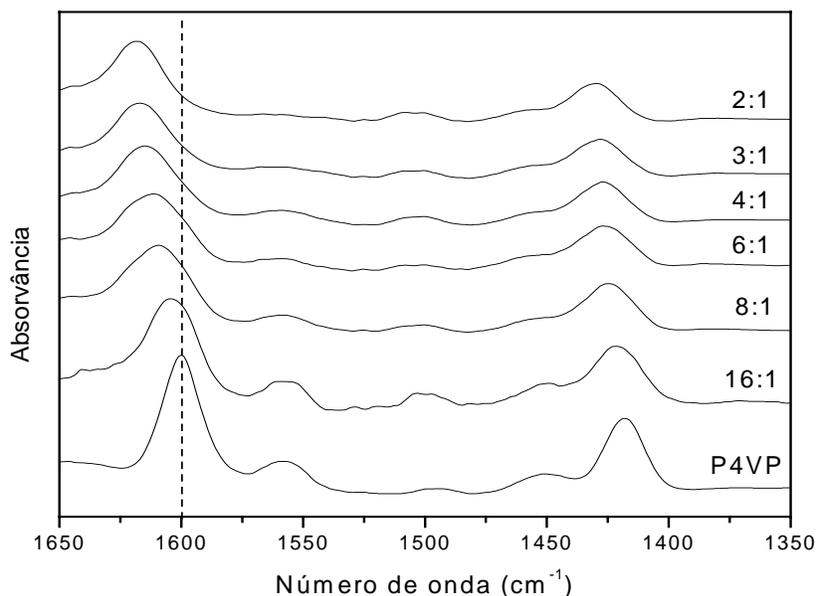
Conforme pode-se observar na figura 12(B), o número de bandas originadas pelo estiramento S-O do grupo sulfato, na região entre  $1200$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , é diferente para as várias razões em mol de P4VP/CuSO<sub>4</sub> no filme. Para a razão 16:1 nota-se a presença de uma banda intensa em  $1120\text{ cm}^{-1}$ , indicando que o sulfato apresenta-se predominantemente na forma não coordenada. Nas demais composições, com o aumento na concentração de íons Cu(II) observa-se o aparecimento de uma banda na região de  $1170\text{ cm}^{-1}$ , paralelamente a observação de uma banda em  $970\text{ cm}^{-1}$  característica do sulfato coordenado por ponte, da mesma forma que foi obtida para o complexo na forma de precipitado. Estes resultados são coerentes aos resultados obtidos para o complexo [Cu(bipy)SO<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O, no qual o sulfato encontra-se coordenado na forma bidentada formando ponte entre íons Cu(II).<sup>33</sup> Para este complexo a banda referente ao modo vibracional  $\nu_1$  foi observada em  $971\text{ cm}^{-1}$ .

É importante notar a praticamente coincidência do espectro na razão 4:1, com os espectros da Figura 8 que representam os espectros obtidos por precipitação.

#### 5.1.1.2 – Complexos P4VP/Cu(Cl)<sub>2</sub>

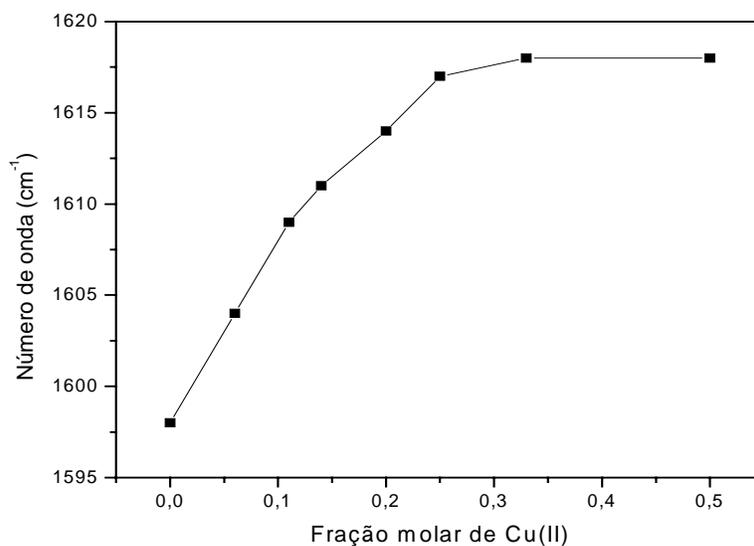
Na Figura 13 estão apresentados os espectros na região do infravermelho do P4VP puro e dos complexos P4VP/Cu(Cl)<sub>2</sub>. Verifica-se que a banda referente ao estiramento C-N, apresenta o mesmo comportamento observado para os complexos com sulfato, ou seja, aumentando a concentração de íons Cu(II) a posição desta banda desloca-se para números de ondas maiores, evidenciando a coordenação do íon Cu(II) ao nitrogênio piridínico, aqui mostrando um

deslocamento mais acentuado, pois é possível obter relações maiores que 4:1, visto não se obter produtos sólidos por precipitação como no caso do íon sulfato.



**Figura 13** – Espectros na região do infravermelho entre 1650 e 1350  $\text{cm}^{-1}$  para o polímero puro e para os complexos P4VP/Cu(Cl)<sub>2</sub>. A razão em mol P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro. A linha pontilhada identifica a banda do P4VP puro referente ao estiramento C=N para melhor visualização nos complexos.

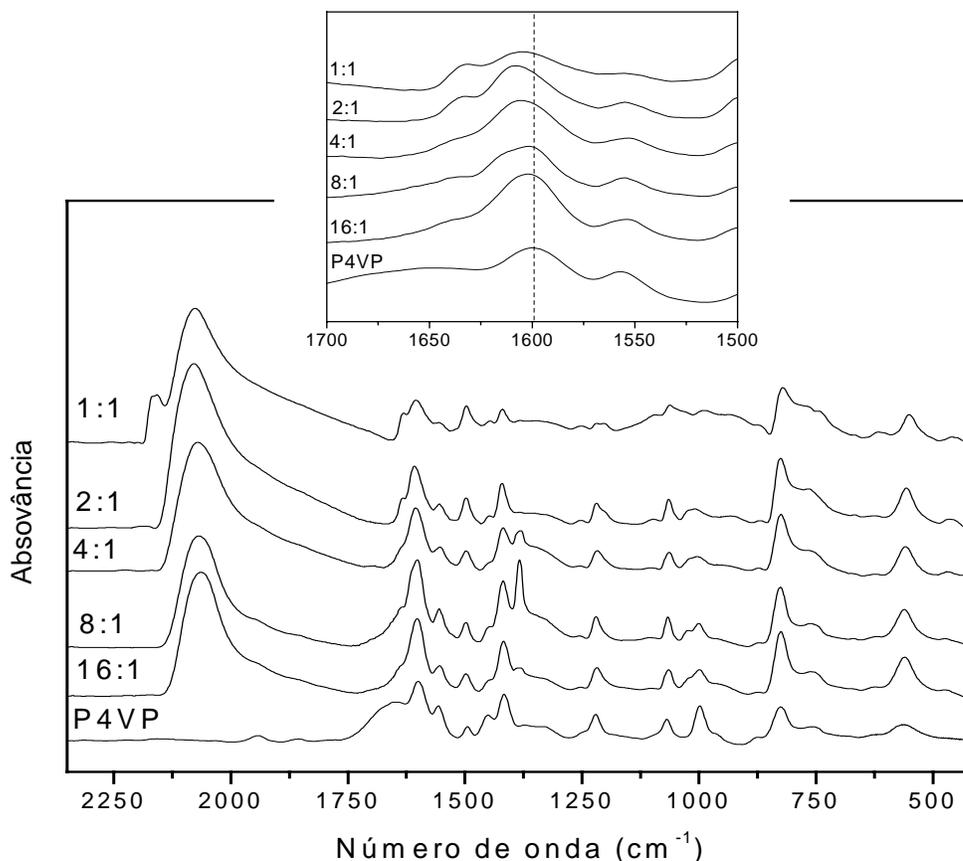
O gráfico apresentado na Figura 14 mostra a influência da concentração de ions Cu(II) na frequência referente ao estiramento C=N do anel piridínico do P4VP. Observa-se que o deslocamento da banda foi de aproximadamente 20  $\text{cm}^{-1}$ , variando de 1598  $\text{cm}^{-1}$ , para o polímero puro, até 1620  $\text{cm}^{-1}$  para fração molar de Cu(II) igual a 0,33, ou seja para a razão P4VP/Cu(II) 2:1. A partir desta razão a posição da banda não variou, sugerindo que um grau de complexação máxima foi atingido.



**Figura 14** – Gráfico do número de onda do estiramento C-N do anel piridínico em função da fração molar de íons Cu(II).

### 5.1.1.3 – Complexos P4VP/CuNO<sub>3</sub>/KSCN

Os espectros na região do infravermelho para os complexos P4VP/Cu(II) na presença do ânion tiocianato são mostrados na Figura 15. Um deslocamento da banda vibracional do P4VP referente ao estiramento C-N do anel piridínico de 1598 cm<sup>-1</sup> para 1609 cm<sup>-1</sup>, é melhor observado no gráfico inserido.



**Figura 15** – Espectros na região do infravermelho entre 2300 e 1475 cm<sup>-1</sup> para o polímero puro e para os complexos P4VP/CuNO<sub>3</sub>/KSCN. A razão em mol P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro. Gráfico inserido: ampliação da região entre 1700 – 1500 cm<sup>-1</sup>. A linha pontilhada identifica a banda do P4VP puro referente ao estiramento C=N para melhor visualização nos complexos.

O grupo tiocianato pode coordenar-se ao íon metálico através dos átomos de nitrogênio ou enxofre, ou ambos, formando pontes.<sup>32</sup> Alguns estudos para determinar o tipo de ligação do íon tiocianato em complexos metálicos são baseados na frequência encontrada para os três modos vibracionais deste íon, os estiramentos C-N e C-S e a deformação angular SCN.<sup>34</sup>

Nos espectros da Figura 15, pode-se constatar a presença de bandas do ligante polimérico P4VP na região de 720-860, o que impede a avaliação do tipo de ligação do grupo SCN através da banda originada pelo estiramento C-S, tendo

em vista que este modo vibracional apresenta-se como uma banda pouco intensa nesta mesma região do espectro.

