

MÔNICA ALESSANDRA SILVA ALENCAR BAPTISTA

**ESTUDO DE REAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO EM VIDROS
FOSFATO COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE ÓXIDO DE
TUNGSTÊNIO**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq

Co-orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Araraquara-SP

2008

MÔNICA ALESSANDRA SILVA ALENCAR BAPTISTA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 06 de agosto de 2008

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Younès Messaddeq (Orientador)
Instituto de Química - UNESP, Araraquara.

Prof. Dr. Gael Pourier
Universidade Estadual de Alfenas - UNIFAL, Alfenas.

Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda
Universidade de São Paulo - USP, São Carlos.

Mônica Alessandra Silva Alencar Baptista

Data de nascimento: 21/04/1982

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Dourados-MS

Estado Civil: Casada

Filiação: Francisco Arnaldo Alencar e Lourdes de Fátima Silva Alencar

Endereço Residencial: Avenida Sorocaba nº. 259, Quitandinha, Araraquara-SP

e-mail: monica@iq.unesp.br

Formação Acadêmica

Mestrado em Química

Curso de pós-graduação em Química, área de concentração: Química de Materiais.

Instituto de Química – UNESP – Campus Araraquara-SP a concluir.

Licenciatura em Química

Curso de licenciatura em Química. Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul –

UEMS – Campus Dourados – MS. Concluído em fevereiro de 2006.

Primeiro e Segundo Grau

Escola Estadual de Primeiro e Segundo Grau Presidente Vargas – Dourados –MS.

Concluído em dezembro 1999.

Participação em Reuniões Científicas

- **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, realizada no período de 26 a 29 de maio de 2008, em Águas de Lindóia, São Paulo.
- **IV International School on Glasses and Related Materials**, realizada no período de 26 a 27 de Outubro de 2007, em Aracajú, Sergipe - Brasil.
- **IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, realizada no período de 21 a 25 de Outubro de 2007, em Aracajú, Sergipe - Brasil.
- **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, realizada no período de 31 de maio a 3 de junho de 2007, em Águas de Lindóia, São Paulo.
- **57ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o progresso da ciência**, realizada no período de 17 a 22 de julho 2005, em Fortaleza, Ceará.
- **II Semana Acadêmica de Química e II Encontro Científico do Curso de Química**, realizada no período de 13 a 18 de junho de 2005, em Dourados, Mato Grosso do Sul.
- **I Semana Acadêmica de Química de Dourados**, realizada no período de 19 a 22 de outubro de 2004, em Dourados, Mato Grosso do Sul.

- **I Feira de Ciências de Dourados: Formas interativas e Interdisciplinares de Ensino de Química**, realizada no período de 01 junho a 22 de outubro de 2004, em Dourados, Mato Grosso do Sul.
- **54^a Congresso Brasileiro de Química**, realizado no período de 20 a 24 de setembro 2004, em Fortaleza, Ceará.

Trabalhos apresentados em Congresso

- ALENCAR, M. A. S.; MESSADDEQ, Y.; BENEDETTI, A. V.; RIBEIRO, S. J. L.; FUGIVARA, C. S.; POIRIER, G. **“Estudo eletroquímico de vidros NaPO₃-WO₃ em solução de Na₂SO₄”**. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Água de Lindóia, São Paulo.
- ALENCAR, M. A. S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; POIRIER, G. **“Electrochemical Studies of NaPO₃-WO₃ Glasses in Na₂SO₄ solutions”**. In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracajú, Sergipe, Brasil.
- ALENCAR, M. A. S.; MESSADDEQ, Y.; BENEDETTI, A. V.; RIBEIRO, S. J. L.; POIRIER, G. **“Estudo de reações de óxido-redução em vidros NaPO₃-WO₃ por Voltametria Cíclica”**. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Água de Lindóia, São Paulo.
- ALENCAR, M. A. S.; CARDOSO, C. A. L. **“Obtenção e avaliação da letalidade do óleo essencial em amostras de Guavira”**. In: Reunião anual da SBPC, 2005, Fortaleza, Ceará.

Dedico esse trabalho...

*Aos meus pais, Lourdes e Arnaldo, que me
fizeram forte em todas as adversidades
da minha vida e foi pensando neles que
superei cada uma delas.*

*Ao meu irmão, Jorge e ao meu sobrinho
Guilherme, razões da minha alegria.*

*As minhas amigas, minhas irmãs, Bianca e
Vanessa, minhas companheiras em várias
fases da minha vida.*

*Ao meu marido José Antonio, pelo amor,
incentivo e por acreditar mais em mim do
que eu mesma...
Amo vocês!*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me carregar em muitos momentos dessa jornada...

Ao Prof. Dr. Younès Messaddeq pela orientação, confiança e respeito.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti pela co-orientação, pelas demonstrações de delicadeza, respeito e profissionalismo.

Ao Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara pela amizade, consideração e prestatibilidade sendo, portanto, de grande importância na conclusão desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Gael Poirier, pela orientação e consideração.

A Prof. Dra. Jandira Aparecida Simoneti, a quem sempre serei grata pela ajuda, amizade e consideração.

Ao grupo de Materiais Fotônicos: à Anne, Bianca, Yolanda, Kíria, Hernane, Lauro pelo apoio e amizade.

Ao grupo GEMAT: Adriano, Daniel, Dilton, Marina e Tiago, pela ajuda e amizade.

A ajuda incondicional da técnica Maria Helena Dametto, ao Sebastião Dametto pelos serviços de torno, ao Ricardo pelas medidas de DRX, ao Bruno pelas medidas de análise térmica, ao Peter pelas medidas de XPS e a Irene pelas medidas de Infravermelho.

À Célia, Patrícia, Wênia e Sandra, da seção de Pós-graduação pela dedicação e paciência.

As meninas da biblioteca: a Cristina Aurora Bonelli Giollo pela grande ajuda e compreensão.

Aos meus queridos amigos: Paloma, Sahra, Camila, Anne e Laudemir, pela ajuda e pelas horas de descontração.

Ao pessoal da seção de materiais, ao corpo docente e a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“O sucesso nasce do querer. Sempre que o homem aplicar a determinação e a persistência ele vencerá obstáculos e, senão atingir o alvo, pelo menos fará coisas admiráveis.”

(Autor desconhecido)

Índice de Figuras

Figura 1.	Diagrama Volume-Temperatura relacionando os estados líquido, cristalino e vítreo.	2
Figura 2.	Estrutura não cristalina de um vidro a) coordenado tetraedricamente e b) Estrutura não cristalina de um vidro hipotético coordenado octaedricamente.	4
Figura 3.	Estrutura cristalina hipotética e b) Estrutura hipotética não-cristalina de um vidro.	4
Figura 4.	Estrutura cristalina do óxido de tungstênio composta por octaedros distorcidos.	7
Figura 5.	Ilustração de uma célula eletroquímica convencional utilizada nos estudos de voltametria cíclica.	14
Figura 6.	Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g).	17
Figura 7.	a) Onda triangular aplicada na voltametria cíclica b) Voltamograma cíclico obtido.	19
Figura 8.	a) Demonstração dos níveis atômicos b) Demonstração da fotoionização e fotoemissão dos níveis de caroço dos átomos.	21
Figura 9.	Amostras vítreas preparadas com 40% de WO_3 em diferentes temperaturas de fusão: 1- NW40-1, 2- NW40-2, 3- NW40-3, 4- NW40-4.	22
Figura 10.	Amostras vítreas preparadas com 50% de WO_3 e em diferentes temperaturas de fusão, 1- NW50-1, 2- NW50-2, 3- NW50-3, 4- NW50-4.	22
Figura 11.	Amostras vítreas preparadas com 60% de WO_3 e em diferentes temperaturas de fusão: 1- NW60-3, 2- NW60-4.	22
Figura 12.	Difratogramas de Raio X das amostras de vidros $NaPO_3-WO_3$.	25
Figura 13.	Espectro de absorção das amostras vítreas com 40% WO_3 .	26
Figura 14.	Espectro de absorção comparativo entre amostras NW40-1, NW40-2 e NW40-3.	26
Figura 15.	Espectro de absorção das amostras vítreas com 50% WO_3 .	26
Figura 16.	Espectro de absorção comparativo entre amostras NW50-1, NW50-2 e NW50-3.	27

Figura 17.	Espectro de absorção das amostras vítreas com 60% WO_3 .	27
Figura 18.	Espectro de transmissão ampliado na região de 400 a 2000 cm^{-1} .	29
Figura 19.	Representação estrutural dos tetraedros de fosfato.	30
Figura 20.	Espectro de transmissão na região do infravermelho de 400 a 2000 cm^{-1} comparativo entre as amostras de vidro NW40-4, NW50-4 e NW60-4.	31
Figura 21.	Curvas DSC das amostras: 1(NW40-1), 2(NW40-2), 3(NW40-3), 4(NW40-4), 5(NW50-1), 6(NW50-2), 7(NW50-3), 8(NW50-4), 9(NW60-3), 10(NW60-4).	32
Figura 22.	Voltamograma cíclico da pasta de carbono sem modificador em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.	34
Figura 23.	Voltamograma cíclico da pasta de carbono sem modificador em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.	34
Figura 24.	Voltamograma cíclico da pasta de carbono sem modificador em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.	34
Figura 25.	Voltamograma cíclico da pasta de carbono sem modificador em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.	34
Figura 26.	Voltamograma cíclico da pasta de carbono sem modificador em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.	35
Figura 27.	Voltamograma cíclico da pasta de carbono sem modificador em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.	35
Figura 28.	Voltamograma cíclico da pasta de carbono modificada com a amostra NW40-1 em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	35
Figura 29.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite sem modificador com tratamento térmico a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e o correspondente programa de perturbação do potencial.	36

Figura 30.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite sem modificador com tratamento térmico a 1000 °C em solução 0,2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH = 3, v = 20mV s ⁻¹ , e o correspondente programa de perturbação do potencial.	36
Figura 31.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite sem modificador com tratamento térmico a 1000 °C em solução 0,2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH = 3, v = 20mV s ⁻¹ , e o correspondente programa de perturbação do potencial.	37
Figura 32.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite sem modificador com tratamento térmico a 1000 °C em solução 0,2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH = 3, v = 20mV s ⁻¹ , e o correspondente programa de perturbação do potencial.	37
Figura 33.	Voltamograma cíclico do CPE fito com o tarugo triturado em almofariz de ágata e peneirado, em solução 0,2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH = 3, v = 20 mV s ⁻¹ .	38
Figura 34.	Voltamogramas cíclico do tarugo da grafite triturado em moinho de bolas e peneirado, em solução 0,2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH = 3, v = 20 mV s ⁻¹ .	38
Figura 35.	Voltamograma cíclico do óxido padrão W ⁵⁺ em 0,2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e v = 20 mV s ⁻¹ .	39
Figura 36.	Voltamograma cíclico do óxido padrão W ⁵⁺ em 0,2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e v = 20 mV s ⁻¹ .	39
Figura 37.	Voltamograma cíclico do óxido padrão W ⁵⁺ em 0,2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e v = 5 mV s ⁻¹ .	40
Figura 38.	Voltamograma cíclico do óxido padrão W ⁵⁺ em 0,2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e v = 20 mV s ⁻¹ .	40
Figura 39.	Voltamograma cíclico do óxido padrão W ⁵⁺ em 0,2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e v = 50 mV s ⁻¹ .	40
Figura 40.	Voltamograma da pasta de grafite modificada com amostra NW40-4 e o correspondente programa de perturbação do potencial.	41
Figura 41.	Voltamograma da pasta de grafite modificada com amostra NW40-4 e o correspondente programa de perturbação do potencial.	41
Figura 42.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-4, mantendo o potencial constante pela interrupção da varredura de potencial.	42

Figura 43.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-1, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e v = 20 mV s ⁻¹ e o correspondente programa de perturbação do potencial.	42
Figura 44.	Imagens da célula eletroquímica de teflon acoplada a um estereomicroscópio ligada ao equipamento galvanostato / potenciostato da QUIMIS.	43
Figura 45.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com o WO ₃ , em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e v = 5 mV s ⁻¹ , indicando as regiões de potencial que foram fotografadas.	44
Figura 46.	Imagens gravadas pelo estereomicroscópio da superfície do eletrodo de trabalho modificado com WO ₃ , na varredura de 0,0 V → -1,0 V → 1,0 V → 0,0 V.	45
Figura 47.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada WO ₃ , em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e v = 5 mV s ⁻¹ , com perturbação de potenciais 1,0 V → -1,0 V → 1,0 V indicando as regiões de potencial que foram fotografadas.	45
Figura 48.	Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com WO ₃ gravadas pelo estereomicroscópio, na varredura de 1,0 V → -1,0 V → 1,0 V.	46
Figura 49.	Ilustração da inserção de íons monovalentes M ⁺ à estrutura octaédrica do WO ₃ a) inserção de Na ⁺ b) inserção de H ⁺	48
Figura 50.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com WO ₃ , em a) Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e v = 5 mV s ⁻¹ e b) Na ₂ SO ₄ / NaNO ₃ pH = 2 e v = 5 mV, com perturbação de potenciais 1,0 V → -1,0 V → 1,0 V.	49
Figura 51.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com a amostra NW 40-1, em a) Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e v = 5 mV s ⁻¹ e b) Na ₂ SO ₄ / NaNO ₃ pH = 2 e v = 5 mV, com perturbação de potenciais 1,0 V → -1,0 V → 1,0 V.	50
Figura 52.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com WO ₃ , em acetonitrila/NaClO ₄ , v = 5mVs ⁻¹ , com perturbação de potenciais 1,0 V → -2,0 V → 1,0 V.	50
Figura 53.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com WO ₃ , em a) Na ₂ SO ₄ b) Na ₂ SO ₄ desoxigenada c) Na ₂ SO ₄ / NaNO ₃ , pH = 2 e v = 5 mVs ⁻¹ , com perturbação de potenciais 0,0 V → -1,0 V → 1,0 V → 0,0 V.	51

Figura 54.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-1, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.	52
Figura 55.	Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW40-1 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0 V.	53
Figura 56.	Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW40-1 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de -0,72 V → +0,1V	53
Figura 57.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-1, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, com perturbação de potenciais 1,0V → -1,0V → 1,0V.	54
Figura 58.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-2, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.	55
Figura 59.	Imagens gravadas pelo estereomicroscópio da amostra NW40-2 na varredura de 0,0 V → -1,0V → 1,0V → 0,0 V.	56
Figura 60.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-3, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.	57
Figura 61.	Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW40-3 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0 V → 1,0 V → 0,0 V.	58
Figura 62.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-4, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.	58
Figura 63.	Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW40-4 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0 V → 1,0 V → 0,0 V.	59
Figura 64.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW50-4, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, com perturbação de potenciais 0,5 V → -1,0 V → 0,5 V.	60

Figura 65.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW60-4, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, com perturbação de potenciais 0,5 V → -1,0 V → 0,5 V.	60
Figura 66.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW50-1, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada	61
Figura 67.	Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW50-2 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0V → 1,0 V → 0,0 V.	62
Figura 68.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW50-2, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada .	62
Figura 69.	Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW50-2 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0 V → 1,0 V → 0,0 V.	63
Figura 70.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW50-3, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.	64
Figura 71.	Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW50-3 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0 V → 1,0 V → 0,0 V.	65
Figura 72.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW50-4, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.	65
Figura 73.	Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW50-4 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0 V → 1,0 V → 0,0 V.	66
Figura 74.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW60-3, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.	67
Figura 75.	Imagens gravadas pelo estereomicroscópio da amostra NW60-3 na varredura de 0,0 V → -1,0 V → 1,0 V → 0,0 V.	68

Figura 76.	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW60-4, em Na ₂ SO ₄ , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.	68
Figura 77.	Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW60-4 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0 V → 1,0 V → 0,0 V.	69
Figura 78.	Espectro total de XPS do WO ₃ sem tratamento eletroquímico.	70
Figura 79.	Espectro total de XPS do WO ₃ depois da Voltametria Cíclica e aplicação do potencial -1,0 V por 10 minutos.	70
Figura 80.	Deconvolução do pico referente ao tungstênio sem tratamento eletroquímico.	71
Figura 81.	Deconvolução do pico referente ao tungstênio depois da voltametria cíclica com aplicação do potencial -1,0 V por 10 minutos.	71
Figura 82.	Deconvolução do pico referente ao tungstênio sem tratamento eletroquímico.	73
Figura 83.	Deconvolução do pico referente ao tungstênio depois da voltametria cíclica com aplicação do potencial -1,0 V por 10 minutos.	73
Figura 84.	Comparação dos envelopes entre as amostra NW60 antes (1) e depois (2) do tratamento eletroquímico.	74

Índice de Tabelas

Tabela 1.	Condições de síntese das amostras vítreas nas três diferentes concentrações de óxido de tungstênio, fundidas em cadinho de platina com tempo de fusão de 1 hora.	11
Tabela 2.	Cores das amostras vítreas obtidas a partir de diferentes concentrações de tungstênio e diferentes condições de síntese.	24
Tabela 3.	Atribuições das vibrações das ligações apresentadas nos filmes, na região do Infravermelho.	29
Tabela 4.	Valores das Tg das amostras NW40-4, NW50-4 e NW60-4.	32
Tabela 5.	Análise elementar de grafite por ICP	38

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 O estado vítreo	1
1.2 Formadores vítreos	2
1.3 Propriedades dos vidros	4
1.4 Vidros no sistema binário NaPO ₃ -WO ₃	5
1.5 Propriedades ópticas dos vidros NaPO ₃ -WO ₃	6
2. OBJETIVOS	9
3. PARTE EXPERIMENTAL	10
3.1 Metodologia	10
3.1.1 Preparação dos vidros	10
3.1.2 Preparação dos eletrodos de pasta de carbono (CPEs).....	11
3.2 Materiais.....	13
3.2.1 Amostras vítreas.....	13
3.2.2 Medidas eletroquímicas.....	13
3.3 Equipamentos	14
3.3.1 Caracterização das amostras	14
3.3.2 Difração de Raio X	14
3.3.3 Espectroscopia UV-Vis e IR	15
3.3.4 Calorimetria exploratória diferencial	17
3.3.5 Voltametria cíclica	18
3.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por RaioX	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21

4.1 Vidros.....	21
4.2 Caracterização dos vidros	24
4.2.1 Difração de Raio X	24
4.2.2 Espectroscopia UV-Vis	25
4.2.3 Espectroscopia IR	28
4.2.4 Análise térmica	31
4.3 Medidas eletroquímicas	33
4.3.1 Estudo da pasta de carbono	33
4.3.2 Estudo com óxidos de tungstênio	39
4.3.3 Estudo das amostras vítreas	41
4.3.4 Estudo com célula acoplada a um estereomicroscópio.....	43
4.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por Raio X.....	70
5. CONCLUSÃO	75
6. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
7. REFERÊNCIAS.....	76

RESUMO

Vidros no sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ vem despertando intenso interesse acadêmico e tecnológico devido às suas propriedades ópticas tais como fotocromismo, termocromismo e eletrocromismo, as quais levam as diversas aplicações. Neste trabalho, foram obtidos vidros $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ com elevadas concentrações de WO_3 (40, 50 e 60%), cujo controle cinético durante as etapas de fusão e resfriamento forneceu vidros de diferentes colorações. A análise por espectroscopia na região do UV-Vis mostrou maior intensidade na absorbância para as amostras com elevadas concentrações de WO_3 ou obtidas em maiores temperaturas de fusão. Para essas amostras, a caracterização na região do infravermelho indicou diminuição das bandas referentes às ligações dos tetraedros de fosfato em detrimento do aumento das bandas relativas à inserção de octaedros de WO_6 nas cadeias lineares de fosfato. Também, o aumento na concentração de óxido de tungstênio leva ao aumento nos valores de T_g , atribuídos à incorporação de octaedros WO_6 na rede de tetraedros PO_4 promovendo a formação de ligações fortes P-O-W. Os processos de óxido-redução responsáveis pelas diferentes cores obtidas nas amostras vítreas foi estudado pela primeira vez por voltametria cíclica (VC) a temperatura ambiente, em uma célula eletroquímica acoplada a um estereomicroscópio, o qual permitiu observar *in situ* a mudança de coloração com a aplicação de diferentes potenciais. Em concordância com os resultados mostrados pela VC, as análises por espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS) indicaram variação no estado de oxidação do tungstênio de W^{6+} para W^{4+} , atribuída à variação de cor nos vidros estudados. A variação na coloração devido à redução do tungstênio foi observada mesmo em baixas concentrações da espécie reduzida, corroborando os resultados obtidos por VC.

