

Monólitos vítreos com estrutura caroço denso/casca porosa com propriedades de detecção redox a partir de vidro tungstenofosfato

Cristine S. de Oliveira (IC)*, Fernando A. Sigoli (PQ), Italo O. Mazali (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, CEP 13083-970, Campinas, SP

*Email: cristine.s.oliv@gmail.com

Palavras Chave: Vidro tungstenofosfato, caroço-casca, sensor redox

Introdução

Vidros tungstenofosfato possuem propriedades eletrocromicas, fotocromicas, térmicas, ópticas e mecânicas, de interesse acadêmico e industrial. Especificamente, as propriedades eletro e fotocromicas são atribuídas à presença de clusters de WO_6 ^{1,2,3}, sua alta polarizabilidade^{1,2}, e sua capacidade de estabilizar W^{5+} (espécie reduzida)². Assim, o estudo da devitrificação para obtenção de vitrocerâmicas e a subsequente obtenção de vitrocerâmicas porosas através de lixiviação, a partir desta família de vidros, é interessante na obtenção de novos materiais com diferentes propriedades³, as quais combinadas com as do material original podem dar origem a novas aplicações. Dentro deste contexto, o estudo do comportamento de devitrificação do sistema $6Li_2O-43CaO-18WO_3-33P_2O_5$ se justifica dentro da possibilidade da obtenção de fases solúveis e insolúveis interconectadas. A lixiviação ácida controlada deste material leva a uma estrutura vítrea caroço denso/casca porosa com propriedades de detecção redox reversível, com mudança de coloração da estrutura devido à valência do tungstênio: W^{5+} (azul) \leftrightarrow W^{6+} (branca).

Resultados e Discussão

Amostras do vidro de composição $6Li_2O-43CaO-18WO_3-33P_2O_5$ (%mol) foram tratadas termicamente à 642 °C (T_x) por diferentes tempos, e o mecanismo de devitrificação apresentado foi de cristalização de superfície, na qual a separação de fases tem início na interface vidro/ar e avança em direção ao centro da peça, dando origem à uma estrutura composta por um caroço vítreo e uma casca vitrocerâmica densa.

A relação linear entre a porcentagem do volume cristalizado e o tempo de tratamento (Figura 1), a partir de 90 min de tratamento térmico, indica a possibilidade de controle do avanço da frente de cristalização e, portanto, do crescimento da casca.

A lixiviação ácida em HCl 1,0 mol L⁻¹ desta estrutura leva a uma estrutura vítrea caroço denso/casca porosa. A partir das análises por espectroscopia Raman e IR, e de difratometria de raios X conclui-se que as fases cristalinas foram solubilizadas na lixiviação.

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

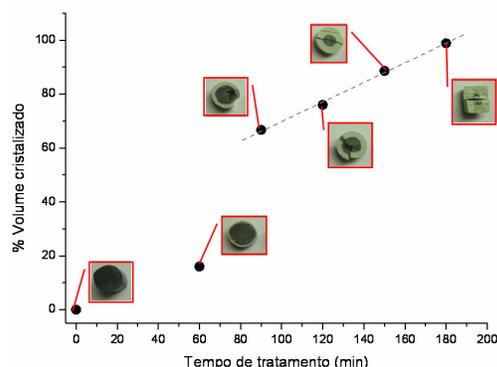


Figura 1. Avanço da frente de cristalização em função do tempo de tratamento e fotos.

A capacidade de detecção redox dos monólitos, inicialmente brancos, foi avaliada imergindo as peças em solução de N_2H_4 ($3,0 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹) ou de CH_2O (27% V/V), que exibem forte poder redutor. Imediatamente observou-se a mudança de coloração de branco para azul pela valência do tungstênio (W^{6+} (branca) \rightarrow W^{5+} (azul)). Verificou-se a reversibilidade do processo expondo-se os monólitos a condições oxidativas: 1- um sistema à Tg-20°C sob fluxo de ar sintético saturado com vapor d'água por 4 h, ou 2- solução saturada de $KMnO_4$ por 5 min, condições em que os monólitos retornaram à cor original. As amostras foram submetidas a testes alternados e sucessivos de oxidação e redução onde apresentaram uma contínua mudança de coloração, o que evidenciou o potencial reversível de detecção redox do material.

Conclusões

Verificou-se a possibilidade de controle do avanço da frente de cristalização do vidro precursor $6Li_2O-43CaO-18WO_3-33P_2O_5$ e a partir da lixiviação controlada da estrutura caroço vítreo/casca vitrocerâmica obteve-se monólitos com a estrutura caroço/casca porosa desejada, a qual apresentou propriedades de detecção redox reversível através da mudança de coloração da casca.

Agradecimentos

UNICAMP – CNPq – FAPESP – INOMAT

¹ Rakhimov, R. R.; et. al, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10973-10977.

² Araujo, C. C., et. al, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 3277-3284.

³ Poirier, G.; et. al, *J. Phys. Chem.. B* **2008**, *112*, 4481-4487.