Na Tabela 4 estão listados os números de onda para o estiramento C-N e para a deformação angular SCN do tiocianato nos complexos. Observa-se nesta tabela que os complexos em geral apresentam a banda referente ao estiramento C-N na faixa entre 2070 – 2076  $\text{cm}^{-1}$ . Complexos com tiocianato coordenado ao centro metálico através da ligação metal – enxofre apresentam bandas próximas ou acima de 2100  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto isotiocianatos complexos, coordenados através do nitrogênio, exibem bandas em números de ondas menores.<sup>34</sup> Contudo outros fatores podem estar presentes e alterar estas posições.

**Tabela 4** – Frequências dos modos vibracionais do tiocianato nos complexos.

Razão molar P4VP/Cu(II)	Estiramento C-N ( $\text{cm}^{-1}$ )	SCN ( $\text{cm}^{-1}$ )
16:1	2070	473
8:1	2070	473
4:1	2071	472
2:1	2076	470
1:1	2074	470
	2150	448

Já a deformação angular SCN apresenta números de onda na faixa entre 473 – 448  $\text{cm}^{-1}$ . Estudos sugerem que complexos com ligação metal – nitrogênio apresentam uma única banda próxima a 480  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto os complexos que apresentam-se ligados pelo átomo de enxofre mostram bandas de baixa intensidade próximo a 420  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>35</sup>

O espectro Raman (Figura 8) para o complexo com tiocianato mostra uma banda de média intensidade em 472  $\text{cm}^{-1}$ , característica do grupo SCN<sup>-</sup> coordenado pelo átomo de nitrogênio.

Os resultados de infravermelho e Raman obtidos para os complexos P4VP/CuNO<sub>3</sub>/KSCN, sugerem que o íon tiocianato apresenta-se ligado ao centro

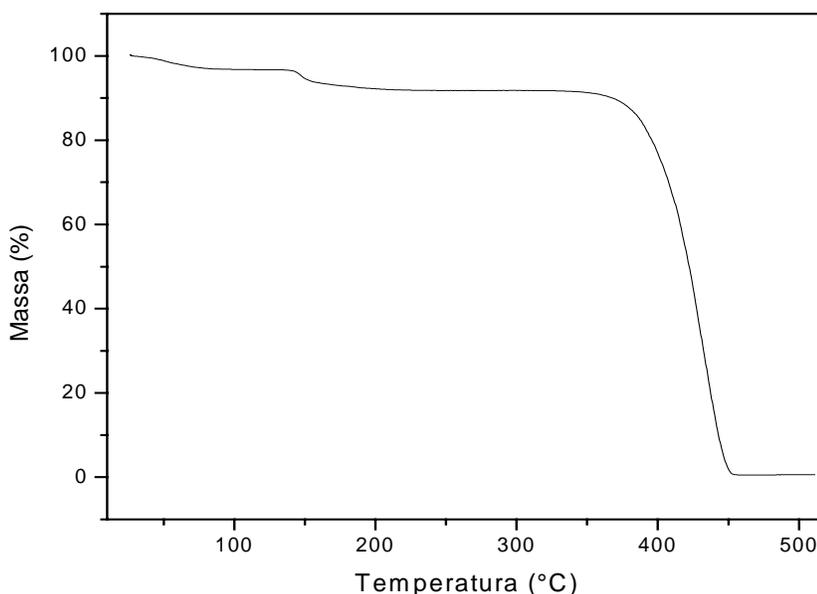
metálico Cu(II) através do nitrogênio, como foi sugerido para o complexo  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{piridina})_2$  por Toeniskoetter e Solomon<sup>38</sup>, onde observou-se o estiramento C-N e a deformação angular SCN em 2078 e 473  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, valores muito próximos aos observados neste trabalho. Além disso, estudos de raios-X mostram que, em geral, os compostos com metais da primeira série de transição, como Cu no estado de oxidação 2+, apresentam-se ligados pelo nitrogênio.<sup>36</sup>

Outro fato a ser considerado é a formação de  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  quando na presença de excesso de íons cobre e tiocianato, isto pode ser comprovado pelo aparecimento de novas bandas referente ao ânion tiocianato em 2150 e 448  $\text{cm}^{-1}$ , para razão molar 1:1. Estas bandas foram atribuídas ao  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  mediante a comparação do espectro obtido ao misturar íons Cu(II) e KSCN na ausência do polímero. Esta observação é indicativo que a complexação máxima para o polímero acontece para a razão molar P4VP/Cu(II) de 2:1.

Uma banda próxima a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao ânion nitrato, foi observada nas razões molares 8:1 e 4:1. Este fato é decorrência da retenção de resíduos de nitrato, que após lavagens consecutivas do complexo desaparece.

### 5.1.2 – Termogravimetria

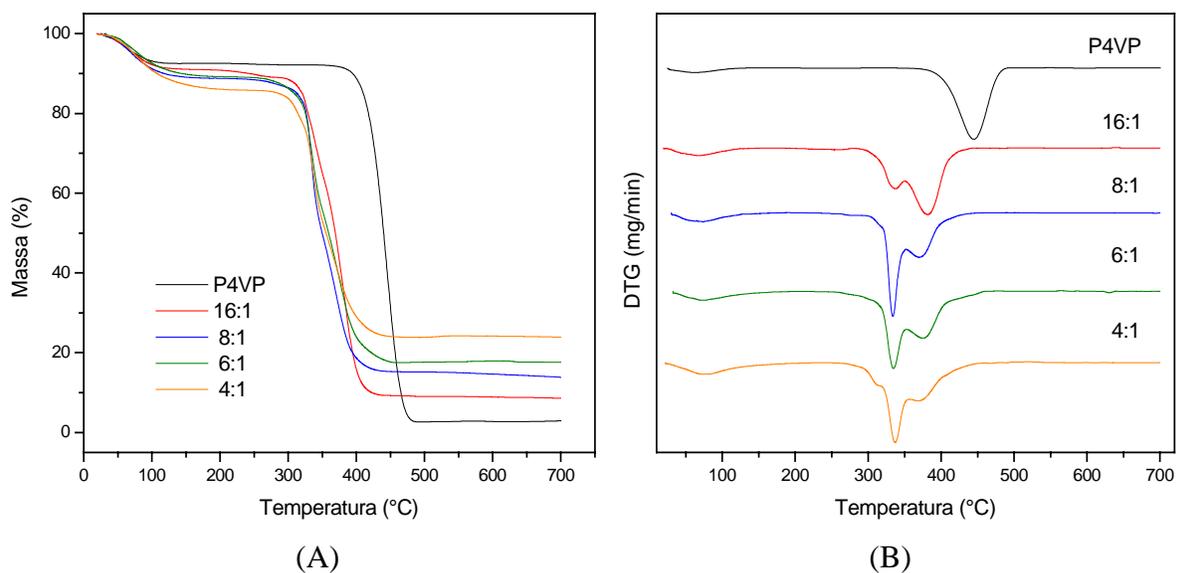
A Figura 16 mostra a curva termogravimétrica para o polímero P4VP. Observa-se uma perda de massa entre 50 e 150°C, provavelmente devido à perda de umidade presente na amostra. O polímero apresenta apenas um estágio de decomposição, que se inicia em 320 °C, e finaliza-se em cerca de 450 °C, com perda de massa total da amostra.



**Figura 16** – Curva termogravimétrica para o polímero P4VP.

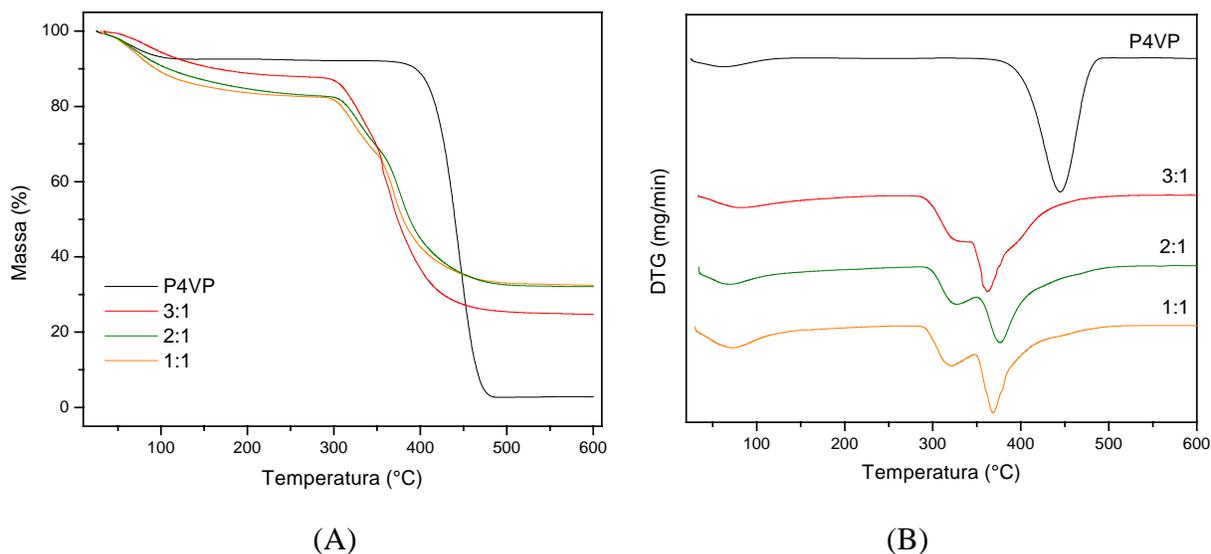
As curvas termogravimétricas para os complexos P4VP/CuSO<sub>4</sub> obtidos na forma de filme estão ilustradas na Figura 17 (A). Os complexos apresentam uma perda inicial na faixa entre 50 e 150 °C, devido à presença de água. Entre 300°C e 500°C ocorre a perda de massa relativa ao polímero P4VP, restando sulfato de cobre, que é um sal inorgânico estável termicamente e mostra perda de massa, muito lenta, a partir de 600°C. O resíduo obtido na degradação dos complexos é proporcional à quantidade de íons Cu(II) presente na amostra.

Diferentemente do P4VP puro, que apresenta apenas um estágio de degradação, os complexos P4VP/CuSO<sub>4</sub> apresentam dois estágios de degradação, como se pode observar mais claramente nas curvas termogravimétricas derivadas, apresentadas na Figura 17(B). Verifica-se também, que aumentando a concentração de íons Cu(II) na mistura, 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 sofre decomposição a uma temperatura menor que a do P4VP puro.