Palavras chaves: vidros $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$, óxido-redução, eletrocromismo e voltametria cíclica.

ABSTRACT

Binary system of NaPO₃-WO₃ glasses have been attracting high academic and technological interest due to potential applications because their optical properties such as photo, thermo, and electrochromism. In this work, NaPO₃-WO₃ glasses with high WO₃ concentrations and different colors obtained with kinetic control of the melting and cooling steps were reported. UV-Vis spectroscopy analysis shows increase in the absorbance intensity for either high WO₃ concentration or high melt temperature synthesized samples. Infrared spectroscopy characterization of these samples presented decreasing of the band intensity assigned to the phosphate tetrahedron related to a band intensity increasing due to phosphate octahedral linear chains inset. Tungsten oxide concentration increases also leads to increasing in the T_g values assigned to the octahedral WO₆ incorporation onto the PO₄ tetrahedron lattice provide strongly P-O-W bonding. A novel room temperature cyclic voltammetric (CV) study was carried out in a stereomicroscopic-coupled electrochemical cell in order to evaluate the redox processes assigned to the color changes, allowing *in situ* color change observations while the potential was continuously varied. The CV results agrees with the X-ray photoemission spectroscopy (XPS) inferring that different glass colors can be assigned to the tungsten oxidizing state changes from W⁺⁶ to W⁺⁴. These color changes due to tungsten oxidation were observed even at low concentration of the reduced species as also indicated by the CV analysis.

Keys words: NaPO₃-WO₃ glasses, oxidation and reduction, electrochromism, cyclic voltammetry.

1. INTRODUÇÃO

1.1 O estado vítreo

Os vidros estão presentes em todos os aspectos da vida e do cotidiano, desde janelas até a mais avançada tecnologia que possamos imaginar, pois podem ser ajustados a inúmeras finalidades. Essa variação de formas, alta durabilidade e o baixo custo de certas composições tornaram esses materiais essenciais na vida moderna.

A definição rigorosa do estado vítreo possui várias controvérsias e não há uma definição que seja unânime entre os cientistas. Muitos insistem no critério de que um vidro "...é um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido sem cristalização" ¹, outros definem que "vidro é um sólido não cristalino" ². Embora aceitas, essas definições não são satisfatórias, porque nem todo material não cristalino podem ser produzidos por um resfriamento rápido (*quenching*) de um líquido e nem todo sólido não cristalino é um vidro, como por exemplo, o gel.

Então, é indispensável incluir na definição estrutural uma condição que determine a estabilidade interna do material. Os processos de obtenção dos sólidos não cristalinos acrescentam o mesmo excesso de energia, seja devido ao *quenching*, a ação mecânica ou a outro processo. Sólidos não cristalinos que apresentam o excesso de energia descrito correspondem a um estado da matéria classificado como metaestável ou estado de não equilíbrio ³. Tendo em vista essa discussão, a seguinte definição de vidro pode ser adotada: Vidro é um sólido não cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea¹. Essa transição vítrea (T_g) corresponde a uma temperatura característica para os vidros definindo a passagem do estado vítreo para o estado super-resfriado por meio da chamada relaxação estrutural.

A relação entre cristal, líquido e vidro pode ser facilmente explicada através de um diagrama volume-temperatura mostrado na **Figura 1**.

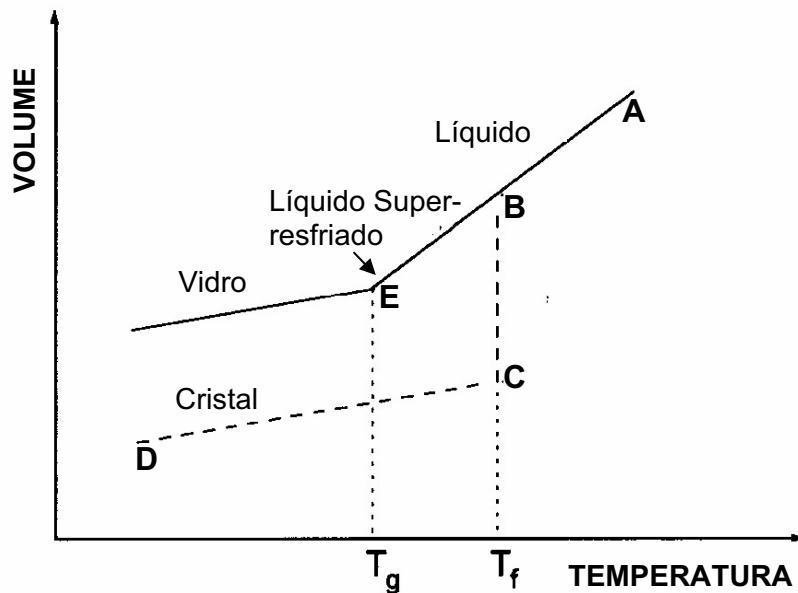


Figura 1. Diagrama Volume-Temperatura relacionando os estados: líquido, cristalino e vítreo.

No resfriamento, um líquido de estado inicial **A** tem seu volume diminuído ao longo de **AB**. Se a razão de resfriamento é baixa e os núcleos de formação dos cristais estão presentes ocorrerá cristalização na temperatura de congelamento T_f . O volume diminuirá drasticamente em **BC** e depois disso o sólido se contrairá com queda de temperatura em **CD**.

Se a razão de resfriamento é suficientemente rápida, a cristalização não ocorrerá. O volume do líquido diminuirá em **BE** formando um líquido super-resfriado. De acordo com o gráfico de volume-temperatura, em certa temperatura, T_g , ocorre uma mudança na inclinação que continua quase paralela a curva **CD** da forma cristalina, no entanto temos nesse caso o estado vítreo ⁴.

1.2 Formadores vítreos

A habilidade de uma substância formar vidros não depende somente de uma propriedade química ou física em particular, genericamente toda substância que fosse resfriada, suficientemente rápido, poderia formar um vidro, no entanto, na prática, a cristalização imediata é inevitável para algumas substâncias.

Alguns líquidos quando puros podem ser super-resfriados antes da cristalização espontânea. Esses líquidos podem ser resfriados cerca de 20% de suas temperaturas de fusão antes de retornarem espontaneamente para a forma cristalina termodinamicamente estável. Alguns líquidos, por outro lado, podem ser tão super-resfriados que a cristalização falha, e eventualmente tornam-se vidros. Esses líquidos formadores de vidros são, não sem exceção, líquidos com alta viscosidade no ponto de fusão. Mas a alta viscosidade no ponto de congelamento não é necessariamente uma condição para formar vidros ⁴.

Por exemplo, a viscosidade no sistema $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ no estado líquido é menor que 1 poise, mas forma vidro e podem ser comparados com vidros silicatos comuns onde a viscosidade é de 10^7 poises. A habilidade desse material em formar vidro está no fato de que é mais difícil formar cristais de TeO_2 do que formar o sistema vítreo $4\text{TeO}_2 : \text{PbO}$. A dificuldade em formar cristais pode ser devido à alta viscosidade na fusão e da quantidade de rearranjos dos átomos (mudança da entropia configuracional) ⁴.

Zachariasen⁵ propôs as seguintes regras para que um composto inorgânico tenha propensão para ser não-cristalino no estado sólido.

1. Cada ânion é ligado a apenas dois cátions.
2. O número de ânions que rodeia um cátion deve ser pequeno (3 ou 4).
3. Os poliedros aniônicos compartilham vértices, mas não arestas ou faces.
4. Pelo menos três vértices do poliedro devem ser compartilhados.

Por exemplo, a sílica, SiO_2 onde o Si^{4+} é coordenado tetraedricamente pelo oxigênio (**Figura 2a**) e o óxido de boro, B_2O_3 , onde o B^{3+} é coordenado triangularmente pelo oxigênio, formam vidros facilmente. Em ambas as estruturas, a carga catiônica é alta e os poliedros aniônicos são pequenos, resultando em estruturas muito abertas. Por outro lado, o óxido de magnésio MgO onde o Mg^{2+} é coordenado octaedricamente pelo oxigênio (**Figura 2b**) não forma vidro; os poliedros de coordenação compartilham entre si arestas numa estrutura cristalina relativamente compacta.

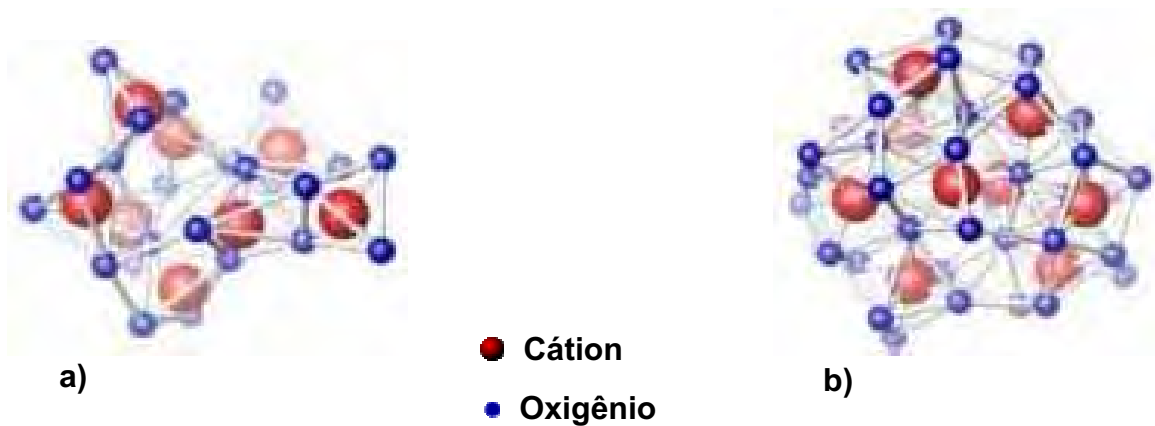


Figura 2. a) Estrutura não cristalina de um vidro coordenado tetraedricamente e b) Estrutura não cristalina de um vidro hipotético, coordenado octaedricamente.

Assim B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 formam vidros e são comumente conhecidos como formadores vítreos. As_2O_3 e Sb_2O_3 produzem vidros quando resfriados rapidamente e TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 formam vidros apenas com uma quantidade de um segundo óxido ⁴.

1.3 Propriedades dos vidros

Quanto às propriedades, os vidros são caracterizados por certas propriedades bem definidas que são comuns a todos eles e os diferem dos líquidos e sólidos cristalinos. Estudos de difração de raio X mostram que nesses materiais ocorrem ausência de ordem periódica de longo alcance dos átomos constituintes (**Figura 3**), não possuem ponto de fusão definido, são isotrópicos e como já dito, apresentam o fenômeno de transição vítrea ⁴.

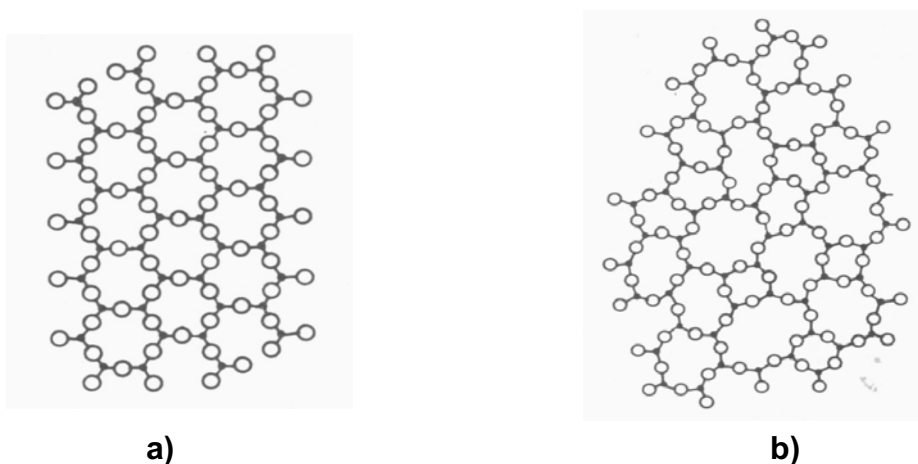


Figura 3. a) Estrutura cristalina hipotética e b) Estrutura hipotética não-cristalina de um vidro.

Devido à vastíssima faixa de composição química dos vidros, onde quase todos os elementos da tabela periódica podem ser incorporados, esses materiais apresentam uma ampla variedade de propriedades mecânicas, ópticas, elétricas, térmicas e químicas.

Os vidros fosfatos, por exemplo, constituem uma classe especial de vidros com características muito interessantes. Entre suas propriedades específicas estão: grande coeficiente de expansão térmico, menor viscosidade líquida e menor temperatura de amolecimento que os vidros silicatos comuns. Outra propriedade de interesse é a capacidade desses materiais em incorporar grande quantidade de metais alcalinos, óxidos de terras raras e de metais de transição como o óxido de tungstênio ⁶.

O trióxido de tungstênio (WO_3) foi muito estudado devido às suas propriedades termocrômicas, eletrocrômicas e fotocrômicas ⁷⁻⁸. O princípio desse efeito baseia-se na possibilidade do elemento mudar seu estado de oxidação, conseqüentemente mudar de cor e, então, alterar o valor da transmitância. Esse fenômeno pode ser reversível e por isso foram realizados muitos estudos de caracterização de filmes amorfos de WO_3 depositados sobre substratos de vidros ⁹⁻¹¹.

1.4 Vidros no sistema binário $NaPO_3$ - WO_3 .

Os primeiros vidros contendo WO_3 foram citados na literatura pela primeira vez por W. A. Weyl, em 1944 ¹⁶. Ele incorporou pequenas quantidades de WO_3 em vidros fosfatos, a fim de estudar a cor dos vidros em função do elemento incorporado. O primeiro exemplo de vidros contendo o óxido em concentrações maiores, usado como modificador de rede vítrea, foi relatado por Rothermel em 1949 ¹⁷. Ele incorporou WO_3 em vidros de fosfato com o objetivo de melhorar a resistência dos vidros à atmosférica. Na década de 80, estudos sistemáticos foram realizados em sistemas vítreos com tungstênio no sentido de explorar as propriedades físico-químicas destes materiais ¹⁸. Foi observado, que a incorporação de WO_3 nas matrizes vítreas aumenta a estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização e, também, que somente

os vidros de fosfato aceitam altas concentrações de WO_3 (>40% molar) sem diminuição significativa da estabilidade do vidro frente à cristalização. Esta incorporação modifica as propriedades químicas e físicas do vidro inicial, assim como, geralmente, resulta numa coloração intensa do material, que é atribuída à redução de átomos de tungstênio ¹⁹.

Esses vidros apresentam boas propriedades ópticas, podem ser usados como limitadores, chaveadores e amplificadores ópticos ¹² e apresentam resistência química contra umidade atmosférica ¹³⁻¹⁴, quando irradiados com luz de energia e comprimento de onda adequado apresentam propriedades fotocromáticas e termocromáticas e esse efeito fotoinduzido foi usado para aplicação destes materiais no armazenamento de alta capacidade de dados. Além disso, devido à estabilidade térmica frente à cristalização, tais vidros podem ser usados como fibras ópticas ¹⁵.

Recentemente, o estudo sistemático mostrou a viabilidade de obtenção de vidros de diferentes colorações a partir da variação da concentração de tungstênio, do controle de atmosfera e cinética de resfriamento.

