

# Estrutura multifuncional para aplicação como sensor fotocromico reversível de substâncias redutoras e oxidantes

Cristine Santos de Oliveira (IC)\*, Fernando A. Sigoli (PQ), Italo Odone Mazali (PQ)

Laboratório de Materiais Funcionais - Instituto de Química – UNICAMP

\*cristine.s.oliv@gmail.com

Palavras-chave: Vidro tungstenofosfato, Fotocromismo, Sensor redox

## INTRODUÇÃO

Vidros tungstenofosfato apresentam propriedades electrocrômicas, fotocrômicas, térmicas, ópticas e mecânicas de interesse acadêmico e industrial. As propriedades eletro e fotocrômicas em especial são atribuídas à presença de clusters de  $WO_6^{(1,2)}$ , e sua capacidade de estabilizar  $W^{5+(2)}$ . Com esta base, o estudo da devitrificação para obtenção de vitrocerâmicas e a subsequente obtenção de vitrocerâmicas porosas através de sua lixiviação, a partir desta família de vidros, é interessante na produção de novos materiais com diferentes propriedades, as quais combinadas com as do material original podem dar origem a novas aplicações. Neste contexto, o estudo do comportamento de devitrificação do sistema  $6Li_2O-43CaO-18WO_3-33P_2O_5$  se encontra dentro da possibilidade de síntese de um material com fases solúveis e insolúveis interconectadas, que após lixiviação ácida controlada resulta em uma estrutura vítrea caroço denso/casca porosa com propriedades de detecção redox reversível, pela mudança de coloração da casca devido à valência do tungstênio:  $W^{5+}$ (azul) $\leftrightarrow$  $W^{6+}$ (branca)<sup>3</sup>.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6 Li<sub>2</sub>O - 18 WO<sub>3</sub> - 43 CaO - 33 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (% mol)

- 1) Fusão : T = 1200 °C/2h
- 2) Annealing : T = 495°C/4h

Vidro LWCP

- 3) Tratamento térmico à 640 °C por ≠ tempos

Caroço Vítreo denso/Casca Vitrocerâmica

- 4) Lixiviação HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>

Vidro Caroço denso/Casca porosa

Testes de sensoriamento

Oxidação

Passagem de Ar e Vapor d'água à Tg-40 (495 °C)  
Solução saturada de KMnO<sub>4</sub>

Redução

Solução de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> C = 3 . 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>  
Solução de CH<sub>2</sub>O 27 % V/V

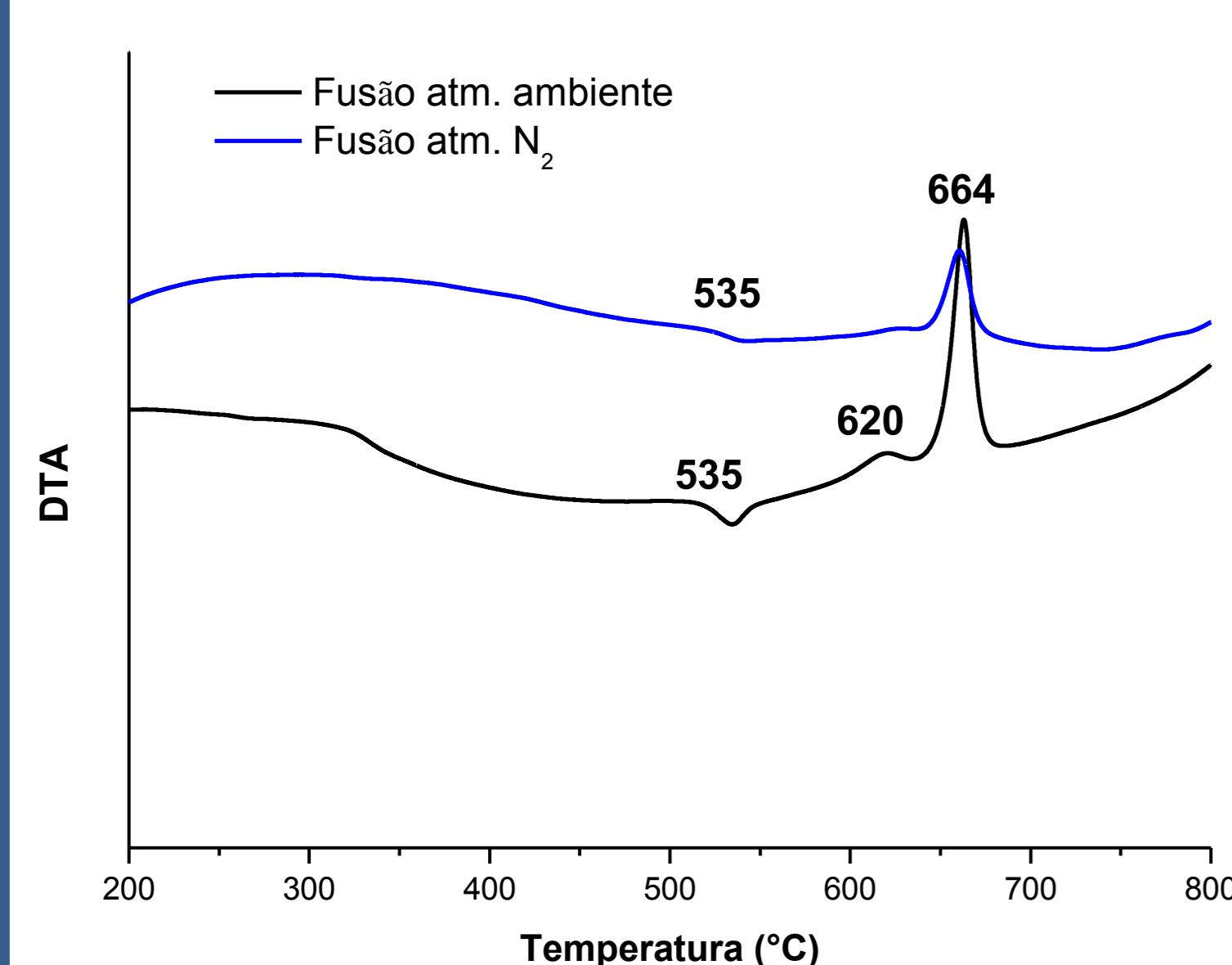
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Vidro de cor azul ( $O^{2-} \rightarrow W^{6+} \rightarrow W^{5+}$ );