**Figura 17** – (A) Curvas termogravimétricas e (B) Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/CuSO<sub>4</sub> na forma de filmes obtidos por evaporação do solvente. A razão em mol P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro.

Os complexos P4VP/CuSO<sub>4</sub> obtidos na forma de precipitado mostram as mesmas perdas de massa discutidas para os complexos obtidos na forma de filme, como pode-se observar na Figura 18(A). Contudo, verifica-se que nas proporções polímero/CuSO<sub>4</sub> a partir de 2:1 as curvas são praticamente idênticas. Isto sugere que neste caso a precipitação leva a formação de complexos com mesma relação de massa. Sendo assim, torna-se possível através das proporções registradas nas curvas termogravimétricas, estabelecer-se uma relação de polímero/ CuSO<sub>4</sub>/água como sendo (P4VP)<sub>2</sub>CuSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O.

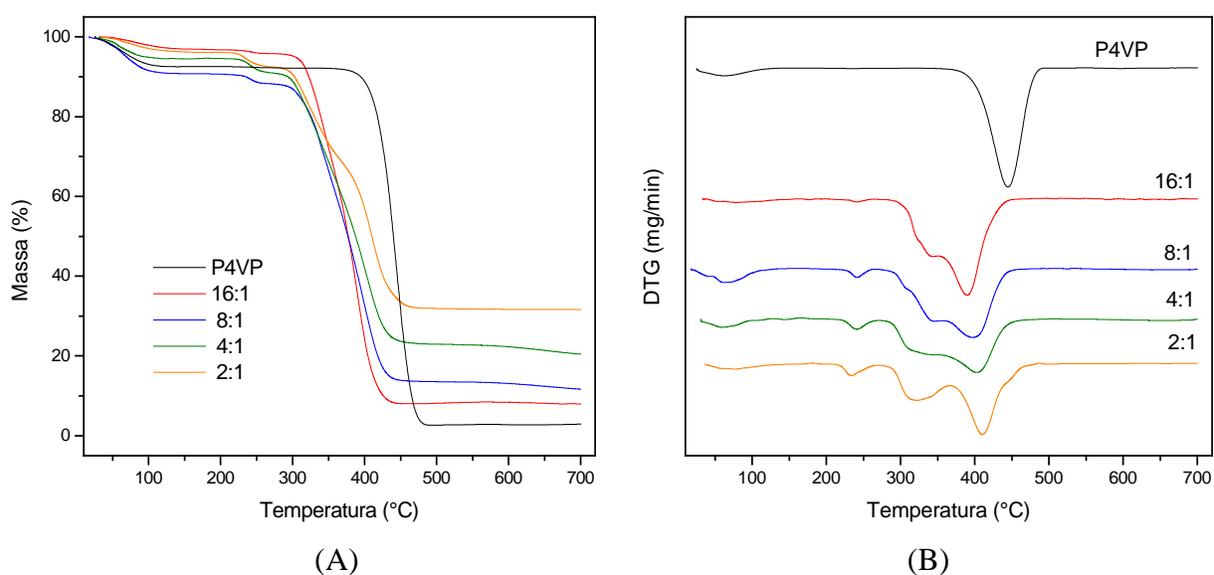


**Figura 18** – (A) Curvas termogravimétricas e (B) Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/CuSO<sub>4</sub> obtidos na forma de precipitado. A razão em mol P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro.

A Figura 19(A) mostra as curvas termogravimétricas do P4VP e dos complexos P4VP/CuCl<sub>2</sub>. Observa-se para os complexos uma perda de massa entre 50 e 150 °C originada pela perda de água. A perda de massa referente ao polímero ocorre em dois estágios, na faixa entre 300 e 500 °C. As derivadas das curvas termogravimétricas apresentadas na figura 19(B) mostram o mesmo comportamento observado para os complexos com o ânion sulfato, onde há uma relação nos estágios de perda de massa com a concentração de íons Cu(II), uma maior perda de massa no primeiro estágio é observada para amostras com maior concentração de Cu(II).

Outra perda de massa é observada entre 180 e 250 °C para os complexos P4VP/CuCl<sub>2</sub>. 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 P4VP/Cu(II) de 16:1 esta perda de massa é 1,02 % e para a razão 2:1 esta perda é de 3,65%. Com intuito de

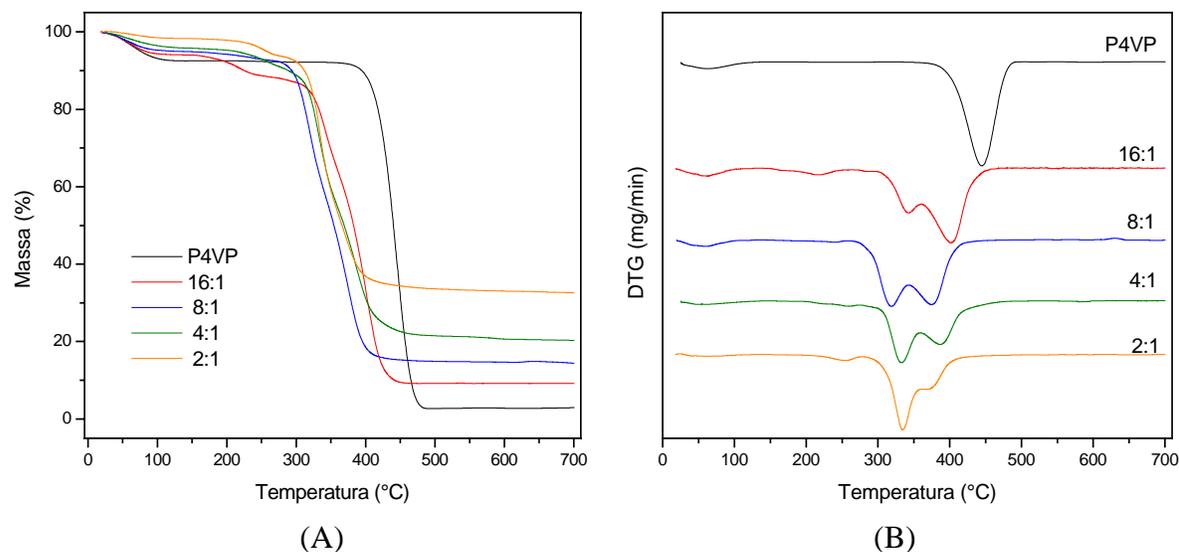
identificar a origem desta perda de massa, fez-se uso da técnica de espectroscopia de infravermelho acoplada a um forno. Com auxílio desta técnica pode-se obter o espectro dos produtos gasosos gerados nesta perda de massa. Os espectros mostram bandas referentes ao ácido acético, sugerindo que a perda de massa é originada pela perda de ácido acético presente na amostra. Tendo em vista, que utiliza-se uma solução de ácido acético 3% para preparação do complexo, sugere-se que o mesmo fique retido no filme.



**Figura 19** – (A) Curvas termogravimétricas e (B) Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/CuCl<sub>2</sub> na forma de filmes obtidos por evaporação do solvente. A razão em mol P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro.

Para os complexos obtidos na presença do ânion tiocianato as curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 20 mostram comportamento semelhante aos complexos obtidos com os ânions sulfato e cloreto. Os complexos apresentam uma perda inicial na faixa entre 50 e 150 °C, devido à presença de água e a perda de massa relativa degradação do polímero P4VP e do tiocianato ocorre entre 300°C e 500 °C. Observou-se nas amostras em que havia presença de resíduos de nitrato, pequenas perdas de massa na faixa entre 200 e 300 °C, após lavagens consecutivas do complexo desaparece. As curvas

termogravimétricas para relações P4VP/sal de Cu(II) menores que 2:1 curvas idênticas a esta relação. Com base no produto de decomposição do complexo como CuS, sulfeto de Cu(II), uma relação da ordem de  $\text{Cu}(\text{P4VP})_2(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é proposta com base nas percentagens de perda de massa das curvas termogravimétricas 2:1 e 1:1.

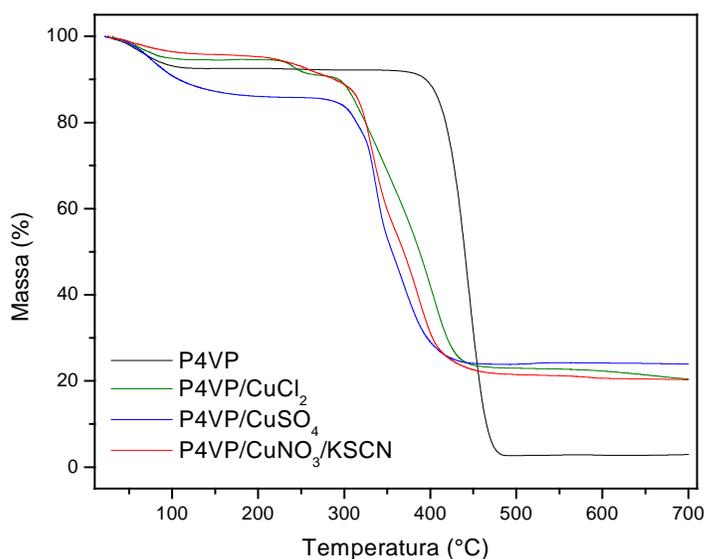


**Figura 20** – (A) Curvas termogravimétricas e (B) Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/CuNO<sub>3</sub>/KSCN obtidos na forma de precipitado. A razão em mol P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro.

Inagaki e col. mostraram que a degradação térmica de poli(vinilpiridinas) é acelerada quando alguns anéis piridínicos no polímero foram complexados com metais de transição. O aumento no grau de complexação reduziu a temperatura inicial para perda de massa.<sup>37</sup> Estes resultados são concordantes com os obtidos neste trabalho.