Os vidros altamente concentrados em WO_3 apresentam geralmente uma cor azul escura devido à uma intensa banda de absorção no visível e infravermelho próximo. Esta absorção é geralmente associada à presença de espécies reduzidas W^{5+} e W^{4+} , e pode danificar as propriedades ópticas destes vidros ou ao contrário serem aproveitadas para aplicações específicas.

1.5 Propriedades ópticas dos vidros $NaPO_3-WO_3$

Os vidros $NaPO_3-WO_3$, como já mencionado, apresentam propriedades ópticas específicas como absorção não linear ou fotocromismo ²⁰⁻²⁴, termocromismo ^{25,26} e eletrocromismo ²⁶⁻³⁰. Essas propriedades estão relacionadas com as particularidades estruturais da rede vítrea. De fato, estudos estruturais por espectroscopia de raio X foram realizados para entender o comportamento do tungstênio na rede vítrea e demonstraram que os átomos de tungstênio, dependendo da matriz vítrea e da concentração em

WO₃, são hexacoordenados e que os octaedros de WO₆ são altamente distorcidos ³¹⁻³⁴ (**Figura 4**).

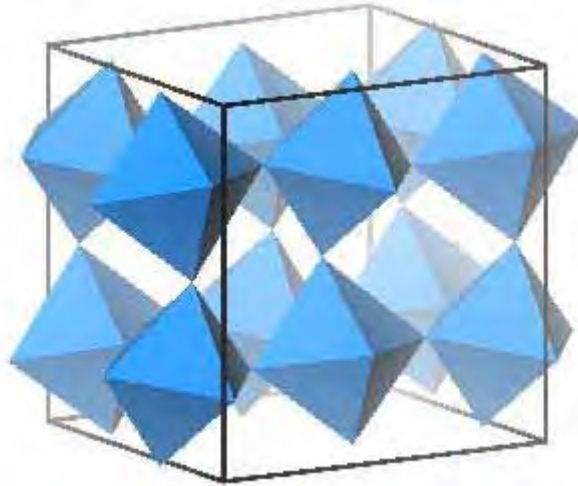


Figura 4. Estrutura cristalina do óxido de tungstênio composta por octaedros distorcidos.

Estudos preliminares por espectroscopia Raman sugerem que esses octaedros são inseridos dentro das cadeias lineares de fosfatos com formação de ligações P-O-W e que as amostras mais concentradas de WO₃ exibem ligações W-O-W devido à progressiva formação de clusters das unidades de WO₆. Acredita-se que esses clusters são responsáveis pelo efeito de fotocromismo devido a hiperpolarizabilidade dessas entidades e sua capacidade de estabilizar as espécies reduzidas de tungstênio ^{35,36}. Esta propriedade fotocromica é atualmente utilizada em produtos comerciais, tais como: lentes e espelhos.

O termocromismo é uma propriedade muito interessante também apresentada pelos filmes de óxido de tungstênio, mas é pouco explorada. Na literatura, poucos trabalhos são encontrados a partir do óxido de tungstênio. Os estados de oxidação do tungstênio foram estudados em função da influência na coloração provocada pela propriedade termocromica apresentada pelo material estudado ²¹.

Já o eletrocromismo é a propriedade óptica mais estudada do óxido de tungstênio. Esta propriedade é persistente, mas reversível e a alteração de cor ocorre quando uma voltagem é aplicada, ou alternativamente, uma corrente é

passada através do material em estudo ³⁷. Uma das primeiras discussões à respeito de eletrocromismo foi iniciada por Platt ³⁸ que propôs o termo.

Nos artigos de revisão de eletrocromismo, menciona-se que uma das primeiras observações de mudança de cor num material com características eletrocromicas se deu em 1951 por Brimm *et al.* ³⁹, que estudaram o bronze de sódio - tungstênio (Na_xWO_3). Eles perceberam que quando o Na_xWO_3 era usado como eletrodo numa cela eletroquímica, mudava de cor, diferentemente, dependendo se utilizado como cátodo ou ânodo. Contudo, este fenômeno parece não ter sido explorado como um dispositivo eletrocromico em potencial.

Somente após o ano de 1969, um verdadeiro dispositivo eletrocromico foi observado por Deb ⁴⁰ que descreveu o eletrocromismo em filmes amorfos de WO_3 evaporados termicamente. Sob certas condições, observou-se que os filmes mudaram de transparentes para azuis, com uma banda de absorção centrada em 910 nm. A coloração se dava inicialmente no cátodo e com a inversão do potencial este se tornava incolor com os filmes passando progressivamente de um estado isolante para condutor. Além disso, Deb observou que quanto mais úmido o ambiente mais forte era a coloração; porém, quando o experimento era feito sob vácuo não ocorria coloração por campo elétrico. Também observou que o efeito era mais pronunciado em filmes amorfos que em cristalinos. Sua interpretação foi de que a mudança de coloração do material devia-se à criação de centros de cor, provavelmente devido a elétrons em vacâncias de oxigênio. Os elétrons foram fornecidos pelo cátodo e o balanço de carga no interior das amostras foi conseguido mediante reação com a água da atmosfera, que permitiu incorporação de prótons na rede ^{41,42}. Felizmente, a mobilidade do próton é anormalmente alta em WO_3 , tornando sua mudança de coloração suficientemente rápida mesmo a temperatura ambiente ^{43,44}.

Atualmente, o WO_3 é caracterizado por sua habilidade em sustentar as mudanças reversíveis e persistentes das propriedades ópticas do material ⁴⁵.

Os materiais eletrocromicos têm sido extensivamente estudados para uso potencial em painéis de informações eletrônicas ^{46,47}, aplicações automotivas (espelhos retrovisores, tetos solares) ⁴⁸⁻⁴⁹, janelas para controle de intensidade dos raios solares, sensores de gases e de umidade e sensores

fotoelétricos entre outros^{50,51}. A coloração de um material electrocrômico é controlada pela variação do número de cargas envolvidas na reação electrocrômica.

Assim, devido às interessantes propriedades ópticas do WO_3 , a aplicabilidade dos vidros contendo esse óxido é muito ampla e o estudo desses materiais se torna tão importante, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto tecnológico.

Este trabalho é voltado à compreensão e ao controle dos fenômenos de óxido-redução responsáveis pelas cores observadas. Com esse objetivo, vidros com altas concentrações de WO_3 foram preparados no sistema binário $NaPO_3$ - WO_3 em diferentes condições de síntese. As amostras foram caracterizadas por Difractometria de Raio X, Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível e Infravermelho, Análise Térmica, Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raio X e Voltametria Cíclica, essa última, foi utilizada pela primeira vez em estudo de sistemas vítreos à temperatura ambiente com o objetivo de estudar os processos de óxido-redução relacionados com as espécies responsáveis pelas cores observadas.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- Preparação de vidros no sistema binário $NaPO_3$ - WO_3 com diferentes concentrações de WO_3 (40, 50, 60% em mol), em diferentes temperaturas de fusão e taxas de resfriamento, produzindo consequentemente vidros de diferentes colorações.
- Desenvolvimento de metodologia simples e sensível para a análise do estado de oxidação dessas diferentes amostras produzidas, utilizando o método electroquímico de Voltametria Cíclica.
- Caracterização óptica e térmica dos vidros.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Metodologia

3.1.1 *Preparação dos vidros*

Foram utilizadas três diferentes concentrações de óxido de tungstênio (WO_3) nas amostras vítreas, 40% (NW40), 50% (NW50), 60% (NW60). Essas amostras foram preparadas em diferentes condições experimentais de síntese para cada composição, conforme descritas na **Tabela 1**.

A preparação das amostras foi feita pelo método da fusão em sistema aberto (sem controle de atmosfera) para permitir a oxidação dos elementos reduzidos como W^{4+} e W^{5+} .

Os componentes de partida foram pesados e posteriormente macerados num almofariz de ágata a fim de se obter um pó homogêneo. Para a fusão do material foi utilizado cadinho de platina, pois são inertes não reagindo com o material fundido.

Após a fusão de 1 h, os vidros foram vertidos em um molde apropriado e levados ao recozimento em forno por 5 h à temperatura de 380 °C, exceto os vidros de resfriamento lento (1°Cmin^{-1}) que não foram vertidos e tiveram a temperatura diminuída a uma velocidade de 1°Cmin^{-1} até a temperatura de 380 °C, seguidos de igual recozimento de 5 h no próprio forno de fusão.

Em seguida os vidros foram polidos em Politriz Struers DPU-10 com lixas de granulometria 600, 800, 1200, 2400 e 4000 .

Para as medidas eletroquímicas os vidros foram macerados em almofariz de ágata e peneirados em peneira Granutest de abertura 0.088 mm, para a obtenção de um pó de mesma granulometria que a da grafite utilizada na confecção da pasta de carbono.

Tabela 1. Condições de síntese das amostras vítreas nas três diferentes concentrações de óxido de tungstênio, fundidas em cadinho de platina com tempo de fusão de 1 hora.

Amostra	Temperatura de fusão (°C)	Atmosfera utilizada	Taxa de resfriamento (°Cmin⁻¹)
NW40-1	1000	ambiente	1
NW40-2	850	ambiente	~100
NW40-3	1000	ambiente	~100
NW40-4	1150	ambiente	~100
NW50-1	1000	ambiente	1
NW50-2	850	ambiente	~100
NW50-3	1000	ambiente	~100
NW50-4	1150	ambiente	~100
*NW60-1	1000	ambiente	1
*NW60-2	850	ambiente	~100
NW60-3	1000	ambiente	~100
NW60-4	1150	ambiente	~100

*As amostras NW60-1 e NW60-2 não puderam ser produzidas. A grande concentração de óxido de tungstênio e a baixa temperatura de fusão são fatores que possivelmente explica a pouca estabilidade dessas amostras frente à cristalização.

3.1.2 Preparação dos eletrodos de pasta de carbono (CPEs)

Os eletrodos de pasta de carbono modificado (CPEs-modificados) são muito utilizados em medidas eletroquímicas para estudos de diversas substâncias uma vez que sua superfície pode ser facilmente renovada. Nesses

casos se mostram eficientes, pois, apresentam baixas correntes de fundo e um amplo intervalo de potencial de trabalho ⁶¹.

A otimização dos processos de preparação destas pastas é extremamente importante, uma vez que as pastas de carbono modificadas com materiais inorgânicos podem apresentar alguns problemas, tais como dificuldade de obtenção de uma pasta consistente com propriedades condutoras e de incorporação das espécies em estudo, fatores que garantem estabilidade e reprodutibilidade ⁶²⁻⁶³.

As pastas de carbono sem modificadores, produzidas para medidas comparativas com as pastas modificadas, foram preparadas com grafite e óleo mineral na proporção de 2:1 em massa, pesadas em balança analítica em um vidro de relógio. Em capela, 2 mL de clorofórmio foram adicionados à mistura que foi homogeneizada manualmente com bastão de vidro. Com a total evaporação do clorofórmio a pasta obtida pode ser empacotada no eletrodo de trabalho.

Buscando a otimização dos processos de produção das pastas de carbono modificada com os vidros de estudo, foram utilizadas duas metodologias. Em ambas as metodologias o vidro foi triturado e peneirado com granulometria próxima a da grafite.

Foram inicialmente produzidas pastas com pó de grafite e o vidro, homogeneizados juntamente com o clorofórmio, como descrito anteriormente, nas proporções 2:1 e 1:1 respectivamente. No entanto, a melhor sensibilidade foi obtida com o pó de vidro aderido à superfície do eletrodo de trabalho já empacotado com a pasta contendo apenas grafite e óleo mineral.

Com o objetivo de tentar identificar a mudança de cor do vidro com a mudança de estado de oxidação do tungstênio, desenvolveu-se um novo eletrodo de trabalho na forma de capilar com 1,5 mm de diâmetro externo e 0,8 mm de diâmetro interno, sendo que a conexão elétrica foi feita com um fio de Pt colocado no interior do capilar. Na outra extremidade foi empacotada a pasta de carbono modificada com o vidro. Nesta condição, a mudança de cor pode ser observada durante a varredura de potencial e para registrar essa mudança de cor uma célula de teflon foi adaptada a um microscópio estereoscópio da QUIMIS.

3.2 Materiais

3.2.1 Amostras vítreas

Os vidros foram obtidos no sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ com os seguintes componentes de partida:

- Polifosfato de sódio (NaPO_3), 99%, Acros.
- Óxido de tungstênio (WO_3), 99,9%, Fluka.

3.2.2 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas com célula convencional $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{saturado}}$ e Pt como eletrodos de referência e auxiliar respectivamente, em solução aquosa $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (**Figura 5**).

- Sulfato de sódio (Na_2SO_4), 99%, Merck.

Como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de pasta de carbono (CPE)-modificado com o material vítreo.

Para a pasta de carbono foi inicialmente utilizado:

- Grafite sintética com tamanho de partícula < 20 microns, Sigma-Aldrich.
- Óleo mineral, Fluka.

No entanto, depois de estabelecida a melhor metodologia foi utilizada pasta de carbono resultante de tarugos de grafite triturados em almofariz de ágata e peneirado em peneira Granutest de abertura 0.088 mm.

- Tarugos de grafite, Graphite rod, com diâmetro de 6.3 mm 99%, Alfa Aesar.

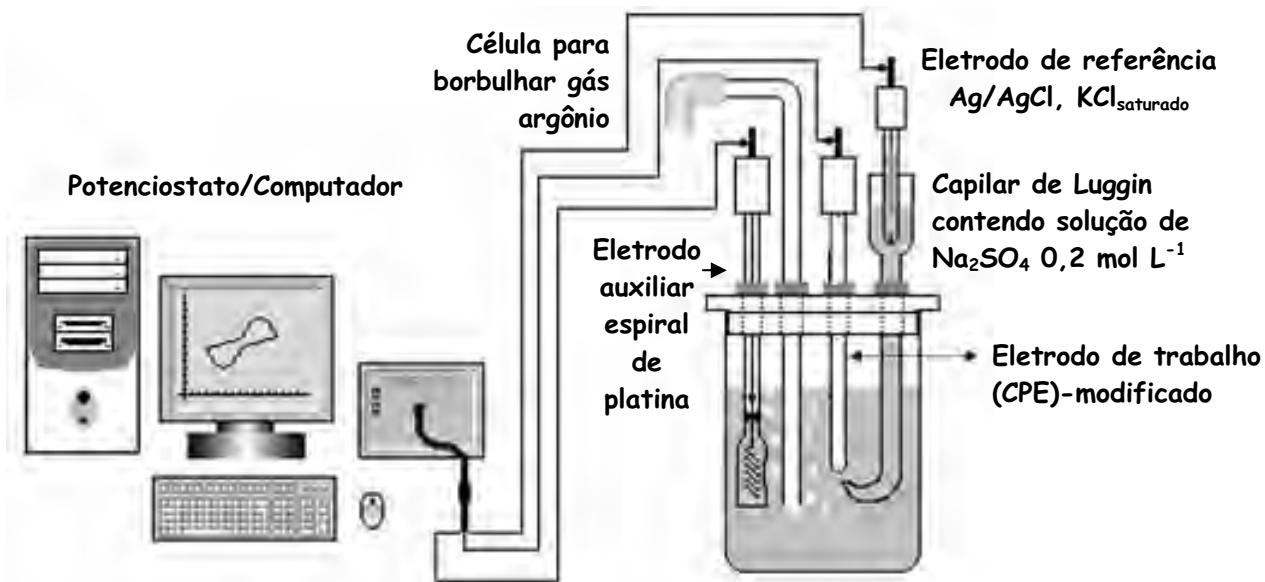


Figura 5. Ilustração da célula eletroquímica convencional utilizada nos estudos de voltametria cíclica ⁵².

3.3 Equipamentos

3.3.1 Caracterização das amostras

As amostras vítreas, após preparação, foram caracterizadas por técnicas rotineiras como Difração de Raios X (DRX), Espectroscopias na região do Ultravioleta/Visível (UV/Vis) e Infravermelho (IR) e Análise Térmica. Posteriormente as amostras foram submetidas a um estudo eletroquímico com Voltametria Cíclica e analisadas por Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por Raios X (XPS).

3.3.2 Difração de Raios X

O fenômeno da difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que (1) são capazes de dispersar a onda e (2) possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda (comprimentos de onda da

ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos). Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe se dispersa ou se espalha em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íons que se encontra na trajetória do feixe.

Um dos principais usos da difratometria de raios X é na determinação de estruturas cristalinas. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas dos picos. Como materiais não-cristalinos são carentes de um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes, os picos de difração estão ausentes nesses materiais⁵³.

As amostras vítreas preparadas foram submetidas à análise por difração de raios X a fim de verificar o caráter vítreo ou cristalino para cada composição.

Foi utilizado um Difrátometro D5000 Siemens com a radiação $K\alpha$ do cobre. As medidas foram realizadas no intervalo 2θ de 4° a 70° , com radiação gerada a 30 mA e 40 kV, tempo de integração de 1 s e resolução de $0,05^\circ$.

3.3.3 Espectroscopia UV-Vis e IR

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um de seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas.

Se não for considerada a energia devida aos movimentos translacionais, a energia total de uma molécula será a soma da energia eletrônica, vibracional e rotacional, sendo esta última só no caso de moléculas em fase gasosa⁵⁴.

A espectroscopia no ultravioleta e visível (UV/vis) envolve a espectroscopia de fótons (espectrofotometria). Ela utiliza luz na região do visível, ultravioleta próximo e infravermelho próximo. Conforme já mencionado,

nessa região de energias as moléculas estão sujeitas às transições eletrônicas⁵⁵.

O equipamento utilizado para a espectroscopia na região UV/vis foi o UV/VIS NIR Spectrophotometer, VARIAN, Cary 500 scan.

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Ela se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico.

