

**COMPLEXOS FORMADOS ENTRE POLIACRILAMIDA (PAA),
POLIVINILPIRROLIDONA (PVP) E SAIS DE Cu(II): PROPRIEDADES
TÉRMICAS E ESPECTROSCÓPICAS.**

A. M. de Amorim^{*}, A. C. Franzoi, A. T. N. Pires, J. R. Bertolino

Polimat – Grupo de Estudos de Materiais poliméricos

Departamento de Química – UFSC - Campus Universitário Trindade 88040-900

Florianópolis – SC ^{*} alemara@qmc.ufsc.br

RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades espectroscópicas e térmicas dos complexos PAA/CuSO₄, PAA/CuCl₂, PVP/CuSO₄ e PVP/CuCl₂ em diversas proporções. Espectros vibracionais dos filmes mostraram deslocamentos nos números de onda de bandas quando comparadas as dos polímeros puros, principalmente na região entre 1550 e 1670, o que sugere interação entre o íon Cu(II) e os grupos C = O no PVP e PAA. Tais alterações são dependentes da natureza do sal e da relação mol/mol. Na decomposição térmica observou-se uma diminuição da estabilidade térmica dos complexos, se comparados com os termogramas dos polímeros precursores, exibindo em todos os casos uma antecipação da temperatura inicial de decomposição. As curvas de DSC destacam a importância dos efeitos estéreos nas unidades monoméricas na complexação, que afeta decisivamente o tipo de coordenação e participação do ânion na formação do complexo.

Palavras-chave: complexos metálicos, poli(vinilpirrolidona), poliacrilamida, FTIR.

INTRODUÇÃO

Polímeros contendo grupos elétrons doadores como nitrogênios, como em polivinilpiridinas, ou grupos carbonilas, como em PVP e PAA podem formar complexos com metais de transição. Esses complexos encontram aplicação como condutores iônicos, em catálises, separação de biomoléculas e membranas de permeação iônica. Oposto ao fenômeno de plastificação, sais de metais de transição elevam a temperatura de transição vítrea do polímero. Autores como Forster e Vos⁽¹⁾ adicionaram ósmio e rutênio aos polímeros poli (4-vinilpiridina) e poli (N-vinilimidazol) e observaram aumento na T_g dos polímeros.

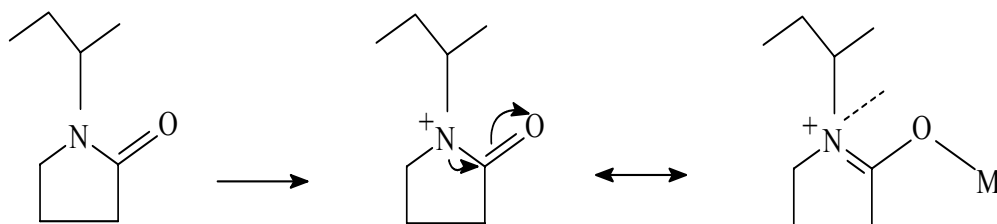
Complexos catalíticos homogêneos com metais de transição têm recebido atenção considerável devido as suas altas atividades e seletividades em muitas reações por meio de adição de vários ligantes moleculares orgânicos ou sistemas poliméricos proveitosos. A melhorada atividade e seletividade são atribuídas à interação entre o ligante molecular ou polimérico e espécies metálicas de transição⁽²⁾.

Hu e colaboradores estudaram a eficiência do sistema PVP/ CuCl_2 na catálise homogênea do dimetil carbonato (DMC), uma alternativa menos agressiva ao meio ambiente que o processo tradicional de obtenção do DMC que parte da reação de metanol com fosgênio (altamente tóxico) e a co-produção de grande quantidade de ácido clorídrico⁽²⁾.

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

O polímero PVP contém um anel lactama “pendurado” que é uma parte da unidade monomérica de repetição. A alta polaridade do anel pode ser atribuída à forte estabilização de ressonância, mostrada a seguir no Esquema 1, facilitada pela geometria planar do anel. O esquema abaixo também ilustra a possibilidade do anel do PVP ligar-se com metal via oxigênio e nitrogênio.⁽³⁾ O potencial emprego dos polímeros poliacrilamida⁽⁴⁾ e polivinilpirrolidona^(5,6) como inibidores de

corrosão têm impulsionado estudos em diversas áreas da ciência nos últimos anos.