Na Figura 21 observa-se o efeito do tipo de ânion utilizado para obtenção dos complexos P4VP/Cu(II) na decomposição do P4VP. Optou-se por fazer uma comparação das curvas termogravimétricas para a razão 4:1 nos diversos ânions estudados. Nota-se que todos os complexos se degradam a uma temperatura

menor do que a temperatura de degradação do polímero puro, este fato indica que a estabilidade térmica do polímero é influenciada pelos íons Cu(II). Comparando-se os ânions, observa-se que o sulfato apresenta menor temperatura para degradação do polímero, seguido do complexo com tiocianato, sendo o complexo com cloreto, entre os complexos estudados, o mais estável termicamente. Observa-se o mesmo comportamento para as demais composições estudadas. É interessante relacionar os valores dos números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos estiramentos C=N do anel piridínico para esses complexos, que variam na ordem dos complexos:  $\text{SCN}^-$  (1608),  $\text{SO}_4^{2-}$  (1612) e  $\text{Cl}^-$  (1618) para a relação 4:1 polímero/sal de Cu(II). O resultado sugere e é concordante com os de Inagaki<sup>38</sup> que também a natureza do ânion é decisiva nas propriedades térmicas desses complexos, competindo com os anéis piridínicos pela densidade eletrônica com o centro metálico.



**Figura 21** – Curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/Cu(II) obtidos com os ânions sulfato, cloreto e tiocianato. A razão em mol P4VP/Cu(II) é 4:1.

### 5.1.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

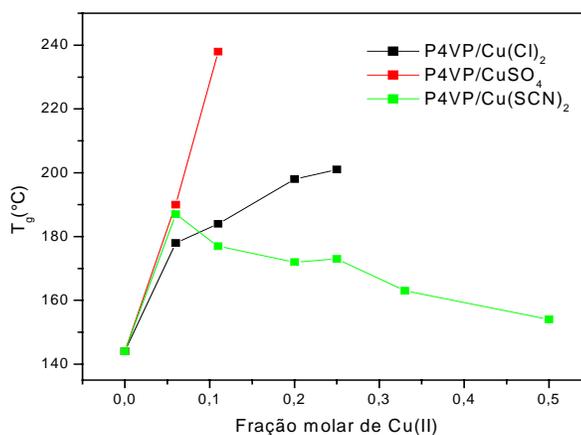
Através das curvas obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) determinou-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para o P4VP puro e para os complexos P4VP/Cu(II). O P4VP apresenta  $T_g$  em 144,3 °C. Os valores de  $T_g$  obtidos para os complexos estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Valores de temperatura de transição vítrea para os diversos complexos estudados.

Razão P4VP/Cu(II)	Fração molar Cu(II)	Valores de temperatura de $T_g$ (°C)		
		P4VP/CuSO <sub>4</sub>	P4VP/ Cu(Cl) <sub>2</sub>	P4VP/Cu(SCN) <sub>2</sub>
16:1	0,06	190	178	187
8:1	0,11	238	184	177
4:1	0,14	--	198	172
3:1	0,20	--	201	173
2:1	0,25	--	--	163
1:1	0,50	--	--	154

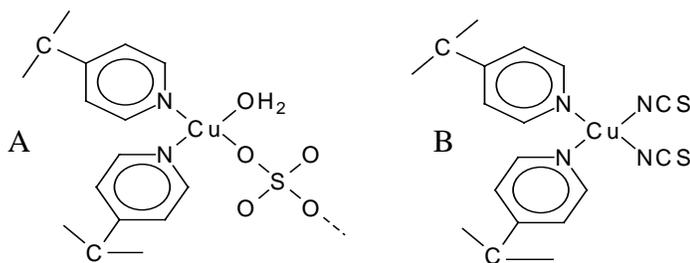
Na Figura 22 está mostrado o efeito da concentração de íons Cu(II) na  $T_g$  para os P4VP nos complexos estudados. Para os complexos P4VP/Cu(II) com sulfato observa-se um aumento máximo na  $T_g$  do P4VP de 94°C, variado de 144°C para o P4VP puro a 238 °C para a razão 8:1, que corresponde a fração molar de Cu(II) igual a 0,11. Para os complexos com fração molar acima de 0,14 não observou-se a presença da  $T_g$  nas curvas de DSC.

Nos complexos P4VP/Cu(II) com cloreto o aumento máximo observado na  $T_g$  foi de 57 °C, obtido para a relação 3:1, que corresponde a fração de Cu(II) molar igual a 0,25. Para complexos com fração molar superior a 0,25 a  $T_g$  do polímero não foi observada.



**Figura 22** – Gráfico da temperatura de transição vítrea do P4VP em função da fração molar do íon Cu(II) presente nos complexos estudados que estão indicados na legenda.

Os complexos P4VP/Cu(II) com tiocianato apresentam um comportamento diferente dos demais complexos, os valores de  $T_g$  são maiores do que no polímero puro, contudo, alcançam um valor máximo e diminuem gradativamente. O aumento máximo obtido foi de 43 °C para a proporção 16:1. Este comportamento provavelmente deve-se a não formação de ligações cruzadas pelo ânion tiocianato, como pode ocorrer como sulfato (ligado por ponte) e cloreto, o que provoca então uma variação menos significativa na  $T_g$  em função da quantidade de tiocianato e cobre. Com base nos resultados dos estudos dos espectros vibracionais e das curvas termogravimétricas, propõe-se na representação da Figura 23 a coordenação ao redor do íon Cu(II) para os ânions sulfato e tiocianato. Contudo, deve-se ressaltar que esta representação não remete a geometria dos complexos, como *cis* ou *trans*, pois não foram feitos estudos para se avaliar a disposição dos ligantes nestes complexos.



**Figura 23** – Representação esquemática para os complexos P4VP/Cu(II). (A) com ânion sulfato (B) com ânion tiocianato.

Os resultados mostram que para todos os complexos estudados houve um aumento no valor da  $T_g$  do P4VP quando comparado ao valor da mesma no polímero puro. Resultados semelhantes foram obtidos por Rodrigues e col. para os complexos obtidos entre P4VP e iodeto de cobre.<sup>8</sup> Sugere-se que este aumento na  $T_g$  seja causado pela redução da mobilidade das cadeias poliméricas devido a complexação do P4VP com os íons Cu(II).

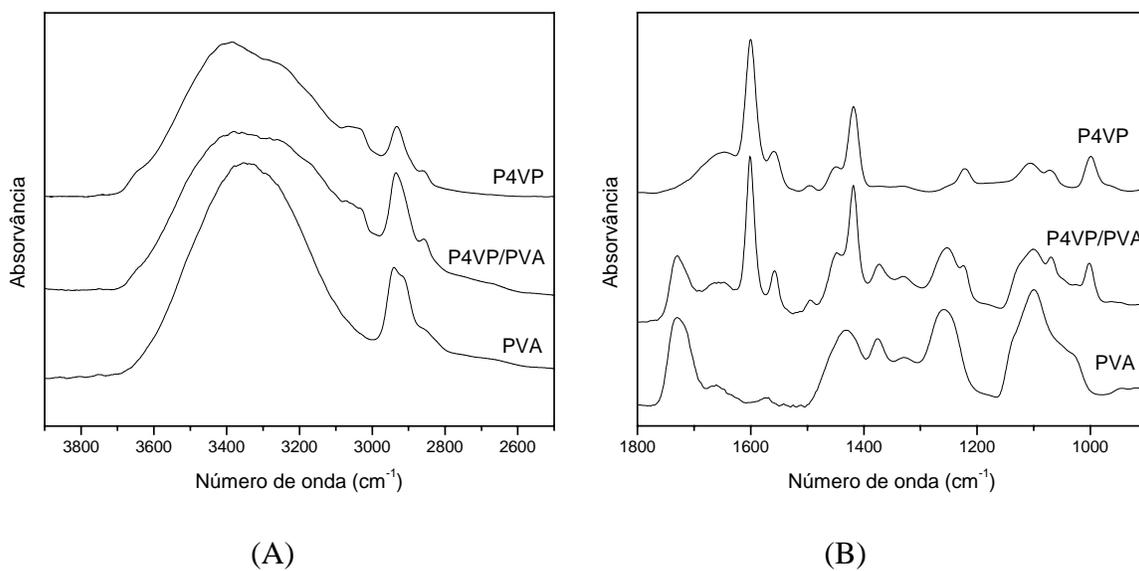
Ao contrário do fenômeno plastificante verificado para alguns aditivos que diminuem o valor da  $T_g$  de alguns polímeros, metais de transição geralmente aumentam a  $T_g$  de polímeros que possuem em sua cadeia grupos funcionais aptos a formação de complexos.<sup>39</sup> Plastificantes interagem fracamente com o polímero via forças de van der Waal, ao passo que, metais de transição podem formar ligações  $\sigma$  e  $\pi$  com o grupo funcional adequado na macromolécula. Desde modo, os metais de transição podem levar a formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas originando uma estrutura que exibe mobilidade reduzida.<sup>40</sup>

## **5.2 – Filmes P4VP/PVA/Cu(Cl)<sub>2</sub>**

### **5.2.1 – Espectroscopia na região do infravermelho**

Na Figura 24 são apresentados os espectros na região do infravermelho para o polímero P4VP e PVA puros e para a mistura P4VP/PVA na razão 50/50 na ausência de íons Cu(II).

Existem duas regiões de interesse para se avaliar possíveis interações entre os polímeros P4VP e PVA. A região entre 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  onde aparecem bandas características do estiramento O—H dos grupos hidroxílicos presentes no PVA, e a região próxima a 1600  $\text{cm}^{-1}$  onde aparece a banda correspondente ao estiramento C=N do anel piridínico do P4VP.



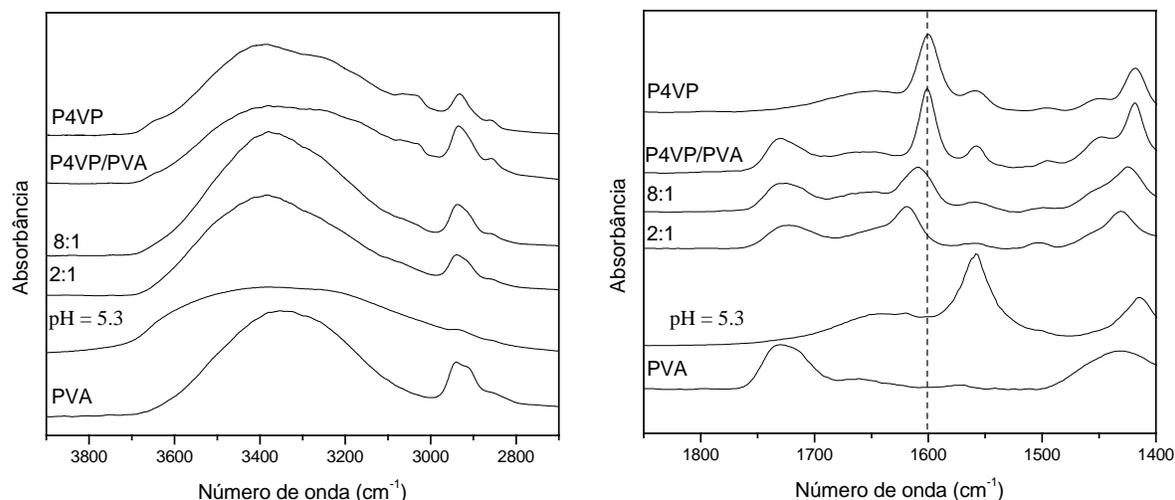
**Figura 24** – Espectros na região do infravermelho para os polímeros puros e para a blenda P4VP/PVA na razão 50/50 em massa.