Se a molécula receber luz com a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IR, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. Em particular, na aproximação de Born-Oppenheimer e aproximações harmônicas, isto é, quando o hamiltoniano molecular correspondente ao estado padrão eletrônico pode ser aproximado por um oscilador harmônico quântico nas vizinhanças da geometria molecular de equilíbrio. As frequências vibracionais de ressonância são determinadas pelos modos normais correspondentes à superfície de energia potencial do estado eletrônico padrão. Não obstante, as frequências de ressonância podem ser em uma primeira aproximação relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada ponta dela. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, rotação, wag e twist⁵⁵.

Para as medidas na região do infravermelho foi usado um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System, na região espectral de 4000 - 400 cm^{-1} .

3.3.4 Calorimetria exploratória diferencial

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida entre a substância de estudo e um material referência, enquanto eles são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Através dessa técnica podem-se acompanhar os efeitos de calor associados à alteração física ou química da amostra, tais como transição de fase (fusão, ebulição, congelamento, inversão de estrutura cristalina) ou reações de desidratação, decomposição, óxido-redução, entre outras, capazes de causar variação de calor.

Essa técnica permite também estudar transições que envolvem variações de entropia (transições de segunda ordem), das quais a mais comum é a transição vítrea apresentada por materiais vítreos. Sob aquecimento, tal transição não envolve absorção ou liberação de calor de forma que não há variação de entalpia, isto é, $\Delta H=0$. Entretanto a capacidade calorífica do estado vítreo é diferente do estado super-resfriado, o que resulta em um deslocamento para baixo da linha base ⁵⁶.

O valor de T_g pode ser obtido pela intersecção da linha capacidade calorífica (C_p) do vidro e a tangente à curva $C_p=f(t)$ na zona de transição (T_g inicial) ou pela média dos valores de C_p do vidro e do líquido super resfriado (T_g), métodos demonstrados na **Figura 6**. Nesse trabalho a determinação da T_g foi feita usando o primeiro método.

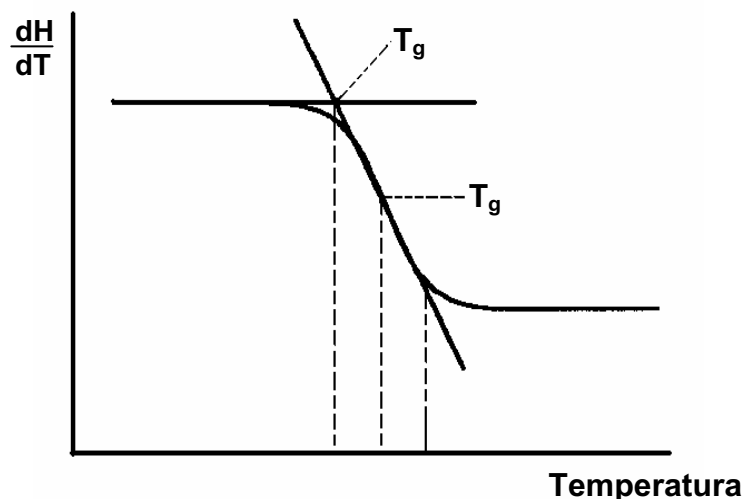


Figura 6. Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g).

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento DSC TA Instruments modelo 2910 em atmosfera inerte (N₂) entre 200 e 600°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A massa utilizada de cada amostra foi em torno de 10mg.

3.3.5 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua habilidade de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsortivos ⁵⁷.

Inicia-se a aplicação do potencial de um valor no qual nenhuma oxidação ou redução ocorre, com o avanço do potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução ou presente no eletrodo de trabalho, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial atingir um valor desejado, o sentido da varredura do potencial é invertido e varrido até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto (e se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução. A forma do voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos mecanísticos.

A forma de aplicação do potencial na voltametria cíclica está representada na **Figura 7**. O potencial é varrido linearmente com o tempo no eletrodo de trabalho estacionário, em uma solução sem agitação, aplicando um sinal de potencial em forma de triângulo. Dependendo da informação desejada, simples ou múltiplos ciclos podem ser utilizados. Durante a varredura do

potencial, o potenciostato mede a corrente resultante que é registrada, versus o potencial aplicado⁵⁸.

O equipamento utilizado para as medidas eletroquímicas foi um potenciostato/galvonostato da Microquímica MQPG e um microscópio estereoscópio da QUIMIS, modelo Q734ZT acoplado a uma câmera digital colorida da QUIMIS, modelo SDC-312.

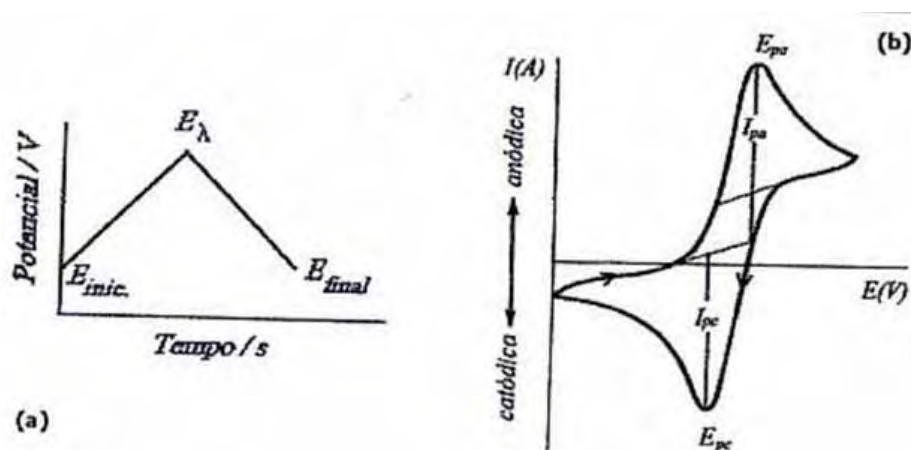


Figura 7. a) Onda triangular aplicada na voltametria cíclica
b) Voltamograma cíclico obtido.

3.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X é uma entre as muitas técnicas instrumentais de análise de superfície *in situ*. Em todas essas técnicas o analito de interesse é excitado por alguma forma de energia controlada e a consequente resposta dessa excitação, na forma de emissão, é detectada por algum tipo de espectroscópio ou microscópio.

Na técnica XPS a excitação primária é realizada por irradiação da amostra sólida por uma fonte de raios X monoenergéticos (Al K α :1486,6 eV, Mg K α :1253,6 eV ou energias específicas escolhidas utilizando Luz Síncrotron). Os raios X causam fotoionização dos níveis eletrônicos internos dos átomos da amostra (**Figura 8a**) e a resposta (fotoemissão) é observada por medida da energia cinética, E_c , dos elétrons emitidos nas primeiras monocamadas < 5 nm

(Figura 8b). A qual é obtida segundo as energias de ligação, E_B , características de cada elemento presente no material, de acordo com a equação (1) ⁵⁹.

$$E_c = h\nu - |E_B| - \phi \quad \phi = (4 - 5eV) \quad (1)$$

O espectro de XPS é medida da intensidade (número de fotoelétrons emitidos) em função de energia cinética e essa E_C e a intensidade dos picos do espectro são características para cada elemento, permitindo determinar:

1) Todos os elementos presentes no material a partir de Li ($Z > 2$). A espessura analisada é limitada ($d < 5$ nm) pelo caminho livre médio (Λ) de elétrons entre colisões inelásticas, que depende do material e da energia cinética dos elétrons. A probabilidade do escape pode ser calculada pela equação (2):

$$P = \exp\left(\frac{-d}{\Lambda \sin(\theta)}\right) \quad (2)$$

Onde θ é o ângulo tomado entre a horizontal e a direção do analisador e Λ depende do material e da energia cinética dos elétrons, como mencionado.

2) Composição do material com concentração de elementos $> 0,5\%$. O limite de detecção para um dado elemento da amostra depende da intensidade do pico elástico que é um produto do número de átomos / cm^3 e fator de sensibilidade relativa (*relative sensitivity factor, RSF*), descrito pela probabilidade de ionização de um orbital, fluxo de raios X e eficiência de detecção.

3) Estrutura das ligações químicas a partir do deslocamento químico dos picos. Esse deslocamento químico de um pico (0 - 10 eV) ocorre devido aos diferentes ambientes de ligações químicas e depende do tipo da ligação (covalente, iônica, metálica), número e eletronegatividade de ligantes ⁶⁰.

O equipamento utilizado foi um sistema modular de ultra-alto vácuo, UNI-SPECS UHV Surface Analysis System.

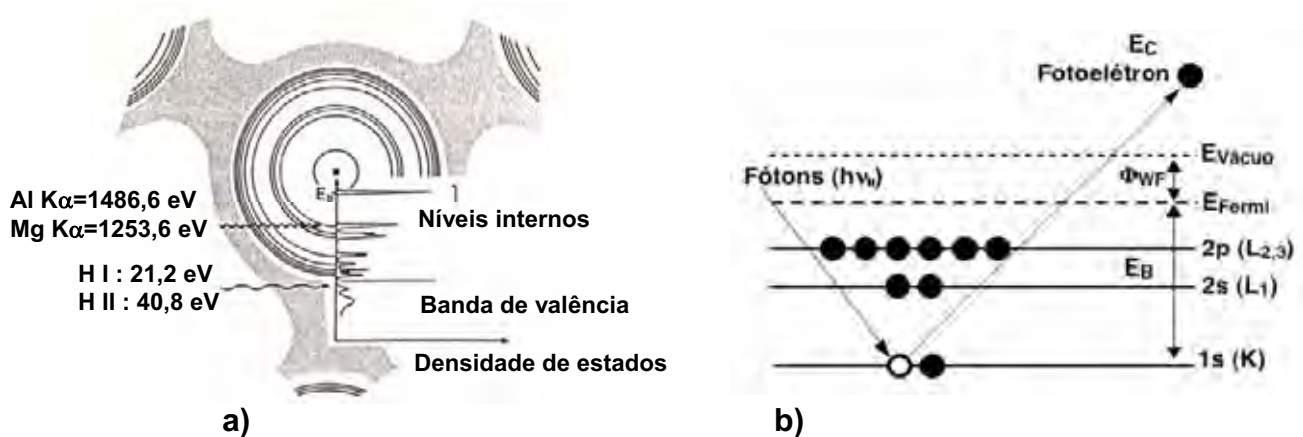


Figura 8. a) Demonstração dos níveis atômicos e b) Fotoionização e fotoemissão dos níveis eletrônicos internos dos átomos, numa análise por XPS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Vidros

Os vidros preparados no sistema binário $NaPO_3 - WO_3$ apresentaram diferentes colorações, sugerindo que diferentes estados de oxidação do tungstênio (W^{6+} , W^{5+} e W^{4+}) podem estar presentes nas amostras, como proposto por Poirier e colaboradores⁶⁴.

Acompanhando as **Figuras 9-11** pode-se observar uma mudança de cor com o aumento da concentração em WO_3 e com o aumento da temperatura de fusão das amostras. Essa diferença de coloração parece estar associada à presença de átomos de tungstênio reduzidos W^{5+} e W^{4+} , presentes em maior concentração nas amostras mais concentradas em WO_3 e nas amostras produzidas a temperaturas mais altas, resultando assim em vidros mais escuros e opacos.

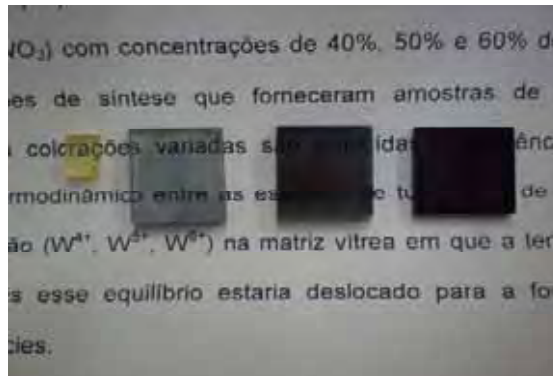


Figura 9. Amostras vítreas preparadas com 40% de WO_3 em diferentes temperaturas de fusão: 1- NW40-1, 2- NW40-2, 3- NW40-3, 4- NW40-4.

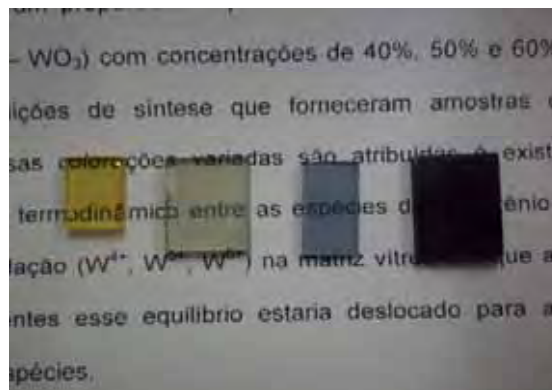


Figura 10. Amostras vítreas preparadas com 50% de WO_3 e em diferentes temperaturas de fusão, 1- NW50-1, 2- NW50-2, 3- NW50-3, 4- NW50-4.

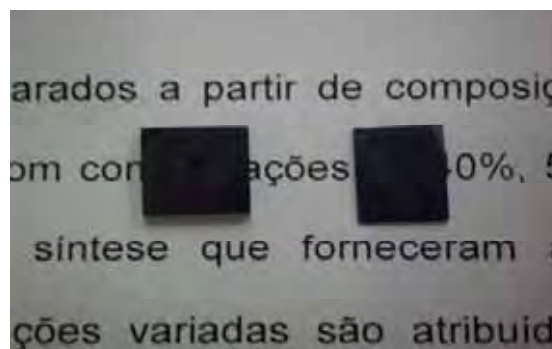


Figura 11. Amostras vítreas preparadas com 60% de WO_3 e em diferentes temperaturas de fusão: 1- NW60-3, 2- NW60-4.

As colorações variam de amarelo claro nas amostras submetidas ao resfriamento lento (1°C/min), onde provavelmente existe uma maior concentração de espécies em seus estados mais oxidados, até um azul muito intenso para as amostras fundidas a 1150 °C em que as espécies estariam nas formas mais reduzidas. Este comportamento é atribuído à existência de um equilíbrio redox termodinâmico dependente da temperatura de fusão desses vidros.

Esse modelo propõe que em baixas temperaturas de fusão o equilíbrio é deslocado para a forma oxidada das espécies de tungstênio (W^{6+}) formando vidros amarelos transparentes. Em altas temperaturas de fusão o equilíbrio é deslocado para as formas mais reduzidas do tungstênio (W^{4+} e W^{5+}) formando vidros mais coloridos e opacos. Por essa razão, leis do equilíbrio químico permitem sugerir que a oxidação de W^{5+} a W^{6+} é um fenômeno exotérmico e a redução de W^{6+} a W^{5+} é um fenômeno endotérmico.

Quando a temperatura de fusão é diminuída, o sistema tende à deslocar o equilíbrio para promover a reação de oxidação com liberação de energia para minimizar a perturbação do sistema formando, conseqüentemente, espécies W^{6+} e produzindo vidros transparentes.

Por outro lado, o aumento da temperatura de fusão pode ser minimizado pela promoção de uma reação endotérmica com produção de espécies reduzidas W^{4+} e W^{5+} formando vidros escuros e opacos ⁶⁴.

A **Tabela 2** correlaciona as amostras vítreas com suas colorações.

Tabela 2. Cores das amostras vítreas obtidas a partir de diferentes concentrações de tungstênio e diferentes condições de síntese (vide **Tabela 1**).

Amostras vítreas	Cores obtidas
NW40-1	Amarelo claro
NW40-2	Azul claro
NW40-3	Azul
NW40-4	Azul escuro
NW50-1	Amarelo
NW50-2	Verde claro
NW50-3	Azul
NW50-4	Azul escuro
NW60-3	Azul escuro
NW60-4	Violeta

4.2 Caracterização dos vidros

4.2.1 Difração de raios X

A **Figura 12** mostra os difratogramas de raios X das amostras vítreas preparadas em diferentes condições.

Todas as amostras não apresentam picos de difração característicos de material cristalino, mas sim bandas largas de difração características de materiais não-cristalinos.

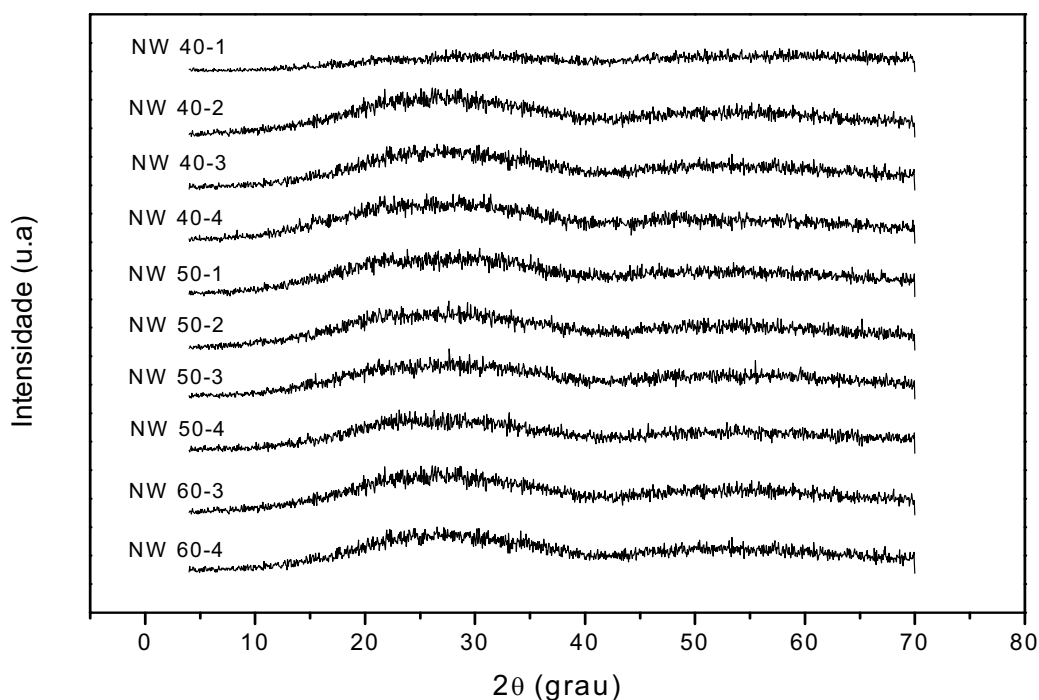


Figura 12. Difratogramas de raios X das amostras de vidros $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$.