Esquema 1 – Representação esquemática da estrutura e ressonância de parte da cadeia polimérica no PVP.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os polímeros poli(vinil pirrolidona), produzido pela Sigma Chemical Company, e poli(acrilamida), produzido pela Aldrich, ambos utilizados sem prévia purificação, apresentam temperatura de transição vítrea (T_g) na faixa de 170°C e 165°C , respectivamente. A poli(vinil pirrolidona) utilizada neste trabalho apresenta massa molar de $360.000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e a poli(acrilamida) na faixa de $5.000.000 - 6.000.000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. As fórmulas estruturais destes polímeros são apresentadas na Figura 1.

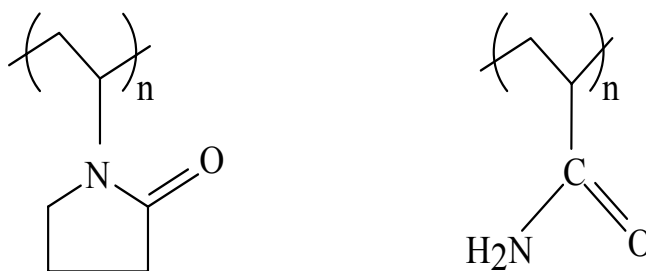


Figura 1 – Fórmula estrutural dos polímeros poli(vinil pirrolidona) e poli(acrilamida)

Os sais utilizados para preparação dos complexos foram o $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ procedente da Vetec e $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ procedente da Biotec, e foram utilizados sem prévia purificação.

Métodos

Os complexos poli(vinilpirrolidona)/CuCl₂, poli(vinilpirrolidona)/CuSO₄, poli(acrilamida)/CuCl₂ e poli(acrilamida)/CuSO₄ foram preparados nas seguintes proporções (mol/mol):1:1, 2:1, 4:1, 8:1 e 16:1, sempre com relação da unidade monomérica dos polímeros PVP e PAA para o número de mol dos íons Cu(II).

Os polímeros (PVP ou PAA) foram dissolvidos em água e mantidos sob agitação por 24 horas. Após a completa dissolução do polímero, uma solução aquosa de CuCl₂ ou CuSO₄ foi adicionada e agitada foi mantida durante 6 horas. A solução polímero/sal resultante foi vertida sobre uma placa de poliestireno (15 cm de diâmetro) e após a evaporação do solvente e formação do filme o mesmo foi separado e mantido em estufa a vácuo por 24 horas antes da caracterização.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro Perkin-Elmer 16PC com resolução espectral de 4 cm⁻¹. As curvas de termogravimetria foram obtidas num equipamento Shimadzu TG-50 em velocidades de 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio. As curvas de calorimetria de varredura diferencial foram obtidas num equipamento Shimadzu DSC-50 numa velocidade de 10 °C.min⁻¹. Para todas as amostras foram realizadas varreduras iniciais até 180 °C, após o qual as amostras foram submetidas a um choque térmico em N₂ líquido para eliminar a história térmica da amostra. A segunda varredura foi até 240 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises dos espectros: região do infravermelho

Na Figura 2 estão apresentados os espectros para os polímeros PVP e PAA puros. Para o polímero PAA, a banda de absorção em cerca 1660 cm⁻¹ é denominada de amida e é uma combinação da contribuição dos estiramentos dos grupos C = O e C – N.