De acordo com estudos de espectroscopia na região do infravermelho em piridinas que formam ligações de hidrogênio com álcoois, as bandas mais afetadas são aquelas originadas pelos estiramentos do anel piridínico. Quando há formação de ligações de hidrogênio estas bandas deslocam-se para maiores comprimentos de onda. Este efeito é atribuído a mudança na distribuição eletrônica no anel piridínico devido a formação de ligações fortes.<sup>41</sup>

As bandas na região de 3000 – 3500 cm<sup>-1</sup> são muito largas e de difícil compreensão quanto a deslocamentos, na blenda quando comparadas às do polímero puro. Segundo Coleman e col. para que dois polímeros estejam intimamente misturados deve existir um balanço favorável entre as forças das interações inter e intramoleculares do polímero puro e as interações entre cadeias poliméricas quimicamente diferentes.<sup>42</sup> O P4VP não é um polímero associado, mas o PVA mostra um alto grau de associação. O espectro na região do infravermelho para o PVA mostra uma banda larga centrada em 3354 cm<sup>-1</sup>, característica do estiramento de grupos hidroxílicos que formam ligação de hidrogênio. Assim sugere-se que na blenda P4VP/PVA, as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxílicos no PVA devem prevalecer frente à interação

intermolecular entre o grupo hidroxílico e o nitrogênio piridínico presente no P4VP, ou então se ocorrem interações, como já discutido, é de difícil previsão face às larguras das bandas vibracionais.

Na Figura 25 (A) e (B) observa-se a influência da concentração do sal  $\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nos filmes P4VP/PVA, assim como, a influência da variação do pH em que foi obtida a mistura.



**Figura 25** – Espectros na região do infravermelho para os polímeros puros, para a blenda P4VP/PVA e para as misturas P4VP/PVA/Cu(II). A razão em mol P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro.

Observa-se que a banda referente ao estiramento C=N apresenta um deslocamento significativo com o aumento da concentração de íons Cu(II), como discutido anteriormente. Na ausência do PVA, este fato deve-se a formação de ligação química entre o nitrogênio piridínico e o cátion metálico Cu(II).

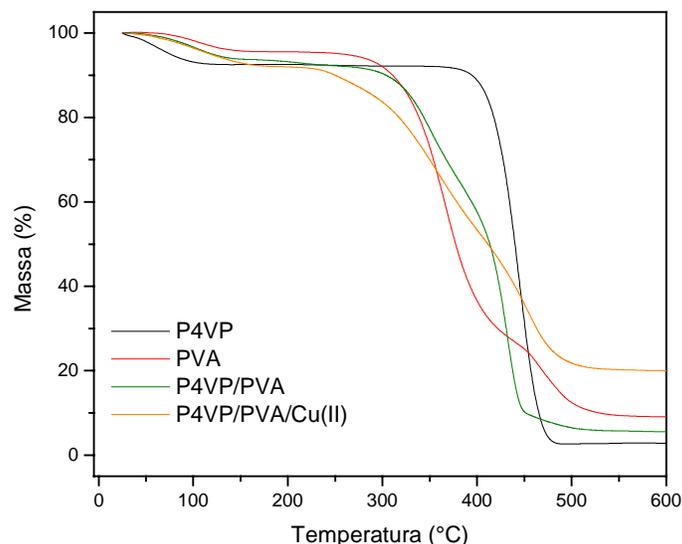
Para os filmes P4VP/PVA na presença de íons Cu(II) a banda referente ao estiramento dos grupos hidroxílicos que formam ligação de hidrogênio no PVA apresenta-se muito larga e de difícil previsão quanto a observação de deslocamentos da banda vibracional de estiramento O-H, somando-se o fato de que o filme é gerado em meio ácido acético e assim contribuições de estiramento

O-H do ácido podem estar presentes, contribuindo para o mascaramento dessas bandas.

Os estudos foram baseados na dissolução dos polímeros P4VP e PVA em meio de ácido acético 3%, que resulta num valor de pH da ordem de 2,6. Para o espectro obtido da mistura com aumento no valor do pH do meio, observou-se mudanças significativas nas bandas características dos polímeros, isso porque um aumento no pH deve possibilitar uma maior interação do PVA com o íon metálico Cu(II) e provocar a competição pela coordenação com o polímero P4VP. Estudos mostram que o PVA apresenta uma coloração verde em pH próximo à 6 na presença de íons Cu(II) devido a formação de um complexo entre os íons Cu(II) e os grupos hidroxílicos do PVA.<sup>43</sup>

### 5.2.2 – Termogravimetria

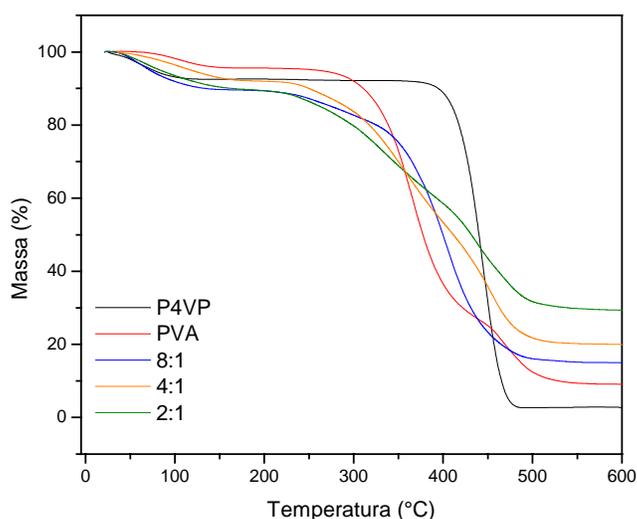
A Figura 26 mostra as diferenças nas curvas termogravimétricas para os polímeros puros e para as diversas misturas estudadas.



**Figura 26** – Curvas termogravimétricas para os polímeros puros, para a blenda P4VP/PVA e para a misturas P4VP/PVA/Cu(II) na razão em mol P4VP/Cu(II) igual a 4:1.

Para a blenda P4VP/PVA a temperatura de início de degradação coincide com a temperatura de degradação do PVA puro e ocorre a temperaturas inferiores quando comparada a temperatura de degradação do P4VP. O P4VP puro inicia sua degradação em 450 °C e na blenda a esta temperatura o P4VP já teve perda praticamente total. Estes resultados indicam que a estabilidade térmica do P4VP é bastante afetada na presença do PVA.

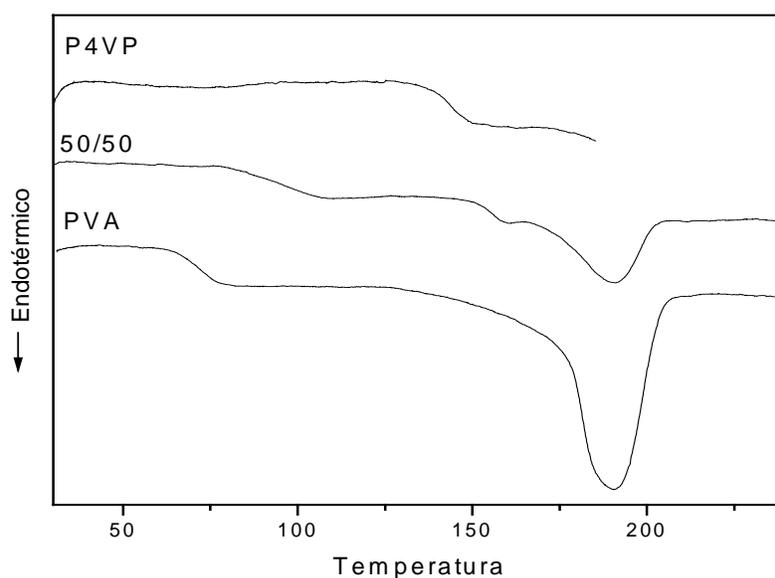
Observa-se que para os filmes P4VP/PVA/Cu a temperatura de início da degradação é menor do que a dos polímeros puros e também da blenda na ausência de íons Cu(II). A Figura 27 mostra o efeito da concentração de íons Cu(II) nas curvas termogravimétricas dos filmes P4VP/PVA/Cu(Cl)<sub>2</sub>. Verifica-se um comportamento similar aos complexos P4VP/Cu(Cl)<sub>2</sub>, onde o aumento na concentração de íons Cu(II) leva a uma menor estabilidade térmica do P4VP e neste caso, também do PVA. Os resultados obtidos concordam com observações na literatura, onde estudos da degradação de poli(vinil piridinas) na presença de metais de transição mostram o mesmo comportamento observado neste trabalho.



**Figura 27** – Curvas termogravimétricas para os polímeros puros e para as misturas P4VP/PVA/Cu(II) . A razão em mol P4VP/Cu(II) está indicada na legenda.

### 5.2.3 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Um dos critérios adotados para o estudo de miscibilidade em sistemas poliméricos baseia-se no fato da mistura apresentar somente uma ou mais de uma  $T_g$ .<sup>44</sup> Na Figura 28 estão apresentadas as curvas de DSC para os polímeros P4VP e PVA puros e para a blenda P4VP/PVA. O polímero P4VP puro exibe uma  $T_g$  em 144,3 °C e o PVA em 71,0 °C. Observa-se que as blendas apresentam dois valores de  $T_g$  intermediários entre aqueles dos componentes puros.