4.2.2 Espectroscopia UV/vis.

As medidas espectroscópicas foram feitas em absorvância na faixa espectroscópica de 2000 a 300 nm com velocidade de 600 nm/min.

As **Figuras 13, 15 e 17** mostram os espectros de absorção para as todas as amostras vítreas de mesma concentração (**Tabela 1**). Para uma melhor visualização da intensidade da absorção das amostras, as **Figuras 14 e 16** mostram os espectros de absorção para as amostras NW40 sem NW40-4 e NW50 sem NW50-4, respectivamente.

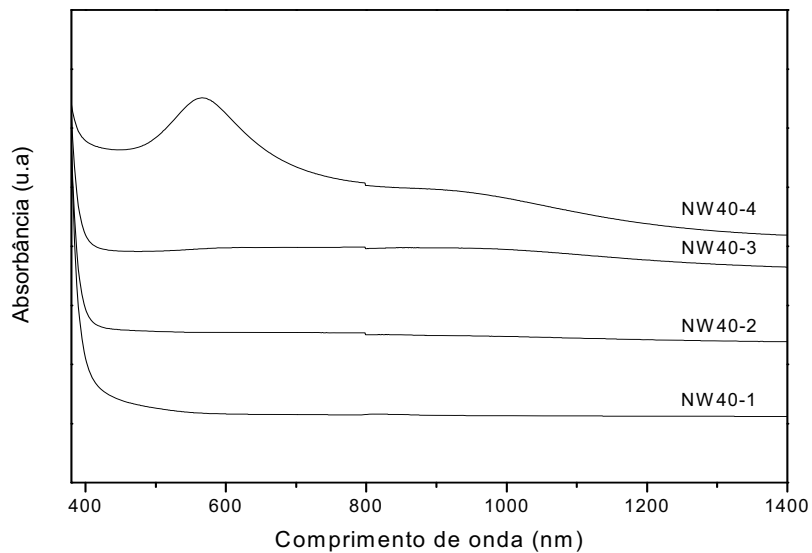


Figura 13. Espectro de absorção das amostras vítreas com 40%WO₃.

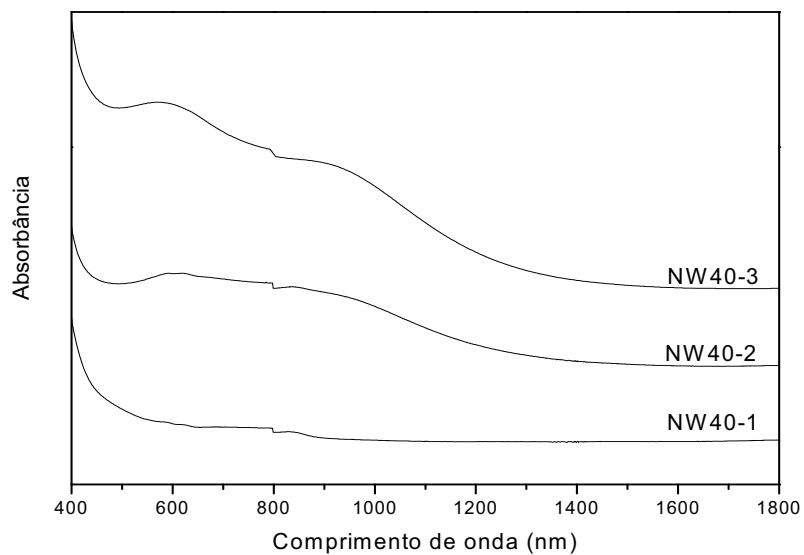


Figura 14. Espectro de absorção comparativo entre amostras NW40-1, NW40-2 e NW40-3.

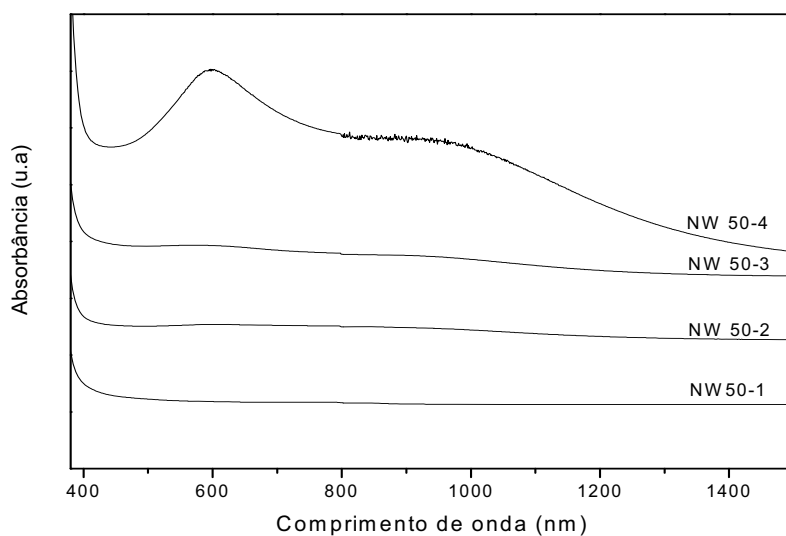


Figura 15. Espectro de absorção das amostras vítreas com 50%WO₃.

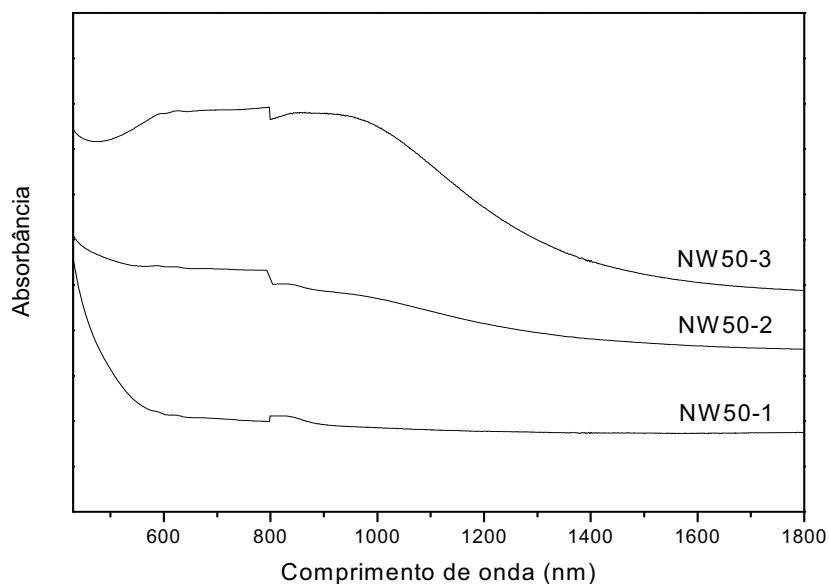


Figura 16. Espectro de absorção comparativo entre amostras NW50-1, NW50-2 e NW50-3.

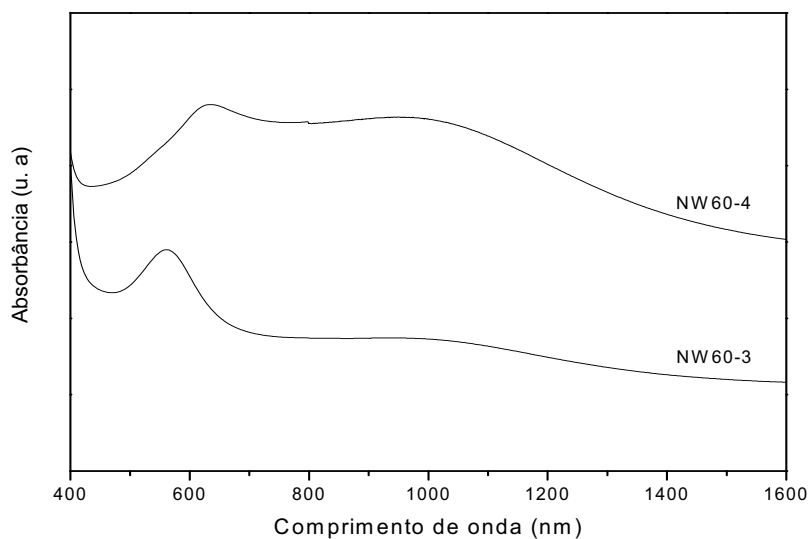
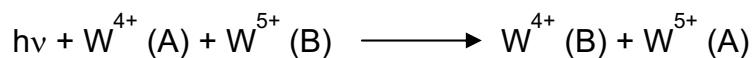
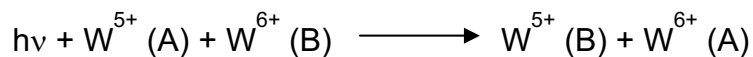


Figura 17. Espectro de absorção das amostras vítreas com 60% WO_3 .

Dois eventos distintos são observados nos espectros de absorção: o primeiro na região de 600nm está associado às transições eletrônicas resultantes do desdobramento do orbital d do tungstênio. Em campo octaédrico esses orbitais sofrem perturbação e são desdobrados em dois níveis de energia t_{2g} e e_g . As transições são, portanto, transições $d-d$ onde os elétrons no estado fundamental t_{2g} são promovidos a um estado excitado em e_g , o segundo evento ocorre por volta de 950-1000 nm e é atribuído ao processo de intervalência, que corresponde a uma transferência de carga da espécie

reduzida W^{5+} para a espécie oxidada W^{6+} do tungstênio. Abaixo o mecanismo de transferência de carga entre essas espécies.



Os espectros de absorção mostraram maior absorbância para as amostras produzidas em maiores temperaturas de fusão e com maior concentração de óxido de tungstênio. Essa absorção está associada à presença de átomos de tungstênio nos estados de oxidação reduzidos (W^{5+} e W^{4+}), presentes em maior concentração para as amostras mais concentradas de WO_3 , as quais são também as amostras menos transparentes.

Assim as amostras NW40-4, NW50-4 e NW60-4, mostradas nos espectros acima (**Figuras 13-15**), apresentaram maiores absorbâncias quando comparadas às demais amostras de seus respectivos grupos de mesma concentração porque foram produzidas em maiores temperaturas de fusão e isso, como já foi dito, favorece a formação das espécies mais reduzidas de tungstênio (W^{5+} e W^{4+}) responsáveis pelas absorbâncias no espectro. Quando comparadas as amostras com mesma temperatura de fusão, mas diferentes concentrações (**Figuras 16-17**), as amostras mais concentradas em tungstênio mostraram maior absorbância. Nesse caso, existe também uma maior concentração das espécies mais reduzidas de tungstênio responsáveis pela absorção observada.

4.2.3 Espectroscopia IR

A **Tabela 3** mostra as atribuições de interesse na região do infravermelho referentes às amostras apresentadas nos espectros da **Figura 18**.

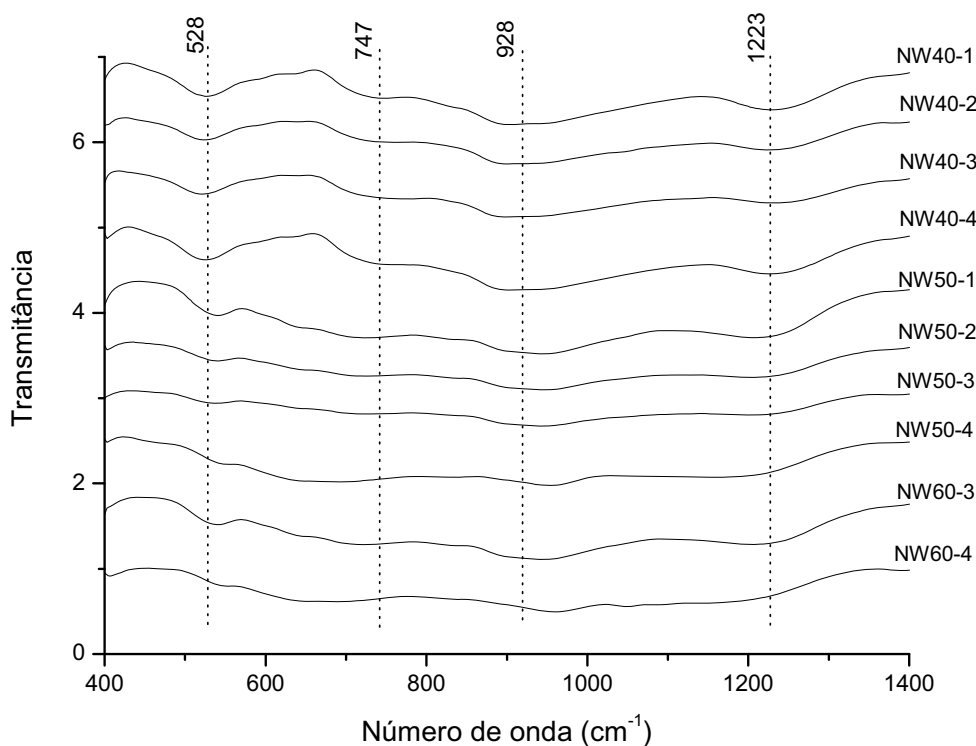


Figura 18. Espectro de transmissão ampliado na região de 400 a 2000 cm^{-1}

Tabela 3. Atribuições das vibrações das ligações apresentadas nos filmes, na região do Infravermelho.

Vibrações	Atribuição (cm^{-1})	Referências
ν_s P-O-P	528	65
ν_s W-O-W	747	64
ν_{as} W-O _t	928	64
ν_s P-O _t (Q ¹) e ν_{as} P-O _t (Q ²)	1224	64, 66

O polifosfato de sódio NaPO_3 é constituído por cadeias lineares tetraédricas PO_4 que podem assumir diferentes arranjos estruturais Q^0 , Q^1 , Q^2 e Q^3 demonstradas na **Figura 19**. Esses tetraedros formam dois tipos de ligações com o oxigênio, ligação P-O-P e ligações terminais (P=O ou P-O⁻), assim a banda observada em 528 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétricos das ligações P-O-P ³⁸ e a banda em 1224 cm^{-1} é atribuída ao estiramento

simétrico da ligação P-O_t nos tetraedros Q¹ e ao estiramento assimétrico da ligação P-O_t em tetraedros Q² do polifosfato ⁶⁷.

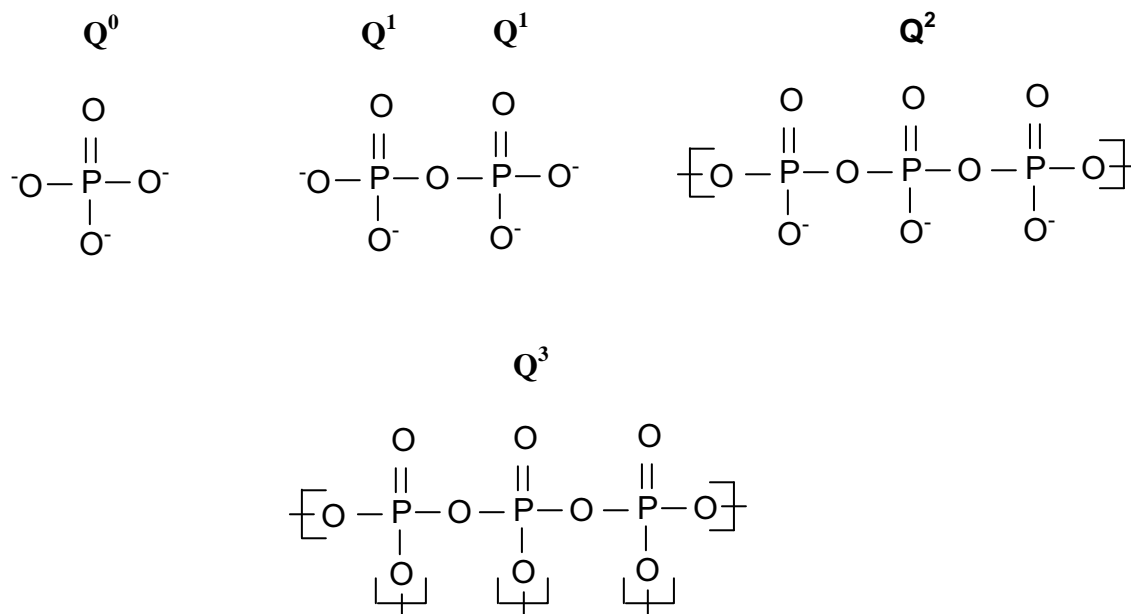


Figura 19. Representação estrutural dos tetraedros de fosfato.

Já o óxido de tungstênio é constituído de octaedros WO₆ distorcidos onde cada octaedro é ligado a outro formando uma rede cristalina tridimensional, conseqüentemente WO₆ não possui ligações terminais com oxigênio (W-O⁻ ou W=O) mas somente ligações W-O-W, a banda observada em 747 cm⁻¹ é atribuída as vibrações de estiramento simétrico dessas ligações⁶⁴.

Com a incorporação de WO₃ nas cadeias lineares de fosfato essas cadeias são quebradas por inserção dos octaedros WO₆ entre tetraedros PO₄ e ligações P-O-W são formadas. Conforme WO₃ vai sendo incorporado nessas cadeias lineares é observado um aumento da banda em 928 cm⁻¹ atribuída às ligações terminais de W-O_t essa banda é observada em compostos M_nWO₄ onde os tetraedros WO₄ formam ligações terminais com oxigênio (W-O⁻ e W=O).

Observa-se assim no espectro comparativo entre amostras de diferentes concentrações (**Figura 20**) que conforme aumentamos a concentração de WO₃ as bandas características das vibrações das ligações P-O-P (528cm-1) e ν_s P-

$\nu_{O_t(Q^1)}$ e $\nu_{as} P-O_t(Q^2)$ (1223cm^{-1}) vão diminuindo sua intensidade por quebra dessas ligações com inserção dos octaedros de WO_6 .

