

Estudo eletroquímico de vidros $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ em solução de Na_2SO_4 .

Mônica A. S. Alencar¹ (PG)*, Younès Messaddeq¹ (PQ), Assis V. Benedetti¹ (PQ), Sidney J. L. Ribeiro¹ (PQ), Cecílio S. Fugivara¹ (PQ), Gael Poirier² (PQ). e-mail: monica@iq.unesp.br

¹ Instituto de Química de Araraquara, Caixa Postal 355, CEP 14801-970, Araraquara, SP, Brasil

² Universidade Federal de Alfenas, Rua Gabriel Monteiro da Silva nº 714, Centro, Alfenas, MG, Brasil.

Palavras Chave: vidro, tungstênio, óxido-redução, voltametria cíclica.

Introdução

Os vidros no sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ possuem propriedades ópticas específicas de grande interesse como o fotocromismo que permite a utilização desses materiais em memórias óticas¹.

A boa estabilidade térmica desses vidros, frente à cristalização, permite a obtenção de filtros ópticos, amplificadores ópticos e chaveadores ópticos e estes podem ainda ser utilizados como fibras óticas².

Mais recentemente o estudo sistemático mostrou a viabilidade de obtenção de vidros de diferentes colorações dependendo da concentração de WO_3 .

Neste trabalho, a voltametria cíclica foi utilizada pela primeira vez em vidros à temperatura ambiente com o objetivo de estudar os processos de óxido-redução relacionados com as espécies responsáveis pelas cores observadas.

Resultados e Discussão

Foram preparadas em cadinho de platina e fusão por 1h a 1150°C, três amostras vítreas no sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ com diferentes concentrações de WO_3 o que produziu vidros com diferentes colorações (Tabela 1).

Os espectros na região do UV-Vis mostraram duas bandas de absorção, uma na região de 600 nm associada aos centros de absorção das espécies reduzidas de tungstênio W^{6+} e W^{4+} e outra banda em 950nm característica do processo de intervalência das espécies reduzidas para as espécies oxidadas de tungstênio.

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica foram realizadas com célula eletroquímica convencional ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ e Pt como eletrodos referência e auxiliar, respectivamente) em solução aquosa 0,2 M Na_2SO_4 , pH=2, acoplada a um microscópio na tentativa de observar *in situ* a mudança de coloração do vidro na pasta de carbono durante as varreduras, efeito já observado em estudos preliminares.

O eletrodo de trabalho foi construído com vidro triturado incorporado à superfície de um eletrodo de pasta de carbono³, CPE.

Nos Voltamogramas Cíclicos (VCs) dois picos de corrente catódica foram observados em -0,5 e -0,8 V indicando dois processos de redução

distintos, com mudança de coloração do vidro para um azul muito intenso. Quando foram comparadas as amostras com diferentes concentrações de WO_3

observou-se que a maior diminuição de corrente catódica ocorria na amostra mais concentrada de WO_3 (NW60) de coloração mais escura, onde as espécies de tungstênio existem em maior concentração nos estados mais reduzidos W^{5+} e W^{4+} . Assim é proposto que durante a voltametria cíclica essas espécies, já reduzidas, são reduzidas a estados de oxidação ainda menores como W^{3+} e W^{2+} . Como nessa amostra, NW60, existe uma maior concentração de espécies reduzidas que serão mais facilmente reduzidas a estados de oxidação menores, explica-se a maior diminuição de corrente para essa amostra.

Tabela 1. Condições experimentais de síntese das amostras vítreas.

Amostra	Concentração de WO_3 (%)	Temperatura de fusão (°C)	Atmosfera	Cor
NW40	40	1150°C	ambiente	Azul claro
NW50	50	1150°C	ambiente	Azul
NW60	60	1150°C	ambiente	Azul escuro

Conclusões

Esses estudos mostraram ser possível preparar eletrodos de pasta de carbono modificados com vidros, um material não condutor. Os estudos com os vidros nomeados NW40, NW50, NW60, mostraram que se reduzem ao redor de -0,5 V e -0,8V com maior diminuição de corrente para a amostra NW60, visto que nessa amostra existe uma maior concentração das espécies disponíveis para redução.

Foi observada a mudança de cor dos vidros durante a redução, que pode ser observada *in situ*, sugerindo que se pode estudar o processo redox desses materiais via eletroquímica.

Agradecimentos

Capes/CNPq pelo apoio financeiro.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

¹Poirier, G., Nalin, M., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L. Processos de gravação e desgravação de dados em composições vítreas a base de WO₃, PI 0502711-0, 12/ 07/2005.

² Poirier, G., de Araújo, C. B., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L., Poulain, M. Journal Applied Physic. 2002, 91(12), 10221.

³ Rodríguez, Y., Ballester, A., Blázquez, F., González, F., Muñoz, J. A. Hydrometallurgy. 2003, 71, 37-46.