**Figura 28** – Curvas de DSC para os polímeros puros e para a blenda P4VP/PVA na razão 50/50 em massa.

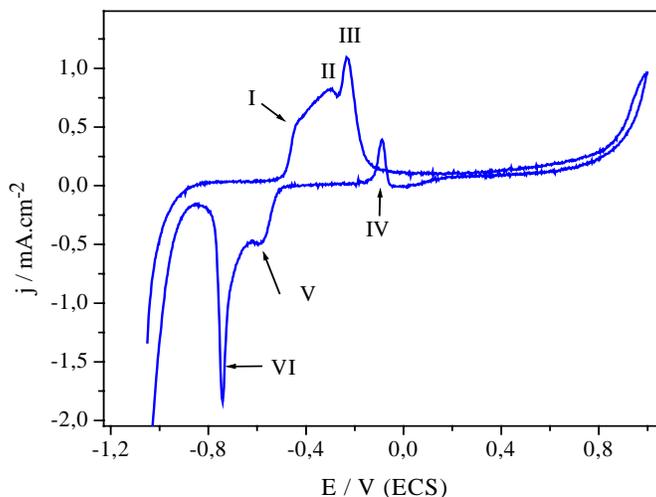
Para blendas poliméricas completamente imiscíveis, suas cadeias não interagem entre si, assim as cadeias poliméricas vão adquirir mobilidade na mesma temperatura registrada como se estivessem isoladas. O deslocamento dos valores de  $T_g$  para valores intermediários observados para a blenda P4VP/PVA acontece em geral, quando as cadeias dos polímeros têm alguma afinidade entre si, de modo que existam domínios dos polímeros com alguma interpenetração da

cadeia de um no domínio do outro. A presença de cadeias do polímero que adquire mobilidade a uma temperatura mais elevada nos domínios do outro irá dificultar a mobilidade destas cadeias, elevando a  $T_g$ . Por outro lado, a presença de cadeias do polímero que adquire mobilidade a uma temperatura menor irá facilitar a mobilidade do outro, reduzindo sua  $T_g$ .<sup>44</sup>

Um fato importante a ser avaliado, tendo em vista o objetivo deste trabalho, seria a influência dos íons Cu(II) na mobilidade das cadeias poliméricas da blenda, contudo por problemas com o equipamento essas análises não puderam ser realizadas.

### 5.3 – Estudos voltamétricos do P4VP sobre eletrodo de cobre

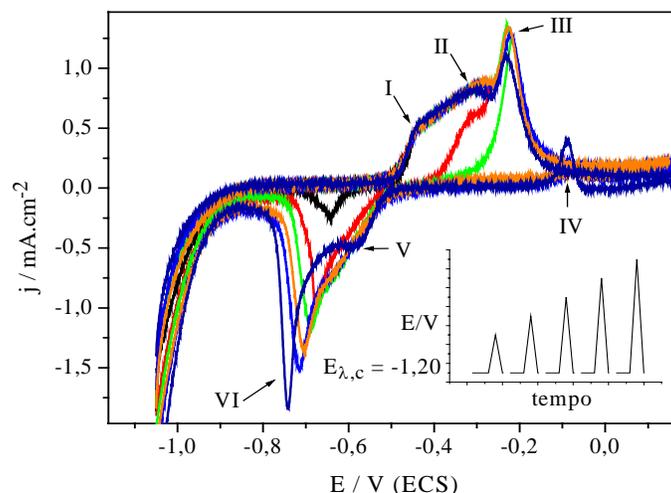
Na Figura 29 observa-se o voltamograma cíclico para um eletrodo estacionário de cobre em solução de ácido acético 3%, KSCN e P4VP ambos  $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$  na ausência de oxigênio para velocidade de variação do potencial ( $v$ ) de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . O voltamograma apresenta três picos de oxidação ( $E_p^I = -0,45 \text{ V}$ ;  $E_p^{II} = -0,30 \text{ V}$  e  $E_p^{III} = -0,23 \text{ V}$ ). No sentido inverso da variação do potencial há um pico de oxidação – reativação – ( $E_p^{IV} = -0,09 \text{ V}$ ) e dois picos de redução ( $E_p^V = -0,59 \text{ V}$  e  $E_p^{VI} = -0,74 \text{ V}$ ). Nas regiões em torno de  $-1,00 \text{ V}$  e de  $0,80 \text{ V}$  têm início as reações de desprendimento de hidrogênio e de oxigênio, respectivamente.



**Figura 30** – Voltamograma cíclico para um eletrodo estacionário de Cu obtido em  $\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$  após polarização em  $-1,20 \text{ V}$  (Ácido acético 3%, KSCN e P4VP ambos  $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ ).

### 5.3.1 – Influência do limite superior do potencial – $E_{\lambda,a}$

Na Figura 28 são apresentados os voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de cobre em solução de HOAc 3%, KSCN e P4VP ambos  $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$  na ausência de oxigênio,  $\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$  para  $E_{\lambda,a}$  crescentes como indicado na figura inserida. O estudo da influência de  $E_{\lambda,a}$  no perfil voltamétrico permite esclarecer a interdependência entre os processos de óxido-redução que ocorrem no eletrodo de cobre. Na Figura 30 é possível observar que o pico I está inter-relacionado ao pico VI. O processo de oxidação que ocorre no pico I é atribuído à formação de Cu (I), de maneira semelhante aos resultados obtidos por Son e col.<sup>57</sup> para a oxidação de Cu em solução de tiocianato na ausência de P4VP e de ácido acético. Para  $E_{\lambda,a} > E_p^I$  há uma combinação entre as espécies presentes na superfície do eletrodo de forma que a redução de Cu (I) durante a variação negativa de potencial é significativamente dificultada, resultando no deslocamento de  $E_p^{VI}$  para valores mais negativos.



**Figura 30** – Voltamograma cíclico para um eletrodo estacionário de Cu obtidos em  $\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$  após polarização em  $-1,20 \text{ V}$  e  $E_{\lambda,a}$  crescente (HOAc 3%, KSCN e P4VP ambos  $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ ). A figura inserida mostra a perturbação potencial/tempo aplicada ao eletrodo de trabalho.

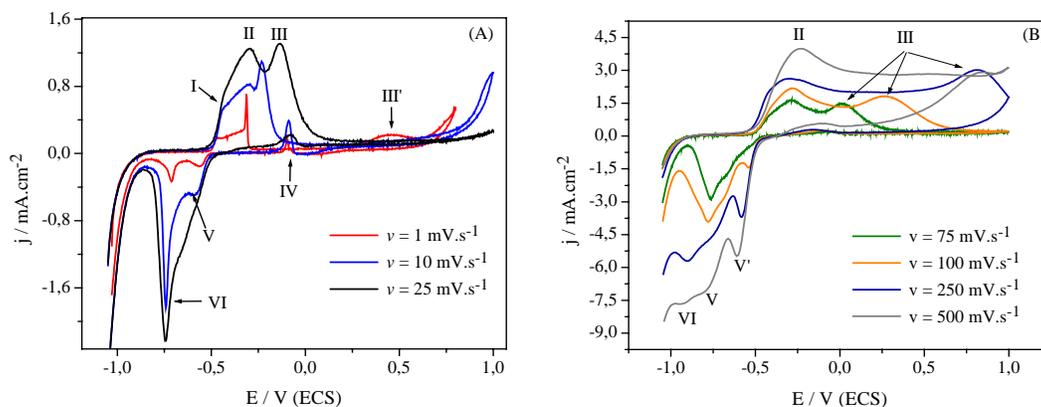
Quando a excursão do potencial no sentido anódico estende-se até  $E_p^{\text{II}}$  (linha vermelha) percebe-se um ombro logo após a inversão do sentido de variação do potencial e um alargamento do pico VI. Para  $E_{\lambda,a} = E_p^{\text{III}}$  (linha verde) há o aparecimento do pico V, sugerindo a inter-relação entre os picos III e V. Quando  $E_{\lambda,a} \gg E_p^{\text{III}}$  observa-se um processo de reativação (pico IV) durante a variação negativa de potencial. O potencial e a corrente deste pico dependem de  $E_{\lambda,a}$ , indicando que há processos de reorganização dos produtos formados em III. Processos de reativação podem estar relacionados a fatores como a razão entre a concentração das espécies reduzidas e oxidadas na superfície do eletrodo. Desta forma, é possível que ao longo da excursão negativa do potencial a relação entre espécies oxidadas e reduzidas altere-se (devido a reações químicas homogêneas) de maneira que a oxidação seja favorecida.

### 5.3.2 – Influência da velocidade de variação do potencial – $v$

Na Figura 31 estão mostrados os voltamogramas para velocidades de variação do potencial lentas (A) e rápidas (B). O potencial dos picos de oxidação é deslocado para valores mais positivos quando  $v$  aumenta, enquanto que o potencial dos picos de redução é deslocado para valores mais negativos, indicando que a reversibilidade das reações se torna mais difícil.

O pico I é nitidamente observado somente para  $v < 25 \text{ mV.s}^{-1}$  ( Figura 31A) e corresponde ao primeiro estágio de oxidação do cobre. A densidade de corrente observada para potenciais um pouco superiores a  $E_p^I$  está relacionada à formação de um filme de CuSCN (na ausência de P4VP) de acordo com Son e col.<sup>45</sup> Contudo, além do filme de CuSCN pode ocorrer também a formação de um complexo envolvendo Cu (I) e P4VP. Após a formação do sal e do complexo há, então, uma passivação parcial do eletrodo, a qual é muito mais efetiva do que na ausência de P4VP. A hipótese acima é confirmada devido as seguintes evidências: i) o pico I está inter-relacionado ao pico VI e associado à oxidação do eletrodo; ii) para  $E_{\lambda,a} > E_p^{II}$  não há aparecimento de picos de redução durante a variação negativa do potencial, sugerindo que o pico II não está associado à formação de Cu(II), portanto, deve estar relacionado com a formação de um filme protetor e iii) o pico II somente é notado quando  $v > 5 \text{ mV.s}^{-1}$ . As evidências (ii) e (iii) indicam que a proteção atingida nesta faixa de potencial ( $E_p^I < E < E_p^{II}$ ) é devida à formação de complexos entre Cu(I), P4VP e  $\text{SCN}^-$ .