Os grupos NH₂ (PAA) e C=O (PAA e PVP) são sensíveis a complexação dos polímeros com íons metálicos. A interação metal/ grupo NH₂ no polímero PAA deve provocar deslocamentos relativos ao estiramento N-H, resultando numa

predominância da forma ressonante $\text{H}_2\text{N}-(\text{R})\text{C}=\text{O}$, o que também provoca deslocamentos da banda de estiramento $\text{C}=\text{O}$ para maiores números de onda e $\nu(\text{CN})$ para números de onda da ordem de 1400 cm^{-1} . A banda de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, em geral, apresenta um deslocamento para menores números de onda com a complexação, indicando que, nestes casos, a interação com o metal provoca uma diminuição na ordem de ligação $\text{C}=\text{O}$ e tão mais significativa quanto maior a interação com o íon metálico, com predominância da estrutura $(^+\text{H}_2\text{N}=(\text{R})\text{C}-\text{O}^-)^{(7)}$. Situação análoga é observada para os complexos com PVP onde a interação metal/ $\text{C}=\text{O}$ provoca deslocamentos do estiramento $\text{C}=\text{O}$ para menores números de onda.

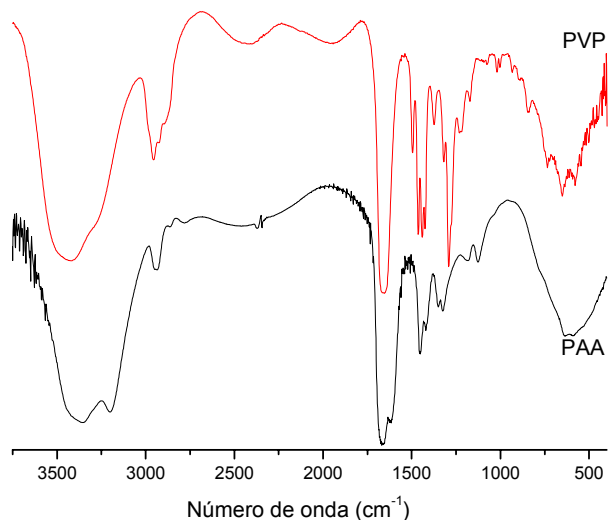
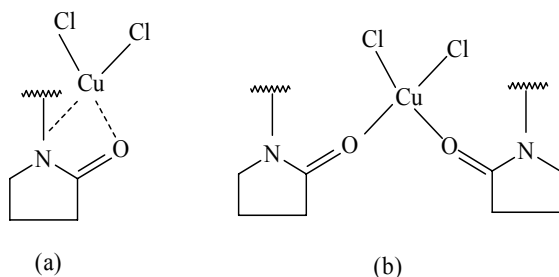


Figura 2: Espectros na região do infravermelho para os polímeros poli(vinilpirrolidona)[PVP] e poli(acrilamida)[PAA].



Esquema 2 - Modelos esquemáticos de CuCl_2 complexado ao ligante PVP: (a) Íon $\text{Cu}(\text{II})$ ancorado aos átomos de oxigênio e nitrogênio em um único grupo amida; (b) Íon $\text{Cu}(\text{II})$ coordenado à dois oxigênios carbonílicos de dois ligantes amidas vizinhos.

Hu⁽²⁾ e colaboradores estudaram o sistema PVP/CuCl₂ e propuseram duas possíveis estruturas moleculares (Esquema 2) apresentando as fortes interações ocorridas, do tipo doador – receptor de espécies eletrônicas, entre C e N do PVP e íons Cu(II).