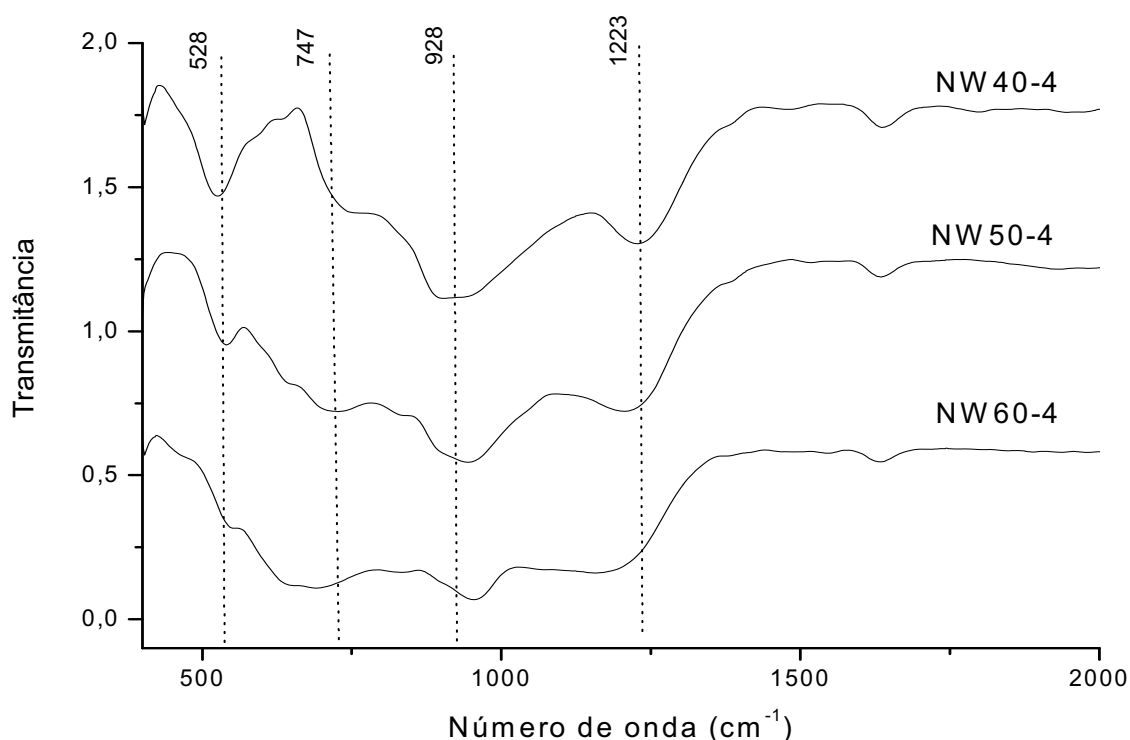


Figura 20. Espectro de transmissão na região do infravermelho de 400 a 2000 cm^{-1} comparativo entre as amostras de vidro NW40-4, NW50-4 e NW60-4.

4.2.4 Análise térmica.

Foram realizadas medidas de DSC com todas as amostras para acompanhar o comportamento da transição vítrea (T_g), com a variação da concentração de óxido tungstênio nas amostras vítreas. Como já era esperado segundo Araújo ⁶⁸, foi observado um aumento dos valores de transição vítrea com o aumento da concentração de WO_3 , este comportamento é devido ao fato dos octaedros WO_6 serem incorporados na rede de tetraedros PO_4 e promoverem a formação de ligações fortes P-O-W. Essa incorporação de WO_3 na rede de fosfato também aumenta a conectividade da rede vítrea ³¹. Na **Tabela 4** encontra-se os valores de T_g das curvas abaixo **Figura 21**.

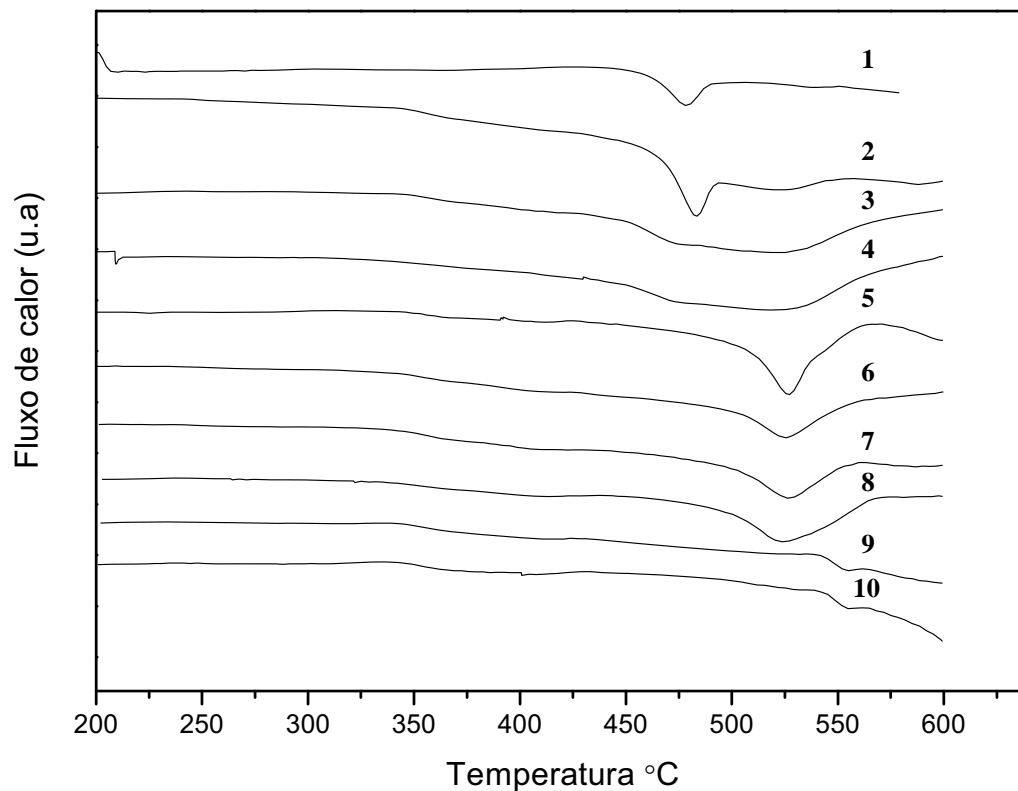


Figura 21. Curvas DSC das amostras: **1**(NW40-1), **2**(NW40-2), **3**(NW40-3), **4**(NW40-4), **5**(NW50-1), **6**(NW50-2), **7**(NW50-3), **8**(NW50-4), **9**(NW60-3), **10**(NW60-4)

Tabela 4. Valores das T_g das amostras NW40, NW50 e NW60.

Amostra	Valor da T_g (°C)
NW40-1 (1)	458
NW40-2 (2)	464
NW40-3 (3)	452
NW40-4 (4)	452
NW 50-1 (5)	509
NW 50-2 (6)	506
NW 50-3 (7)	505
NW 50-4 (8)	502
NW60-3 (9)	539
NW 60-4 (10)	542

4.3 Medidas eletroquímicas

4.3.1 Estudo da pasta de carbono.

Para conferir a pureza da pasta produzida e sua reprodutibilidade foram feitas, primeiramente, medidas voltamétricas da pasta de carbono sem o vidro. No início, foi utilizada pasta de grafite sintética da Sigma-Aldrich.

A **Figura 22** mostra um voltamograma cíclico obtido com essa pasta de grafite e o programa de perturbação de potencial. Iniciando a varredura de potenciais em +0,2 V, a partir de +1,5 V observa-se um grande aumento da corrente acompanhado da evolução de gás oxigênio. Na varredura inversa observa-se um pequeno pico de corrente catódica ($\approx 0,30$ V), seguido de um pico agudo de corrente anódica (na varredura catódica) ao redor de 0,25 V. Em seguida são observados dois picos de corrente catódica ao redor de -0,25 e -1,3 V; ao redor de -1 V há indícios de outro pico de corrente catódica. Invertendo a varredura em -1,5 V, observa-se um pequeno máximo de corrente anódica ao redor de -0,2 V, que poderia estar associado ao pico de corrente catódica observado em -0,25 V. Esses picos de corrente são reprodutíveis e não poderiam, em princípio, serem atribuídos à grafite, que deveria atuar como um simples condutor eletrônico nas medidas eletroquímicas. É possível que sejam devidos aos processos de oxidação e redução de impurezas presentes na grafite ou da própria grafite. Alguns desses picos eram deslocados para potenciais mais negativos se o intervalo de potenciais fosse alterado como mostrado nas **Figuras 23-24**.

Verifica-se que o pico de corrente anódica na varredura catódica e os picos de corrente catódica dependem do potencial de inversão da varredura no sentido anódico, ou seja, da oxidação e produção de oxigênio no eletrodo, **Figuras 25-27**.

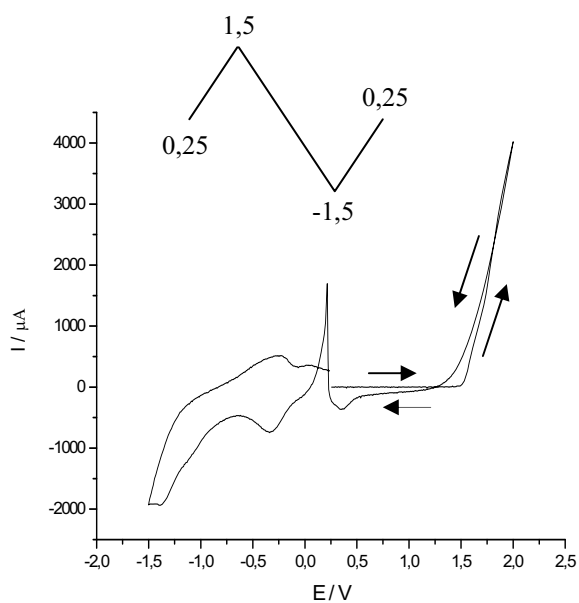


Figura 22. Voltamograma cíclico da pasta de carbono sem modificador em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 2$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.

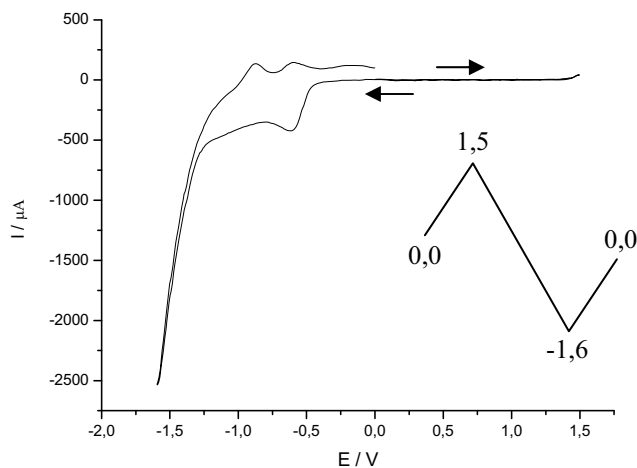


Figura 23. Voltamograma cíclico da pasta de carbono sem modificador em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 2$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.

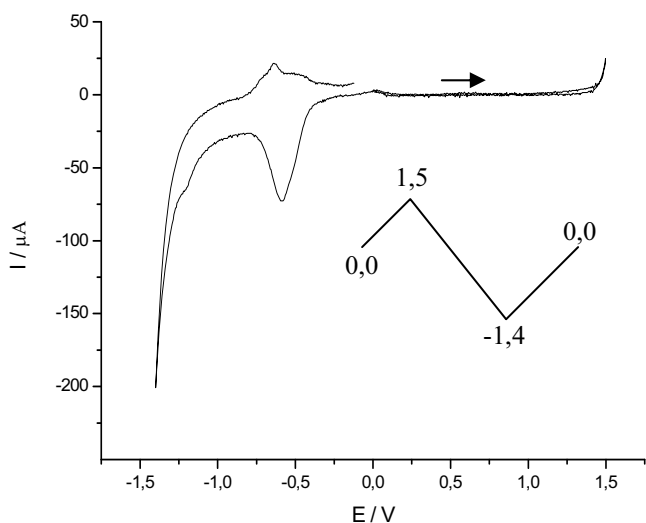


Figura 24. Voltamograma cíclico da pasta de carbono sem modificador em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.

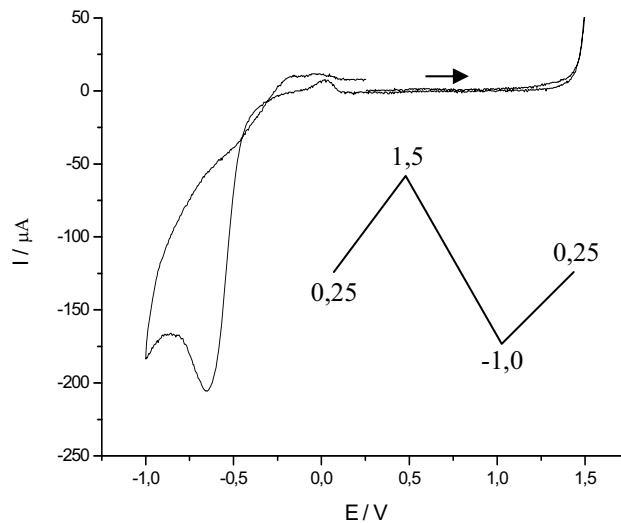


Figura 25. Voltamograma cíclico da pasta de carbono em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.

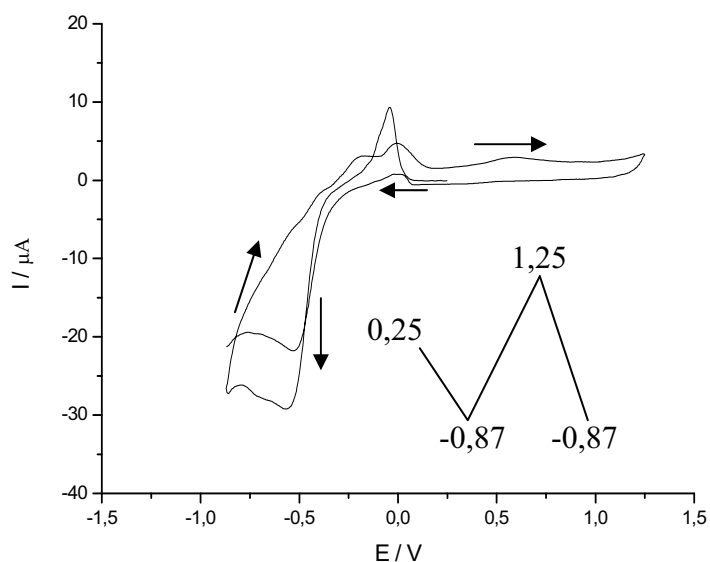


Figura 26. Voltamograma cíclico da pasta de carbono sem modificador em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.

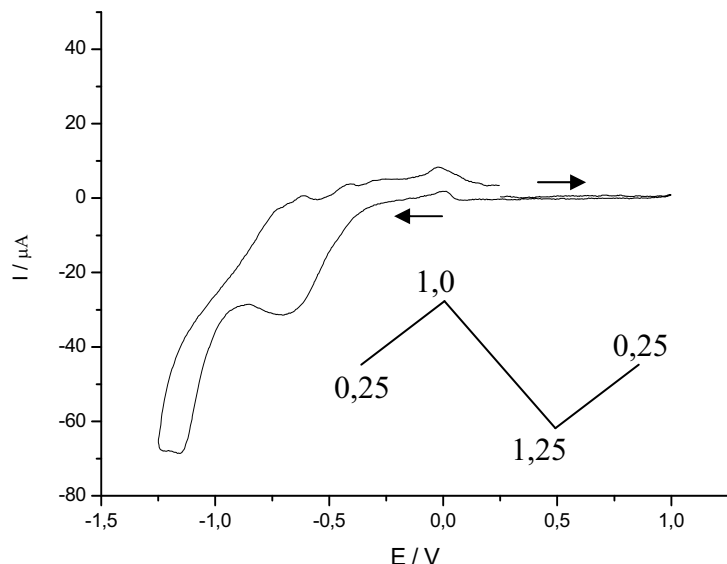


Figura 27. Voltamograma cíclico da pasta de carbono sem modificador em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.

Utilizando a pasta de carbono modificada com o vidro, embora houvesse modificações nos voltamogramas cíclicos, como diminuição do pico intenso em $0,25 \text{ V}$, toda a resposta do vidro foi mascarada pela resposta da grafite, conforme mostra a **Figura 28** para o vidro NW40-1.

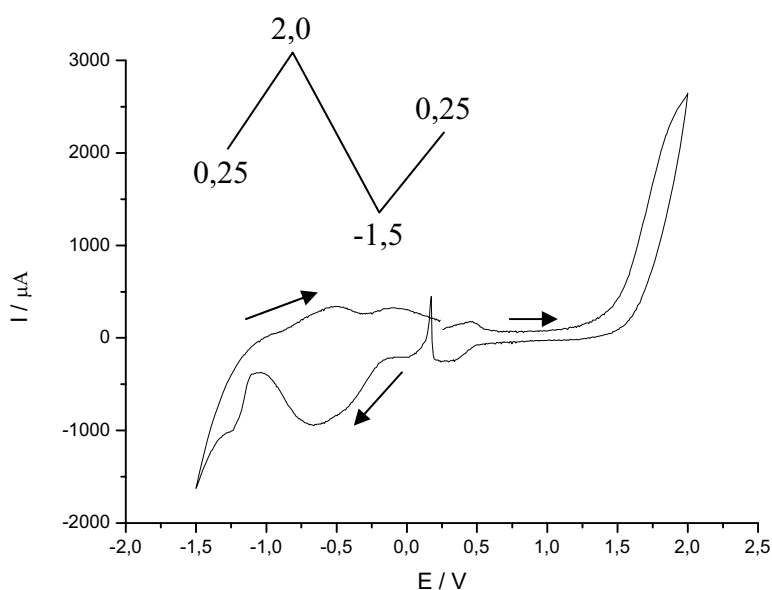


Figura 28. Voltamograma cíclico da pasta de carbono modificada com a amostra NW40-1 em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Imaginando que esses picos estivessem associados à contaminação por grupos orgânicos (fenólicos e outros) comuns em grafite, foi feito um tratamento térmico na grafite para eliminar esses possíveis grupos interferentes. O tratamento térmico foi realizado segundo metodologia descrita em literatura ⁶⁹. O primeiro tratamento térmico foi feito a 850 °C e os picos indesejados não foram eliminados. Por isso, novo tratamento térmico foi realizado, agora a 1000 °C, também sem sucesso conforme mostram as **Figuras 29-32**.