Após a formação desta camada passivante na região de potencial do pico II, ocorre um terceiro processo de oxidação no pico III. Observa-se que a dependência entre  $E_p^{III}$  e  $v$  é maior para velocidades de variação do potencial mais rápidas. Isto implica que a reversibilidade da reação de transferência de carga que ocorre no pico III diminui com o aumento de  $v$ . De fato isto é confirmado pelo desaparecimento do pico V (que está inter-relacionado ao pico III – Figura 28 (linha verde) para  $v > 25 \text{ mV.s}^{-1}$ . Com efeito, somente um ombro referente ao pico V pode ser visualizado nas Figuras 31A e 31B. Nos picos III e V, portanto, ocorrem os processos de oxidação/redução do par Cu (I)/Cu (II).

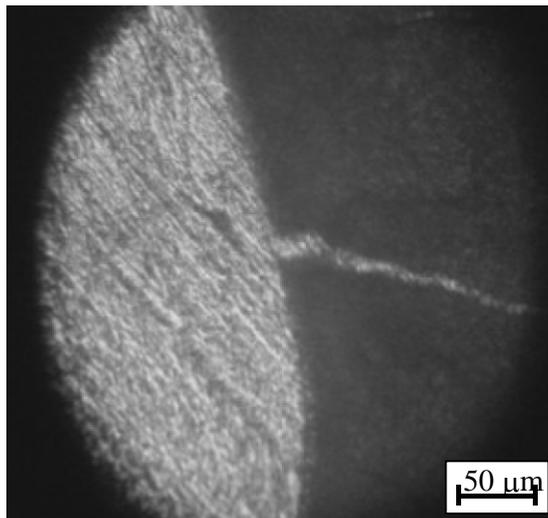


**Figura 31** – Voltamogramas cíclicos para um eletrodo estacionário de Cu obtidos com velocidades de variação do potencial lentas (A) e rápidas (B); (HOAc 3%, KSCN e P4VP ambos 0,10 mol.dm<sup>-3</sup>; T=25°C).

Para  $E > E_p^{III}$  e  $E_{\lambda,a}$  suficientemente positivo para o aparecimento do pico IV percebe-se formação de um filme preto na superfície do eletrodo de cobre.

### 5.3.3 – Microscopia Ótica

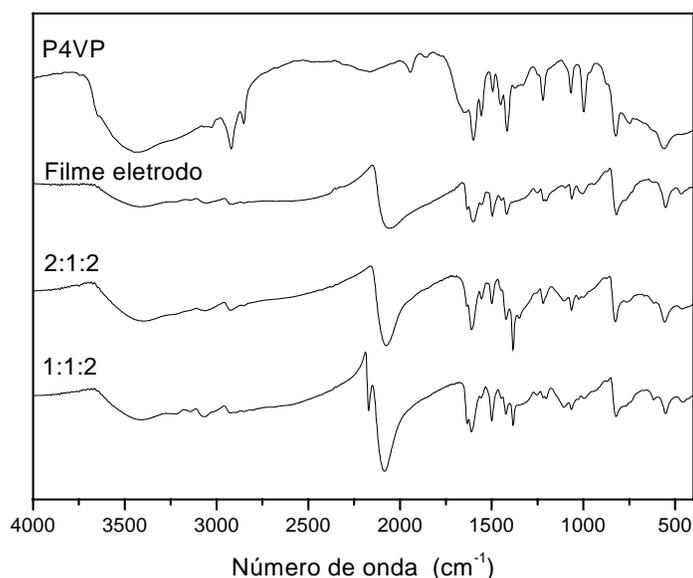
A Figura 4 mostra a micrografia ótica de um eletrodo de cobre submetido a quinze ciclos voltamétricos obtidos em solução de HOAc 3%, KSCN e P4VP ambos 0,10mol.L<sup>-1</sup> para velocidade de variação do potencial ( $v$ ) de 5 mV.s<sup>-1</sup>. A composição química da película e sua estrutura foram estudadas por análise térmica e espectroscopia na região do infravermelho. Para esta finalidade, a película foi obtida potentiostaticamente com a polarização do eletrodo no potencial de +0,45 V por 5 minutos. Após a formação da camada verde escura foi formada (similar àquela mostrada na figura 4), foi removida do eletrodo, enxaguada com água destilada e seca sob vácuo.



**Figura 32** – Micrografia ótica de um eletrodo de cobre submetido a quinze ciclos voltamétricos obtidos em solução de HOAc 3%, KSCN e P4VP ambos  $0,10\text{mol.L}^{-1}$  para velocidade de variação do potencial (v) de  $5\text{ mV.s}^{-1}$ .

#### 5.3.4 – Espectros na região do infravermelho

Na Figura 33 são apresentados os espectros na região do infravermelho para os complexos preparados na proporção indicada de P4VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup>, para o polímero P4VP e para o filme gerado eletroquimicamente em eletrodo de cobre no potencial +0,45 V.

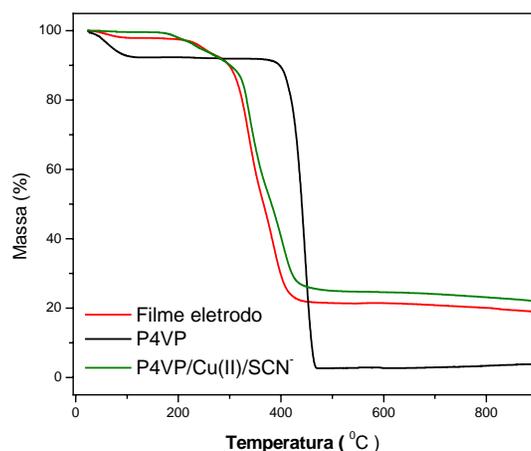


**Figura 33** – Espectros na região do infravermelho para o complexo  $\text{Cu}(\text{P4VP})_2(\text{SCN})_2$  e o gerado eletroquimicamente em eletrodo de cobre. Proporção indica a relação  $\text{P4VP}/\text{Cu(II)}/\text{SCN}^-$ .

Os espectros dos complexos mostram um deslocamento da banda de estiramento do anel piridínico de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , no P4VP, para  $1608\text{ cm}^{-1}$ , indicando uma complexação pela coordenação entre os átomos de nitrogênio dos anéis aromáticos e o íon de  $\text{Cu(II)}$ . Tal deslocamento também é observado e na mesma magnitude de deslocamento para o filme gerado eletroquimicamente em eletrodo de cobre. Há praticamente uma coincidência total das frequências observadas nos espectros dos complexos e do filme gerado em eletrodo, inclusive da banda de estiramento do íon  $\text{SCN}^-$  observada em  $2076\text{ cm}^{-1}$ . Íons tiocianato<sup>(9)</sup> coordenados a centros metálicos através do átomo de enxofre mostram bandas de estiramento CN em números de onda acima de  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Já para complexos em que a coordenação ocorre pelo átomo de nitrogênio, observa-se na região abaixo de  $2060\text{ cm}^{-1}$ . Como já discutido detalhadamente no capítulo 5.1 desta dissertação, estas observações indicam uma coordenação do íon tiocianato através do átomo de nitrogênio. O ombro observado junto a banda de estiramento  $\text{C}=\text{N}$ , em  $2150\text{ cm}^{-1}$ , é relativa ao tiocianato de cobre, que desaparece após seguidas lavagens do sólido.

### 5.3.5 – Termogravimetria

Na Figura 34 estão representadas as curvas de termogravimetria para o polímero P4VP, para o complexo preparado na proporção 25/25/50 (P4VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup>) e para o filme gerado em eletrodo de cobre em +0,45 V. A curva para o complexo P4VP mostra inicialmente uma perda de massa entre 80 e 100°C relativa à água. A segunda região que ocorre redução de massa inicia-se ao redor 400°C e finaliza por volta de 470°C com a perda total de massa. Para os complexos preparados química e eletroquimicamente observam-se duas curvas muito semelhantes, diferindo apenas numa pequena perda de massa para o filme ao redor de 100°C, relativa à perda de água. A partir de 200°C observa-se perda de massa nos dois casos, mais acentuada a partir de 300°C, finalizando em 400°C, a partir de onde permanece constante. Essa perda entre 200 e 400°C ocorre pela perda de massa do polímero presente no complexo e no filme e também pela decomposição do tiocianato, que em ambos os casos leva à formação de sulfeto de cobre estável em temperaturas acima de 400°C. Estudos de decomposição térmica do complexo e do filme a 350°C em atmosfera de nitrogênio, indicam a formação de sulfeto de cobre. A proporção entre P4VP/Cu(SCN)<sub>2</sub> foi então estimada em ambos os casos, no complexo e no filme como sendo de Cu<sup>II</sup>(P4VP)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>.



**Figura 34** – Curvas termogravimétricas para o polímero P4VP, complexo P4VP/Cu(II)/SCN e o filme gerado eletroquimicamente.

---

## Capítulo 6

---

### CONCLUSÃO

Os espectros Raman e na região do infravermelho obtidos para os diversos complexos P4VP/Cu(II) estudados mostram que a complexação entre os íons Cu(II) e o polímero ocorre através da formação de ligação química com os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos. Nos complexos polímero/CuSO<sub>4</sub> os espectros sugerem que o ânion sulfato esteja coordenado na forma bidentada, como ponte entre dois centros metálicos, mas não descartando a possibilidade de apresentar-se na forma monodentada. Para o complexo polímero/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/KSCN os espectros indicam que o ânion tiocianato apresenta-se ligado ao centro metálico Cu(II) através do átomo de nitrogênio. A termogravimetria mostrou que a estabilidade térmica dos diversos complexos estudados é influenciada pelos íons Cu(II), visto que os complexos se decompõem a uma temperatura menor que a do polímero P4VP puro. Os resultados de DSC mostram que para todos os complexos estudados houve um aumento no valor da T<sub>g</sub> do P4VP quando comparado ao valor da mesma no polímero puro, sugerindo a redução da mobilidade das cadeias poliméricas devido a complexação do P4VP com íons Cu(II). Tanto a temperatura de degradação quanto os valores de T<sub>g</sub> mostram-se dependentes da quantidade de íons Cu(II) e da natureza do ânion.