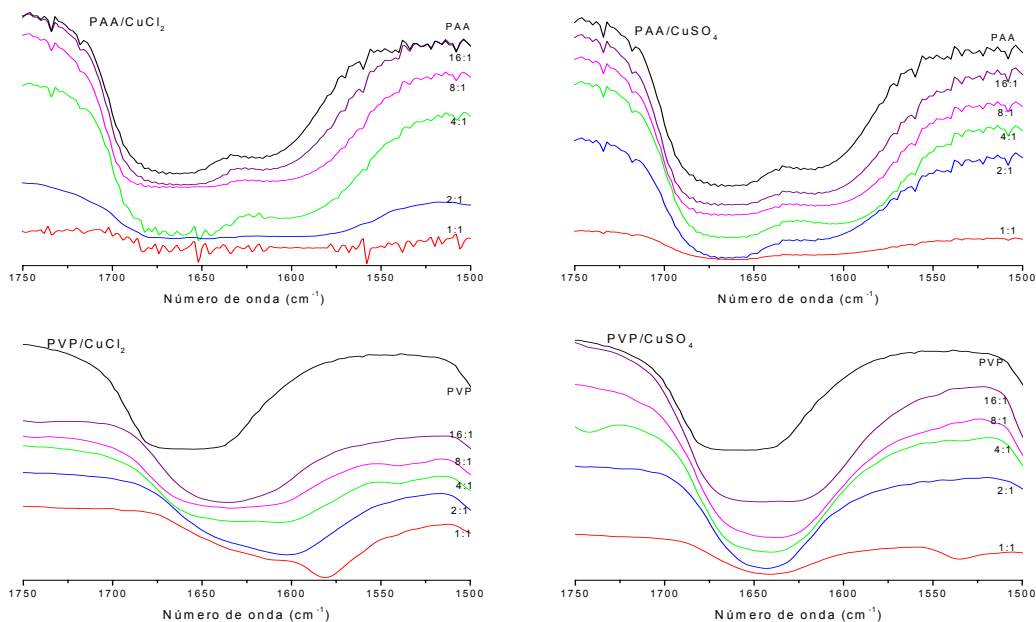


Figura 3: Espectros vibracionais dos polímeros PVP e PAA para os sistemas (A) PVP/CuCl₂, (B) PVP/CuSO₄, (C) PAA/CuCl₂, (D) PAA/CuSO₄

Na Figura 3 estão apresentados os espectros vibracionais dos complexos. Para o PVP a banda de estiramento da carbonila não complexada aparece em 1660 cm⁻¹, e exibe um deslocamento para menores números de onda com o acréscimo na concentração de íons Cu(II) e gradativo com o aumento nesta concentração, mostrando uma banda em 1580 cm⁻¹ para o complexo PVP/CuCl₂ numa relação 1/1, correspondente a coordenação entre o íon cobre e o oxigênio do grupo carbonila. Já no complexo PVP/CuSO₄ o deslocamento para menores números de onda parece ocorrer, porém de modo mais discreto e de difícil medida, já que as bandas apresentam-se muito largas.

Nos espectros vibracionais da poliacrilamida, o excesso de sal foi prejudicial na obtenção dos espectros, principalmente na proporção 1:1, onde a absorção

intensa prejudicou a observação do comportamento das bandas vibracionais. No entanto pode-se notar também um deslocamento da banda observada no polímero puro em 1623 cm^{-1} para 1600 cm^{-1} , mas que apresenta-se muito larga e de difícil atribuição, já que nesses sistemas, a possibilidade da associação intramolecular entre os grupos NH_2 e $\text{C}=\text{O}$ no polímero puro e nos complexos pode mascarar a influência da complexação com os íons $\text{Cu}(\text{II})$.

Curvas de termogravimetria

A decomposição térmica do PVP foi estudada por Bianco e colaboradores⁽⁸⁾ através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados apontam para uma formação de éster como consequência da quebra da ligação $\text{N} - \text{C} = \text{O}$. O polímero poliacrilamida apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro inicia-se a 240°C e finaliza a 330°C e um segundo que inicia a 397°C e finaliza a 450°C , com massa residual de aproximadamente 20%. No primeiro estágio de decomposição da poliacrilamida, acontece a “desamoniação” da poliacrilamida, a desidratação das unidades de acrilamida e no segundo estágio, ocorre a quebra das iminas formadas e do polímero⁽⁹⁾.

Na Figura 4 são apresentadas as curvas de termogravimetria para os polímeros PVP e PAA bem como para os complexos formados com CuCl_2 . No sistema PVP/CuCl_2 uma perda de massa significativa num primeiro estágio é observado na composição 1:1, devido ao fato dessa proporção apresentar um excesso na quantidade de sal, e conseqüentemente excesso de água de hidratação.