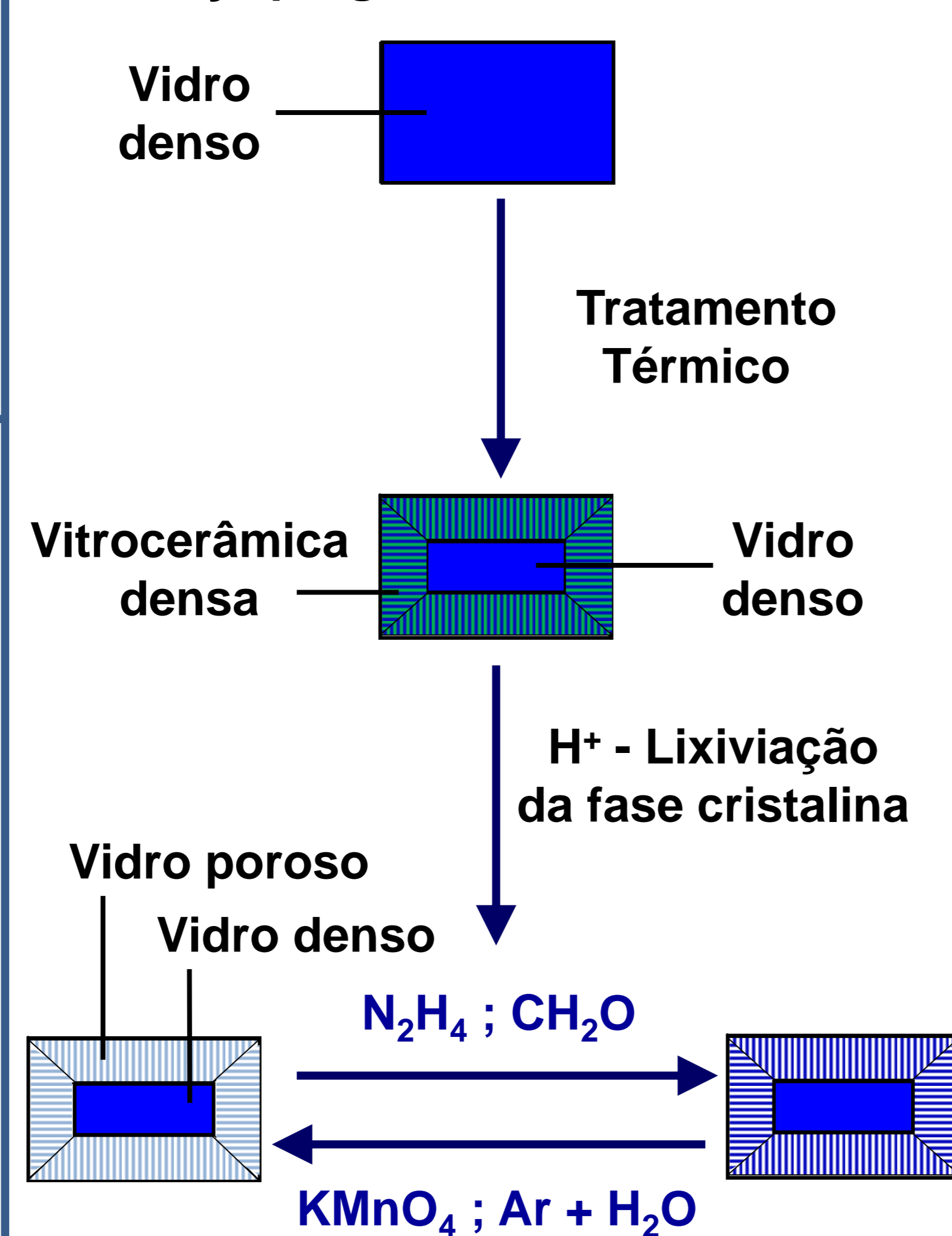


- Homogêneo;
- Sem trincas;
- Sem nucleação;

### Análise Térmica Diferencial - DTA



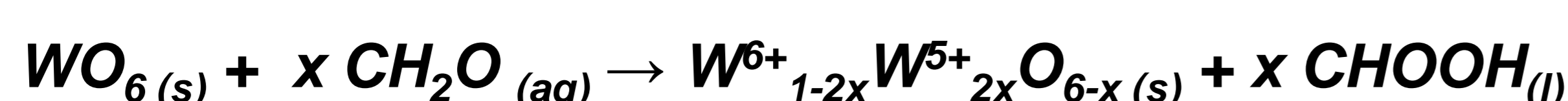
- Mudança progressiva da estrutura:



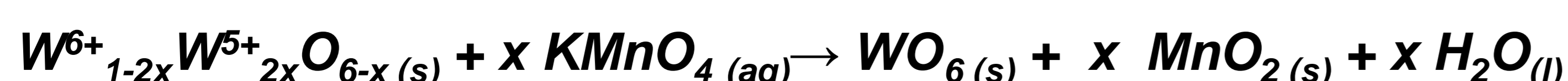
→ Reação com N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



→ Reação com CH<sub>2</sub>O



→ Reação com KMnO<sub>4</sub>



- Somente a estrutura vidro denso@vidro poroso apresenta mudança de coloração, as demais possíveis combinações não apresentam qualquer mudança;

- Para os menores tempos de tratamento térmico observa-se os melhores resultados – a espessura de cada um e a proporção casca:caroço são importantes;

- A partir de um determinado tempo de cristalização, toda a amostra foi cristalizada, e não se observa mais mudança de cor (Amostra 6);

- A síntese em atmosfera redutora (N<sub>2</sub>) é uma possível forma de controle para obtenção do vidro;

## Testes de Sensoriamento

Nº da Amostra / tempo de cristalização	Início	Após Redução	Após Oxidação
Amostra 1: 1,5 h T <sub>x</sub>			
Amostra 2: 2,0 h T <sub>x</sub>			
Amostra 3: 3,0 h T <sub>x</sub>			
Amostra 4: 6,0 h T <sub>x</sub>			
Amostra 5: 9,0 h T <sub>x</sub>			
Amostra 6: 24 h T <sub>x</sub>			
Amostra 7: 6,0 h T <sub>x</sub> Atmosfera N <sub>2</sub>			

## CONCLUSÃO

O vidro precursor 6Li<sub>2</sub>O-43CaO-18WO<sub>3</sub>-33P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta alta homogeneidade e mecanismo de devitrificação por cristalização de superfície, levando a estruturas caroço denso/casca vitrocerâmica. Verificou-se que não há uma relação linear entre crescimento da casca e tempo de tratamento térmico, impedindo um controle sobre a cristalização. A partir da lixiviação controlada dessa estrutura obteve-se monólitos com a estrutura vítrea caroço denso/casca porosa, a qual apresentou propriedades de detecção redox reversível através da mudança de coloração da casca com a valência do tungstênio  $W^{5+}$ (azul) $\leftrightarrow$  $W^{6+}$ (branca).

## REFERÊNCIAS

- 1 Poirier, G.; et. al, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 4481-4487;
- 2 Araujo, C. C. ; et. al, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 3277-3284;
- 3 Correa, D. N.; et al, *J. Mater. Chem. And Phys.*, **2010**, 122, 230-236;

## AGRADECIMENTOS