Resultados de DSC e espectroscopia na região do infravermelho sugerem uma miscibilidade parcial da blenda P4VP/PVA. A estabilidade térmica do P4VP é afetada pela presença do polímero PVA, reduzindo a sua temperatura de decomposição. A presença de íons Cu(II) na blenda P4VP/PVA causa mudanças significativas nas propriedades térmicas e espectroscópicas contudo, não obteve-se informações conclusivas sobre a influência dos íons Cu(II) na miscibilidade

desta blenda. Resultados preliminares mostraram que a variação do pH do meio em que se obtém a blenda pode afetar as interações.

Os voltamogramas cíclicos para o sistema Cu/KSCN/P4VP mostraram que inicialmente ocorre a oxidação do eletrodo de cobre gerando Cu(I) em quantidade suficiente para formar complexos com P4VP e  $\text{SCN}^-$ , que são depositados na superfície do eletrodo passivando-o parcialmente. Com a variação positiva de potencial Cu (I) é oxidado para Cu (II) formando complexos com estrutura química diferente dos anteriores. Para potenciais mais positivos que  $E_p^{\text{III}}$  um filme preto com boa aderência é observado sobre o eletrodo de cobre, aumentando a resistência à corrosão. Os espectros na região do infravermelho e as curvas de termogravimetria mostraram que a complexação ocorre pela coordenação dos anéis piridínicos e íons tiocianato com o centro metálico de Cu(II). Os espectros na região do infravermelho, bem como as curvas termogravimétricas do complexo e do filme gerado em eletrodo são idênticos, o que evidencia a participação desse tipo de complexo na passivação do eletrodo de cobre no meio estudado.

---

## Capítulo 7

---

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REEDIJK, J. – *Metal coordination by natural biomacromolecules*, **Macromolecular Symposia**, v.80, 95 – 109, 1994.
2. RODRIGUES, J. R. S. – *Estudo das propriedades micro e macroscópicas de blendas de PA6/PPE compatibilizadas com SEBS e de complexo de PVP com Cu(II)*, **Tese de Doutorado** – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.
3. MDLELENI, M. M.; RINKER R. G.; FORD, P. C. – *The hydrogenation and hydroformylation of alkenes as catalyzed by polymer-anchored rhodium trichloride under water gas shift reaction conditions*, **Inorganica Chimica Acta**, v. 270, n.1-2, 345 – 352, 1998.
4. VIEL, P.; PALACIN S.; DESCOURS, F.; BUREAU, C.; LE DERF, F.; LYSKAWA, J.; SALLÉ, M. – *Electropolymerized poly-4-vinylpyridine for removal of copper from wastewater*, **Applied Surface Science**, v. 212, 792 – 796, 2003.
5. RAMIREZ R. S.; ANDRADE, J. D. - *Polymer-Drug Grafts For Iron Chelation*, **Journal of Macromolecular Science Chemistry A**, v. 10, n.1-2, 309 – 365, 1976.
6. WU, R. S. S.; LAU, T. C. – *Polymer-ligands: a novel chemical device for monitoring heavy metals in the aquatic environment*, **Marine Pollution Bulletin**, v.32, n.5, 391 – 396, 1996.
7. KALIYAPPAN, T.; KANNAN, P. – *Co-ordination polymers*, **Progress in Polymer Science**, v.25, n.3, 343 – 370, 2000.

8. RODRIGUES, J. R. S.; GONÇALVES, D.; MANGRICH, A. S.; SOLDI, V.; BERTOLINO, J. R.; PIRES, A. T. N. - *Thermal behavior and electrical conductivity of poly(vinyl pyridine)/copper complexes*, **Advances in Polymer Technology**, v.19, n.2, 113 – 119, 2000.
9. LU, X. Y.; WEISS, R. A. – *Specific interactions and ionic aggregation in miscible blends of nylon-6 and zinc sulfonated polystyrene ionomer*, **Macromolecules**, v.25, n.23, 6185 – 6189, 1992.
10. CHETOUANI, A.; MEDJAHED, K.; BENABADJI, K. E.; HAMMOUTI, B.; KERTIT, S.; MANSRI, A. – *Poly(4-vinylpyridine isopentyl bromide) as inhibitor for corrosion of pure iron in molar sulphuric acid*, **Progress in Organic Coatings**, v.46, n.4, 312 – 316, 2003.
11. ANNAND, R. R.; HURD, R. M.; HACKERMA, N. – *Adsorption of monomeric and polymeric amino corrosion inhibitors on steel*, **Journal of the Electrochemical Society**, v.112, n.2P1, 138, 1965.
12. ELKHAIR, A.; MOSTAFA, B.; ABDELWAHAAB, S. M.; MABROUK E. M. – *The corrosion behavior of zinc metal in acidic solutions of polyvinylpyrrolidones and polyvinylpyridines*, **Surface & Coatings Technology**, v.27, n.4, 317 – 324, 1986.
13. STEVENS, M. P. – **Polymer Chemistry, an introduction**, Oxford: Oxford University Press, 1999.
14. MANO, E. B. – **Polímeros como Materiais de Engenharia**, São Paulo: Blucher, 1991.
15. CALLISTER JR., W. D. – **Material Science and Engineering, na introduction**, 4 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
16. FLORY, P. J. – **Principles of Polymer Chemistry**, 11ed., London: Cornell University Press, 1981.
17. TSUCHIDA, E.; TOMONO, T.; HONDA, K. – *Radical Polymerization of metal-coordinated monomers with ligands of pyrrole containing schiff-bases*, **Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry**, v. 12, n.6, 1243 – 1255, 1974.

18. UTRAKI, L. A. – **Principles of Polymer Systems**, London: MacGraw-Hill, 1987.
19. COWIE, G. M. C. – *Miscibility in Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering*, 2 ed., John Wiley & Sons, New York, Supp Vol., p. 455-480, 1989.
20. KUO, S. W.; LIN, C. L.; CHANG, F. C. - *The study of hydrogen bonding and miscibility in poly (vinylpyridines) with phenolic resin*, **Polymer**, v.43, n. 14, 3943 – 3949, 2002.
21. BELFIORE, L. A.; MCCURDIE, M. P.; UEDA, E. – *Polymeric coordination complexes based on cobalt, nickel and ruthenium that exhibit synergistic thermal properties*, **Macromolecules**, v.26, 6908 – 6917, 1993.
22. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. – **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 3 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1974.
23. GODDU, R. F.; DELKER, D. A. – *Spectra-structure correlations for the infrared region*, **Analitical Chemistry**, v. 32, 140-141, 1960.
24. IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. – *Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica*, **Cerâmica**, v.26, 17 –24, 1980.
25. CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; GILBERTO, O. C. – *A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas*, **Química Nova**, v.18, n.3, 1995.
26. BROWN, M. E. – **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications**. New York: Chapman and Hall, 1988.
27. SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. – **Principles of instrumental analysis**, 4.ed. Philadelphia: Saunders, 1992.
28. VOGEL, A. I. – **Analise química quantitativa**, 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992.
29. GENTIL, V. – **Corrosão**, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.
30. ACAR, N.; TULUN, T. – *Interactions of polymer-small molecule complex with cupric(II) ions in aqueous ethanol solution*, **European Polymer Journal**, v.37, 1599 – 1605, 2001.

31. MCCURDIE, M. P.; BELFIORE, L. A. – *Spectroscopic analysis of transition-metal coordination complexes based on poly(4-vinylpyridine) and dichlorotricarbonylruthenium(II)*, **Polymer**, v.40, n.11, 2889 – 2902, 1999.
32. NAKAMOTO, K. – *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York: John Wiley & Sons. Inc., 1986.
33. MCWHINE, W. R. – *Infrared spectra of some bis-2-2-bipyridyl complexes*, **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, v.26, n.1, 15-19, 1964.
34. BAILEY, R. A.; KOZAK, S. L.; MICHELSE, T. W.; MILLS, W. N. - *Infrared spectra of complexes of thiocyanate and related ions*, **Coordination Chemistry Reviews**, v.6, n.4, 407, 1971
35. LEWIS, J.; SMITH, P. W.; NYHOLM, R. S. - *Structure of complex molybdenum(III) thiocyanates*, **Journal of the Chemical Society**, oct, 4590, 1961
36. BROWN, B. W.; LINGAFELTER, E. C. – *Crystal structure of trans-bis(ethylenediamine)-bis(isothiocyanato)nickel(II)*, **Acta Crystallographica**, v. 6, n.8, 753, 1963.
37. TOENISKOETTER, R. H.; SOLOMON, S. – *Infrared spectra of copper thiocyanate complexes*, **Inorganic Chemistry**, v.7, n.3, 617 – 620, 1968.
38. INAGAKI, N.; SUGANUMA, R.; KATSUURA, K. – *Thermal degradation of partly complexed poly(vinylpyridines) with transition metal chloride*, **European Polymer Journal**, v.14, 151 – 155, 1978.
39. BELFIORE, L. A.; PIRES, A. T. N.; WANG, Y.; GRAHAM, H.; UEDA, E. – *Transition-metal coordination in polymer blends and model systems*, **Macromolecules**, v. 25, 1411 – 1419, 1992.
40. BELFIORE, L. A.; MCCURDIE, M. P.; DAS, P. K. – *Macromolecule-metal complexes: ligand field stabilization and thermophysical property modification*, **Polymer**, v. 42, 9995 – 10006, 2001.
41. CESTEROS, L. C.; ISASI, J. R., KATIME, I. – *Study of the miscibility of poly(vinylpyridines) with poly(vinylacetate), poly(vinylalcohol) and their copolymers*, **Journal Polymer Science: Part B : Polymer Physics**, vol.32, 223 – 230, 1994.

42. COLEMAN, M. M.; SERMAN, C. J.; BHAGWAGAR, D. E.; PAINTER P. C. – *A practical guide to polymer miscibility*, **Polymer**, v. 31, n.7, 1187 - 1203, 1984.
43. NARISAWA, M.; ONO, K.; MURAKAMI, K. – *Interaction and structure of PVA Cu(II) complex .1. binding of a hydrophobic dye toward PVA Cu(II) complex*, **Polymer**, v.30, n.8, 1540 – 1445, 1989.
44. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. – **Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**, Rio de Janeiro: E-papaers, 2001.
45. SON Y, DETACCONI NR, RAJESHWAR K. – *Photoelectrochemistry and raman spectroelectrochemistry of cuprous thiocyanate films on copper electrodes in acidic media*, **Journal Electroanalytical Chemistry**, v.345, 135 – 146, 1993.