Na região de 200 à 270°C foi observada uma perda de massa que pode ser atribuída à água de coordenação, que para as proporções 16:1, 8:1, 4:1, 2:1 e 1:1 foram de 0,6% - 2,0% - 3,8% - 6,2% - 11,6%, proporcionais à quantidade de sal utilizada. Todas as composições anteciparam a perda em 440°C – perda única do polímero PVP – e as composições 16:1 e 8:1 exibiram uma perda a mais, em temperatura posterior àquela do polímero puro.

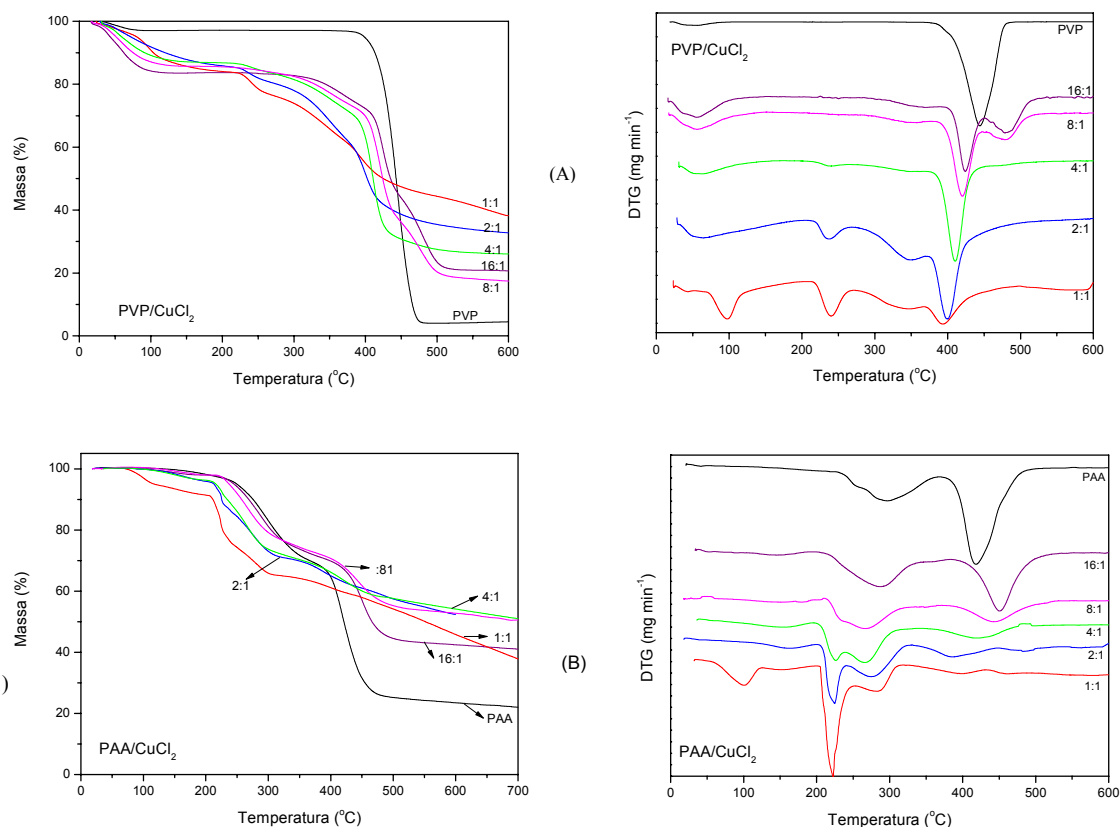


Figura 4 – Curvas termogravimétricas e primeira derivadas para os sistemas (A) PVP/CuCl₂, (B) PAA/CuCl₂.

Para PAA/CuCl₂, somente para a composição 16:1 observou-se o aumento da estabilidade térmica da segunda etapa de perda da poliacrilamida ($\cong 450^{\circ}\text{C}$). Nas demais composições, a decomposição térmica ocorre principalmente no primeiro estágio de perda da PAA. As composições 4:1, 2:1 e 1:1 exibem uma perda em aproximadamente 220°C (10,5% – 14,9% – 21,3%, respectivamente), que aumenta com a quantidade de sal adicionado, relacionada à água de coordenação. Já o pico de decomposição adjacente a esse, observado melhor na primeira derivada da curva termogravimétrica, centrado em aproximadamente $240\text{--}250^{\circ}\text{C}$ a perda foi de 17,3% - 13,1% - 9,8% (4:1, 2:1 e 1:1, respectivamente), está relacionado com a quantidade de polímero e conforme a literatura nesse estágio acontece a decomposição da poliacrilamida, antecipada devido a formação do complexo.