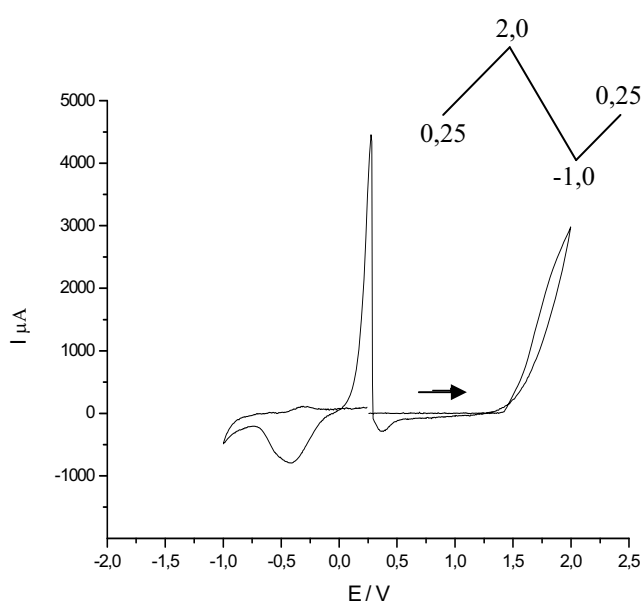


Figura 29. Voltamograma cíclico da pasta de grafite sem modificador com tratamento térmico a 850 °C em solução 0,2 mol L⁻¹, Na₂SO₄, pH = 3, $v = 20\text{mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.

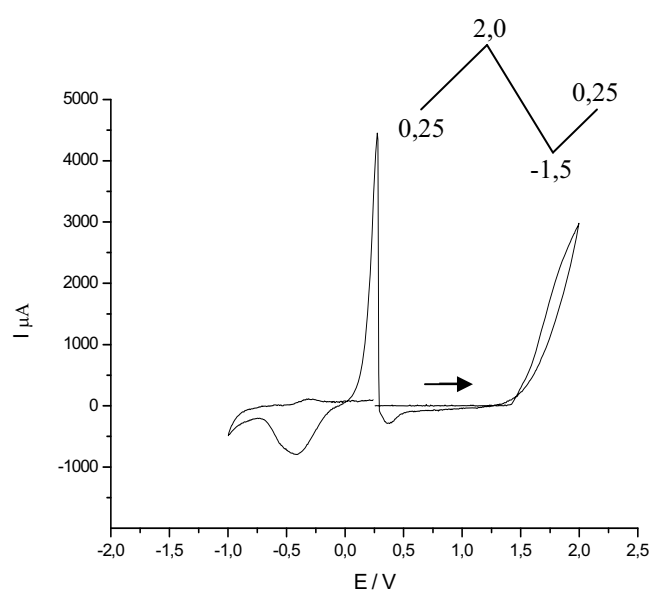


Figura 30. Voltamograma cíclico da pasta de grafite sem modificador com tratamento térmico a 1000 °C em solução 0,2 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH = 3, $v = 20\text{mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.

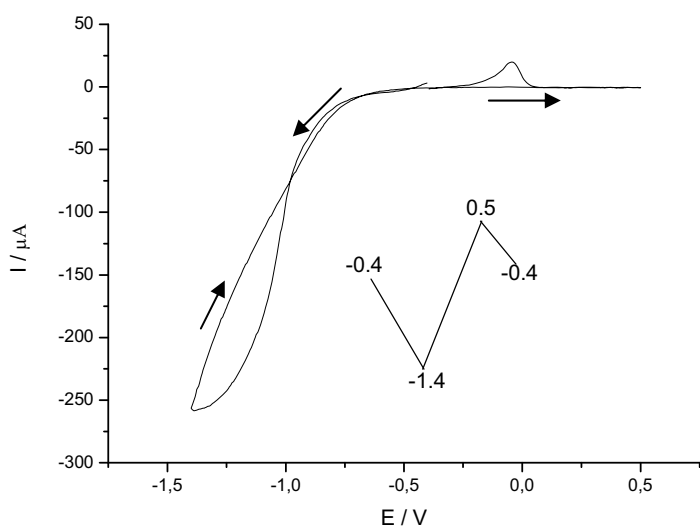


Figura 31. Voltamograma cíclico da pasta de grafite sem modificador com tratamento térmico a 1000 °C em solução 0,2 mol L⁻¹, Na₂SO₄, pH = 3, $v = 20\text{mV s}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.

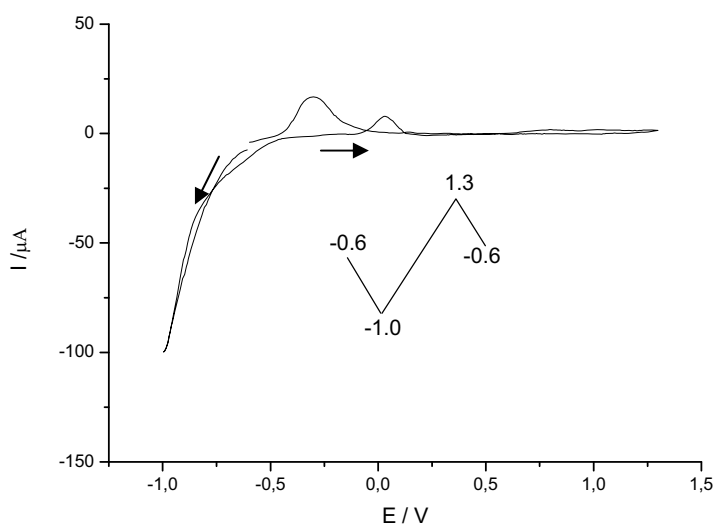


Figura 32. Voltamograma cíclico da pasta de grafite sem modificador com tratamento térmico a 1000 °C em solução 0,2 mol L⁻¹, Na₂SO₄, pH = 3, $v = 20\text{mVs}^{-1}$, e o correspondente programa de perturbação do potencial.

Sabe-se também que grupos orgânicos seriam degradados em alta temperatura e sob condições redutoras, pois não haveria formação de novos grupos orgânicos. Por isso, buscou-se também fazer uma análise de uma solução em que a grafite foi tratada para dissolver possíveis metais. Essa análise por espectroscopia de absorção atômica de plasma indutivamente acoplado (ICP) mostrou uma contaminação da grafite por metais. Alguns deles, como o ferro, estavam presentes em altas concentrações conforme mostrado na **Tabela 5**.

Assim, em substituição à grafite da Sigma-Aldrich que se apresentou contaminada com metais, passaram a ser usados tarugos de grafite com pureza de 99.9% da Alfa Aesar. Para evitar nova contaminação durante o processo de moagem desses tarugos foi realizado um estudo sobre o pó obtido.

Dois processos foram utilizados: trituração dos tarugos em almofariz de ágata e trituração em moinho de bolas. As **Figuras 33 e 34** mostram os voltamogramas cíclicos dessas amostras de grafite usadas na preparação do CPE. O melhor processo foi empregando a trituração manual dos tarugos em

almofariz e posterior peneiração em peneira de 200 mesh, onde nenhum pico de corrente foi observado no intervalo de potenciais entre -0,4 e +1,2 V, região em que eram observados vários picos de corrente. Ao contrário do pó moído no moinho de bolas que apresentou picos de corrente nessa região de potenciais devidos a algum tipo de contaminação de algum material utilizado anteriormente nesse moinho.

Tabela 5. Análise elementar de grafite por ICP.

Elementos	Grafite Sigma-Aldrich	Tarugos de grafite Alfa Aesar
Fe	0,22000%	0,0042%
Cu	0,00032%	—
Mn	0,00028%	0,00024%
Zn	0,00042%	0,00032%
Cr	0,00075%	0,00036%
Al	0,00170%	0,00140%

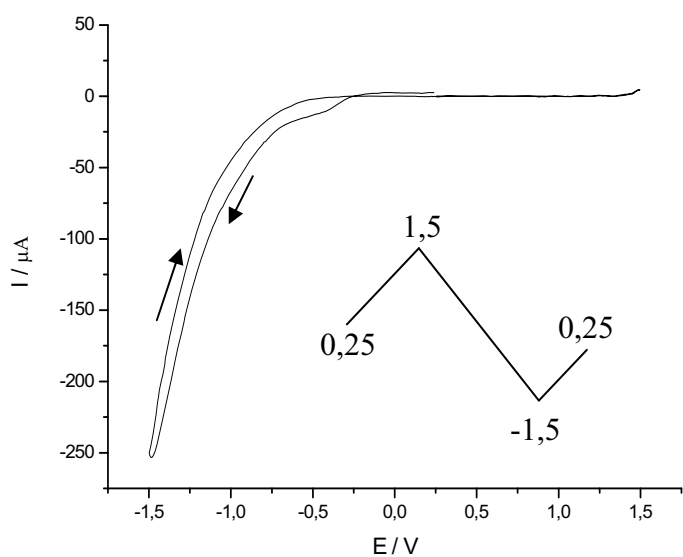


Figura 33. Voltamograma cíclico da CPE com o tarugo triturado em almofariz de ágata e peneirado, em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 , $\text{pH} = 3$, $v=20 \text{ mV s}^{-1}$.

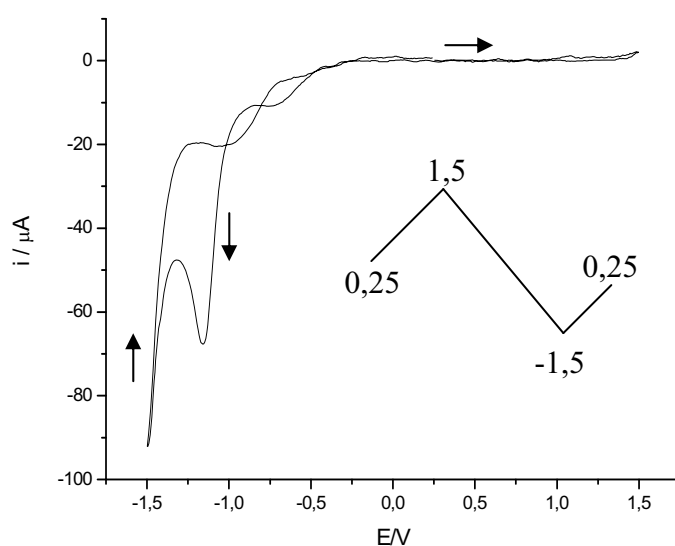


Figura 34. Voltamogramas cíclico do tarugo da grafite triturada em moinho de bolas e peneirado, em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_4 , $\text{pH} = 3$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A próxima etapa seria utilizar esses pós de grafite e fazer os CPEs-modificados com vidros. No entanto, decidiu-se fazer um estudo de pH do eletrólito e velocidade de varredura com óxidos de tungstênio para determinar as melhores condições de utilização da técnica.

4.3.2 Estudo com óxidos de tungstênio.

Ainda visando padronizar uma técnica eficiente para a elucidação dos processos de óxido-redução dos vidros tungstênio-fosfato foi realizado um estudo com óxidos padrões de tungstênio, obtidos por redução de trióxido de tungstênio (W^{6+}) sob atmosfera redutora⁷⁰.

Dessa forma foram obtidos padrões nos estados de oxidação W^{4+} e W^{5+} e feito um estudo de pH e velocidade de varredura no padrão W^{5+} . Verificou-se que a melhor definição dos picos ocorre em soluções com valores menores de pH. As **Figuras 35** e **36** mostram os voltamogramas cíclicos para a solução do eletrólito com pH 2 e 7. Observam-se dois picos mal definidos de corrente catódica na região entre -0,5 e -0,9 V, e um pequeno máximo de corrente ao redor de zero V em pH 2, enquanto que em solução com pH 7 não são observados picos de corrente.

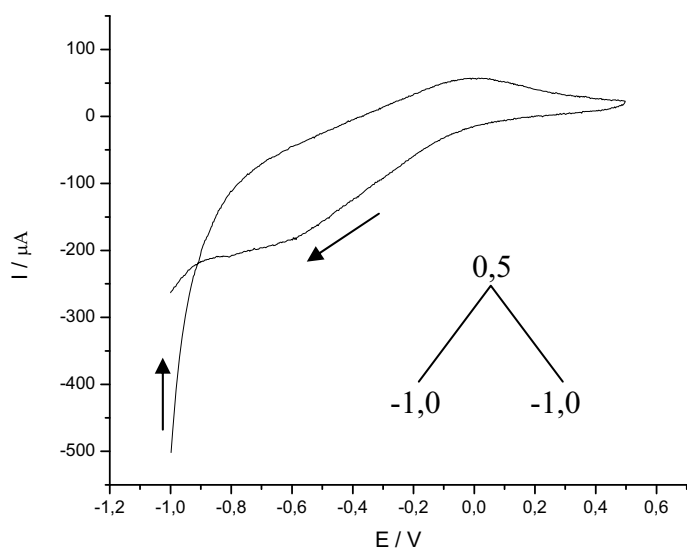


Figura 35. Voltamograma cíclico do óxido padrão W^{5+} em $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH = 2 e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

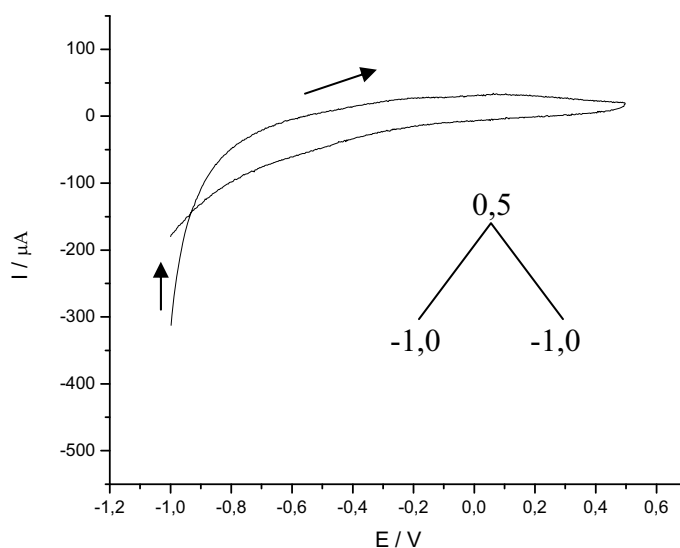


Figura 36. Voltamograma cíclico do óxido padrão W^{5+} em $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH = 7 e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

As **Figuras 37-39** mostram a influência da velocidade de varredura. Verifica-se que para o mesmo padrão as maiores velocidades de varredura oferecem melhor definição, chegando a uma boa resolução a 20 mVs^{-1} .

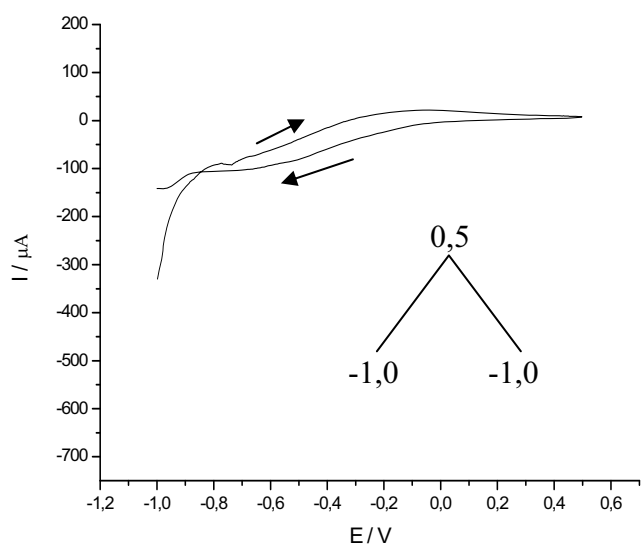


Figura 37. Voltamograma cíclico do óxido padrão W^{5+} em $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 2 e $v=5 \text{ mV s}^{-1}$.

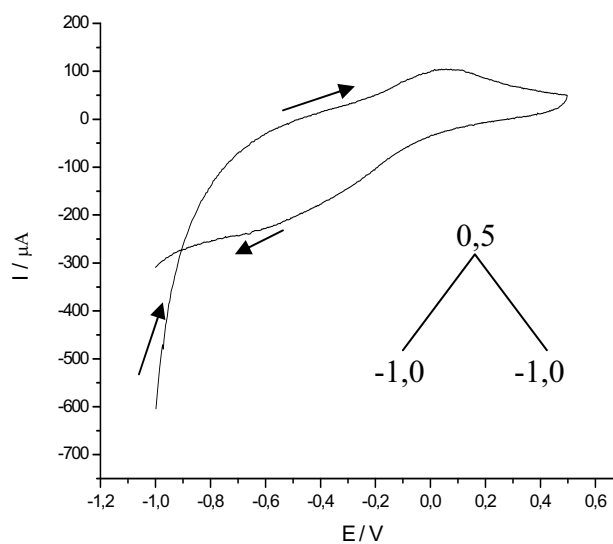


Figura 38. Voltamograma cíclico do óxido padrão W^{5+} em $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 2 e $v=20 \text{ mV s}^{-1}$.