Calorimetria Exploratória Diferencial

Os polímeros puros apresentaram os seguintes valores para a temperatura de transição vítrea, T_g : 180 °C PVP e 160°C para poli(acrilamida). Na Figura 5 estão apresentados os valores de temperatura de transição vítrea para os complexos formados entre PVP ou PAA e os sais CuCl_2 e CuSO_4 . Os resultados mostram uma significativa dependência dos valores de T_g com a natureza do sal e com sua concentração. Para os complexos de PVP/ CuCl_2 nas proporções de 4:1, 2:1 e 1:1 observou-se um aumento na T_g em até 20°C. Esse aumento na T_g observado em sistemas poliméricos complexados com metais em geral ocorre devido à redução da mobilidade da cadeia polimérica atribuído às ligações de complexação entre o ligante polimérico e o metal.

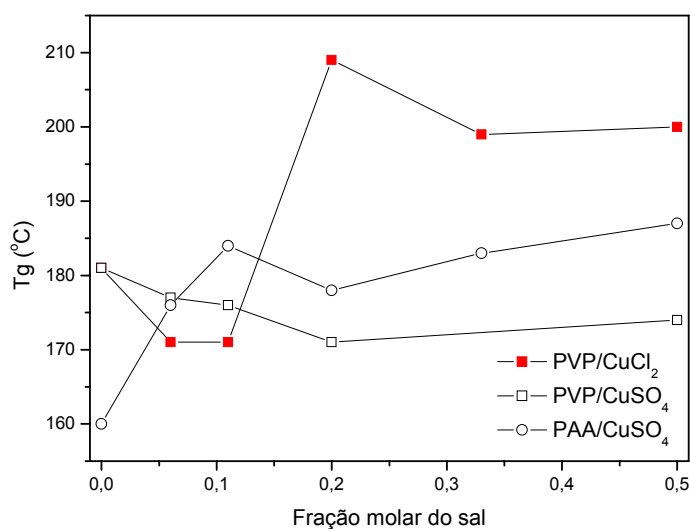


Figura 5 - Gráfico da temperatura de transição vítrea do PVP e PAA em função da fração molar dos sais CuCl_2 e CuSO_4 .

Para o sistema PVP/ CuSO_4 praticamente não se observou alteração na T_g em função da adição do sal, enquanto um efeito pronunciado ocorre para PAA/ CuSO_4 , onde a T_g apresentou variação de até 25°C. Para o sistema PVP/ CuSO_4 a não alteração na T_g pode ser devido ao impedimento estérico entre o grupo sulfato e a cadeia polimérica do PVP complexado, com o sulfato iônico

não participando das ligações ao centro metálico, tão pouco na formação de ligações cruzadas ou entre mais de um sítio de Cu(II), o que não deve provocar grandes variações na mobilidade do polímero com a complexação. Já para o polímero PAA, o grupo sulfato estaria melhor “acomodado” devido à estrutura do polímero, o que facilitaria a formação de ligações cruzadas, levando ao aumento da T_g , destacando que os impedimentos e efeitos de origem estéreo devem ser importantes na formação dos complexos entre PVP e/ou PAA e os sais de Cu(II).

O aumento máximo da T_g para o PVP/CuCl₂ é apresentado para uma relação polímero/sal de 4:1. Para composições 2:1 e 1:1 é observada uma diminuição de 10°C em relação à proporção 4:1 e isto pode ser devido à precisão na medida do valor experimental, ou a presença do sal CuCl₂ que levaria a uma diminuição no valor da T_g , como observado por Kuo e colaboradores⁽¹⁰⁾ para o sistema PVP/Zn, onde a diminuição da T_g ocorreu ao atingir a composição 1:1 (m/m) polímero/sal. As interações polímero-cátions comumente ocorrem nos sistemas polímero/sal, mas um excesso de sal pode levar à diminuição da T_g devido ao crescimento da distância intercadeia e separação de microfase que ocorre acima da concentração ótima/estequiométrica.

CONCLUSÃO

Os resultados dos espectros vibracionais, curvas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial mostraram que a complexação entre PVP e PAA com os sais cloreto e sulfato é significativa, e ocorre pela interação metal/C=O nos complexos com PVP e PAA e que a estabilidade térmica foi afetada pela complexação, provocando uma diminuição na temperatura de degradação dos polímeros quando complexados. Resultados distintos foram observados nas curvas de calorimetria exploratória diferencial, onde a natureza do ânion, bem como impedimentos estéreos na cadeia polimérica parecem ser decisivos na formação dos complexos, bem como na possibilidade da formação de ligações cruzadas entre as cadeias ou com diversos sítios de íon metálico.

REFERÊNCIAS

1. FOSTER, R. J., VOS, J.G. Redox site loading, electrolyte concentration and temperature effects on charge transport and electrode kinetics of electrodes modified with osmium con. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 314, p. 135-152, 1991.
2. HU, J-C., CAO, Y., YANG, P., DENG, J-F., FAN, K-N. A novel homogeneous catalyst made of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-CuCl₂ complex for the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 185, p 1 – 9, 2002.
3. TOKMAN, N., AKMAN, S., OZEROGLU, C. Determination of lead, copper and manganese by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation/concentration using a water-soluble polymer. **Talanta**, Istanbul, Turkey, v. 63, p. 699 – 703, 2004
4. RAI, U.S., SINGH, R.K. Effect of polyacrylamide on the different properties of cement and mortar. **Materials Science & Engineering A**, v.392, p. 42-50, 2005
5. SCHWEINSBERG, D.P., HOPE, G. A., TRUEMAN, A., OTIENO-ALEGO, V. An electrochemical and SERS study of the action of polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for copper in aerated H₂SO₄. **Corrosion Science**, Queensland, Austrália, v. 38 (4), p 587 – 599, 1996.
6. JIANGUO, Y., LIN, W., OTIENO-ALEGO, V., SCHWEINSBERG, D.P. Polyvinylpyrrolidone and polyethylene as inhibitors for the corrosion of a low carbon steel in phosphoric acid. **Corrosion Science**, v.37, p.975-985, 1995.
7. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley and Sons, 1986
8. BIANCO, G. SOLDI, M. S., PINHEIRO, E. A., PIRES, A. T. N., GEHLEN, M. H., SOLDI, V. Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, p 567–574, 2003.

9. YANG, MH. On the thermal degradation of poly(styrene sulfone)s. V. Thermogravimetric kinetic simulation of polyacrylamide pyrolysis. ***Journal of Applied Polymer Science***, v 86 (7), p 1540 – 1548, 2002.
10. KUO, S-W., HUANG, C-F., WU, C-H., CHANG, F-C Thermal and spectroscopic properties of zinc perchlorate/ poly (vinylpyrrolidone) blends and a comparison with related hydrogen bonding systems. ***Polymer***, v.45, p 6613-6621, 2004.

Polyacrylamide (PAA) and Polyvinylpyrrolidone (PVP) cupric salt complexes:
Thermal and Spectroscopic Properties

ABSTRACT

The properties of PAA/CuSO₄, PAA/CuCl₂, PVP/CuSO₄ and PVP/CuCl₂ complexes obtained in different molar ratios were evaluated by spectroscopic and thermal analysis. The vibrational spectra of the complexes with PVP or PAA suggested a coordination between the C=O group and the copper ions. The thermogravimetric curves showed changes in the thermal properties of the polymers with a degradation temperature decrease, which was dependent on the nature of the salt and its quantity. The DSC curves showed that the steric hindrance of the monomer structure affected the copper ion and anion coordination.

Key-words: metal complexes, poly(vinylpyrrolidone), polyacrylamide.