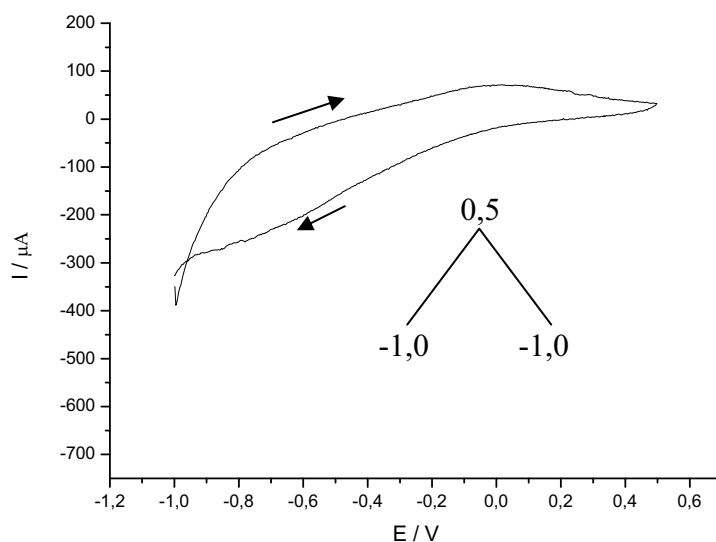


Figura 39. Voltamograma cíclico do óxido padrão W^{5+} em $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH = 2 e $v=50 \text{ mVs}^{-1}$.

4.3.3 Estudo das amostras vítreas

Após este estudo foram retomadas as análises das amostras vítreas. Nesse caso, o vidro triturado foi incorporado diretamente à superfície do eletrodo de trabalho por simples compressão desse eletrodo, contendo a pasta de grafite empacotada, sobre o vidro moído.

Os voltamogramas cíclicos da amostra NW40-4, vidro com espécies em maior concentração nos estados mais reduzidos do tungstênio, apresentou um pico definido por volta de $-1,2\text{ V}$ (**Figuras 40 e 41**). Se for fixado e aplicado o potencial do máximo de corrente de oxidação em $1,7\text{V}$, durante a varredura, observa-se uma melhor definição dos picos e dois processos de redução podem ser vistos com clareza (**Figura 42**).

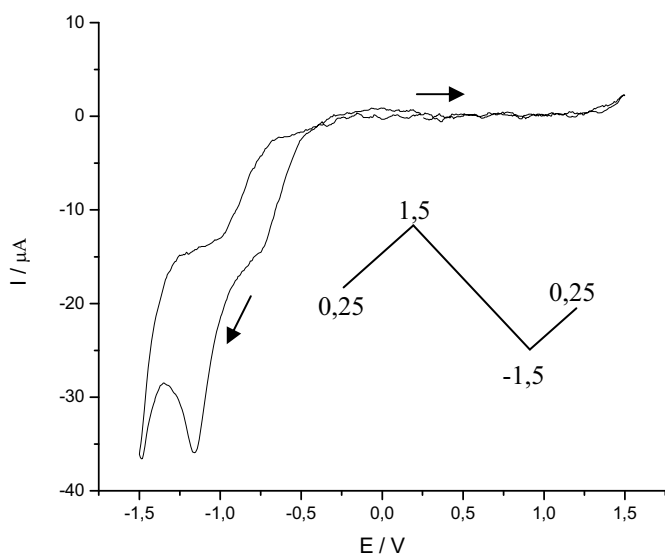


Figura 40. Voltamograma da pasta de grafite modificada com amostra NW40-4 e o correspondente programa de perturbação do potencial.

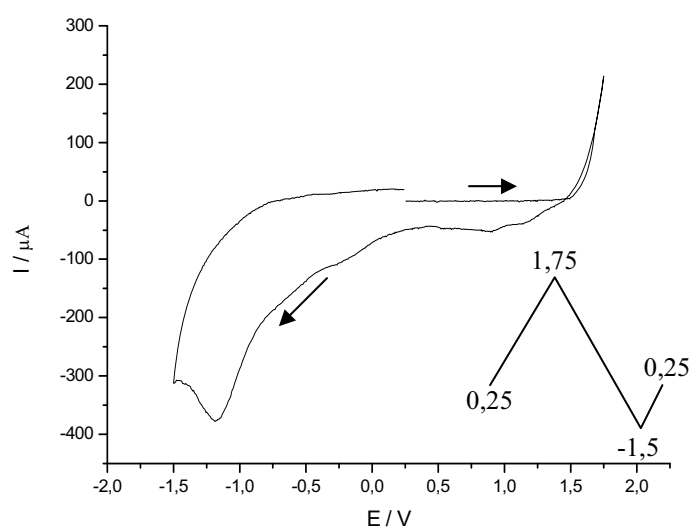


Figura 41. Voltamograma da pasta de grafite modificada com amostra NW40-4 e o correspondente programa de perturbação do potencial.

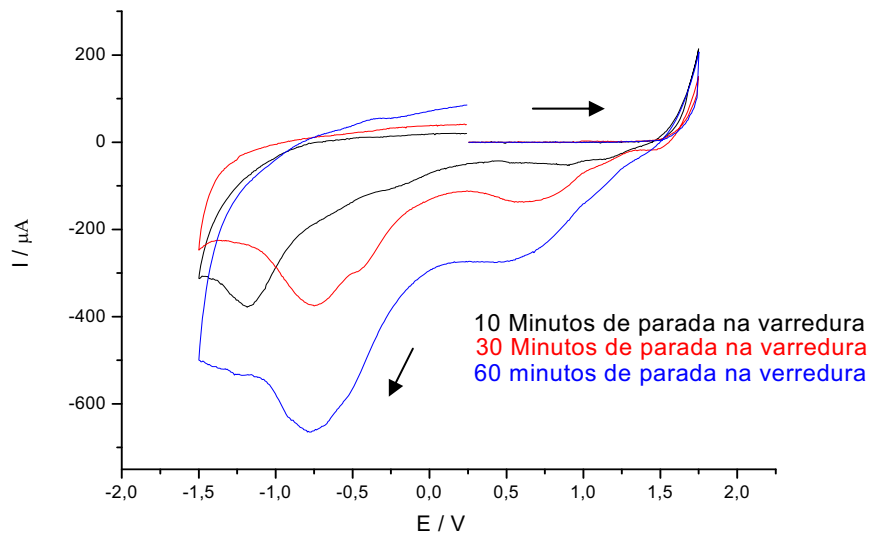


Figura 42. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-4, mantendo o potencial constante pela interrupção da varredura de potencial em +1.7.

A amostra vítrea NW40-1, com o tungstênio nos seus estados mais oxidados, apresenta dois picos de corrente catódica definidos por volta de -0,6 e -1.0 V (**Figura 43**).

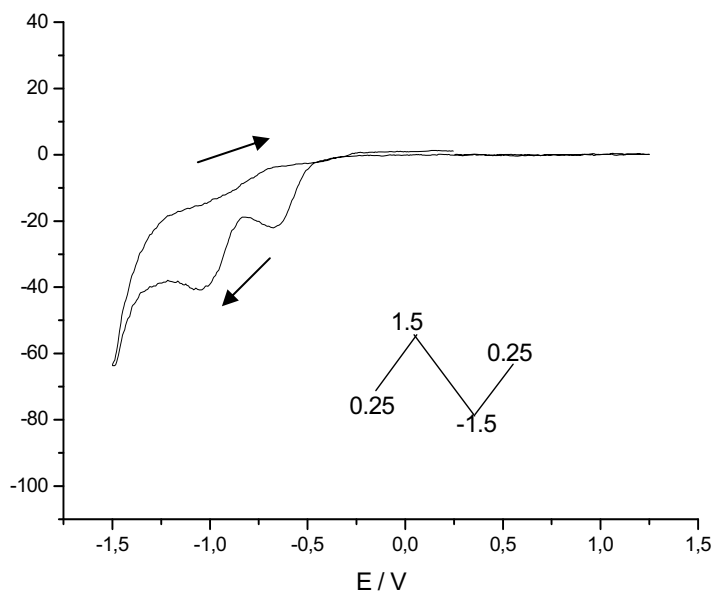


Figura 43. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-1, em Na_2SO_4 , pH 2 e $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ e o correspondente programa de perturbação do potencial.

4.3.4 Estudo com célula acoplada a um estereomicroscópio

Testes preliminares foram realizados com microeletrodos. A pasta de carbono com vidro foi preparada na proporção de 1:1 e empacotada em microeletrodos (capilares) de vidro borossilicato. A velocidade de varredura dos experimentos foi de 50 mV s^{-1} .

A grande vantagem da utilização desses microeletrodos foi que, por serem de vidro transparente, pode-se observar claramente durante a varredura, a mudança de coloração do vidro na pasta, que vai de amarelo claro para azul escuro quando se varre o potencial até $-1,0 \text{ V}$. Assim, ensaios foram realizados para fotografar a superfície do eletrodo durante as varreduras.

Nesse caso, foi utilizada uma célula de teflon adaptada a um estereomicroscópio (**Figura 44**). O pó do material de estudo foi adicionado na superfície do eletrodo de pasta de carbono. Esse eletrodo de trabalho foi então centralizado na célula de teflon e coberto pelo eletrólito suporte.



Figura 44. Imagens da célula eletroquímica de teflon acoplada a um estereomicroscópio ligada ao equipamento galvanostato / potenciostato da QUIMIS.

Para um estudo comparativo, primeiro foi realizado o estudo eletroquímico do óxido de tungstênio, como sendo um padrão para as demais amostras vítreas investigadas a seguir. As **Figuras 45 e 47** mostram os voltamogramas obtidos com os programas de perturbação de potenciais de $0.0\text{ V} \rightarrow -1.0\text{ V} \rightarrow +1.0\text{ V} \rightarrow 0.0\text{ V}$ e $1.0\text{ V} \rightarrow -1.0\text{ V} \rightarrow 1.0\text{ V}$ respectivamente e as regiões da varredura que foram fotografadas sendo indicadas por números.

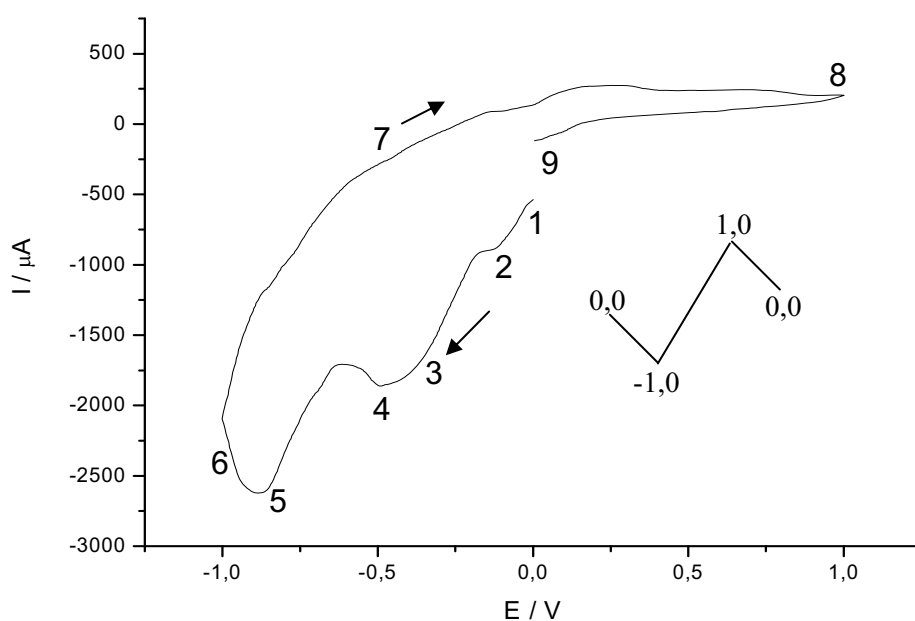


Figura 45. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com o WO_3 , em Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2$ e $v = 5\text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial que foram fotografadas.

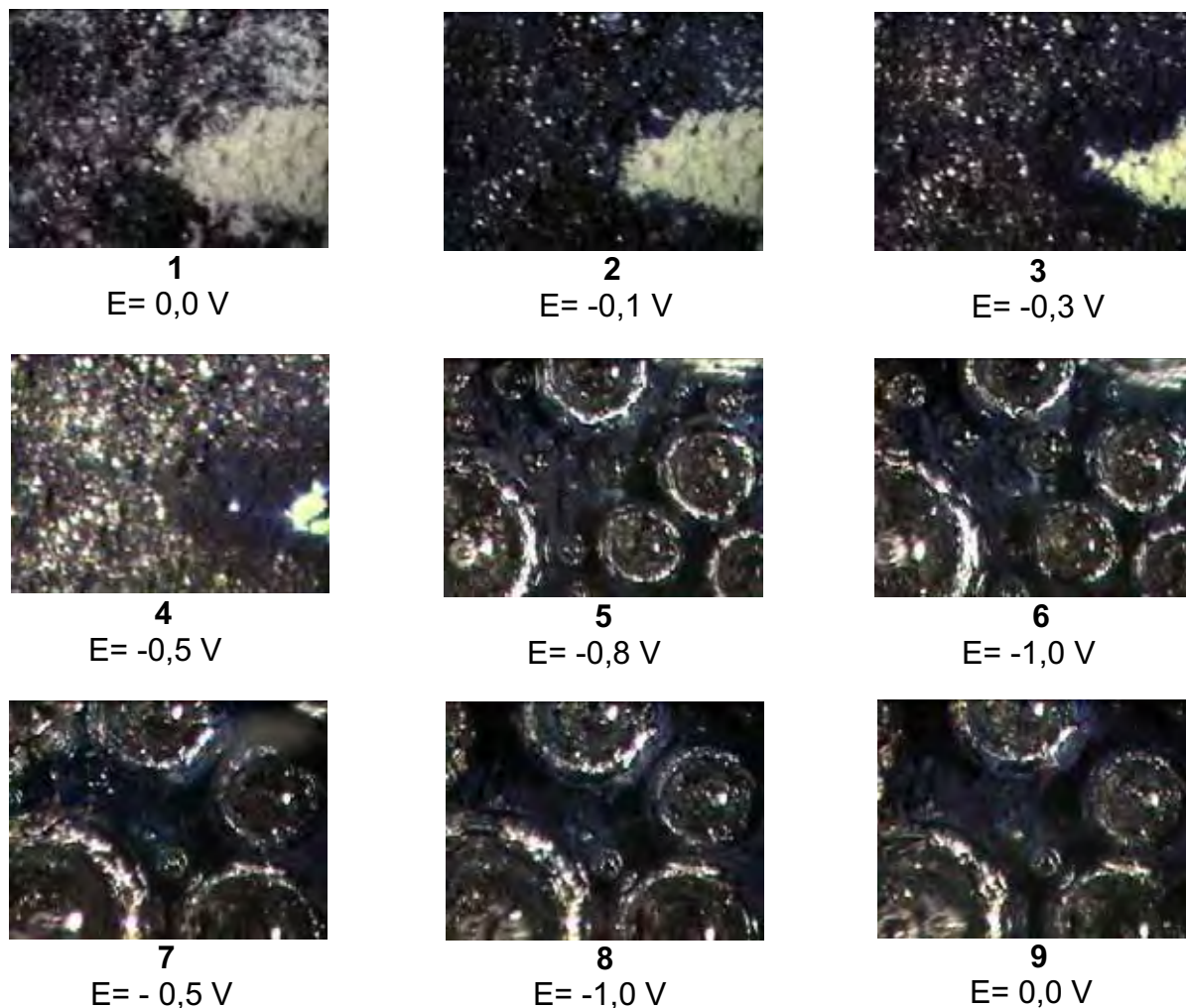


Figura 46. Imagens gravadas pelo estereomicroscópio da superfície do eletrodo de trabalho modificado com WO_3 , na varredura de $0,0 \text{ V} \rightarrow -1,0 \text{ V} \rightarrow 1,0 \text{ V} \rightarrow 0,0 \text{ V}$.

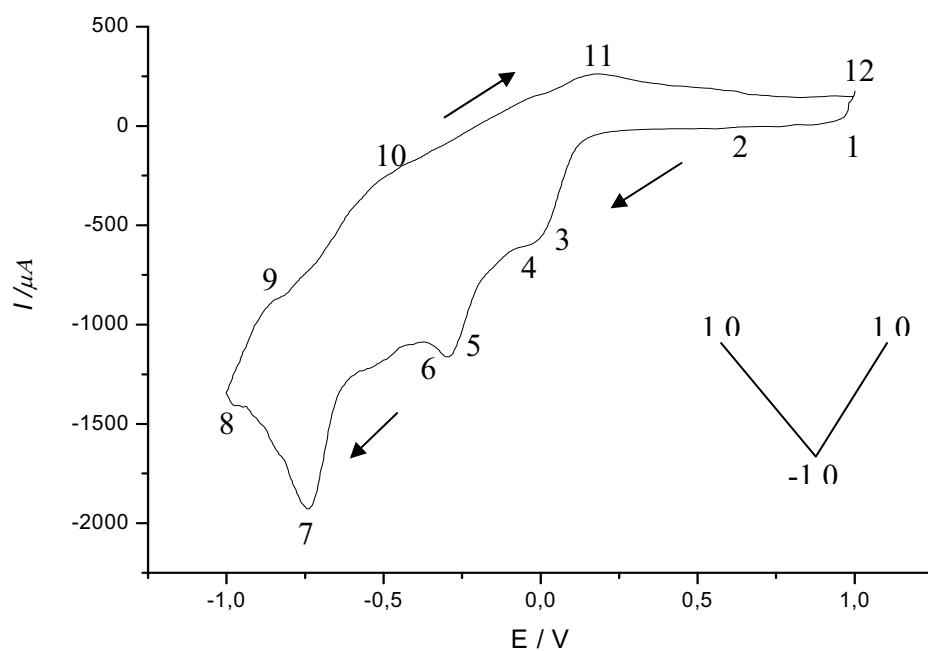


Figura 47. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada WO_3 , em Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, com perturbação de potenciais $1,0 \text{ V} \rightarrow -1,0 \text{ V} \rightarrow 1,0 \text{ V}$ indicando as regiões de potencial que foram fotografadas.

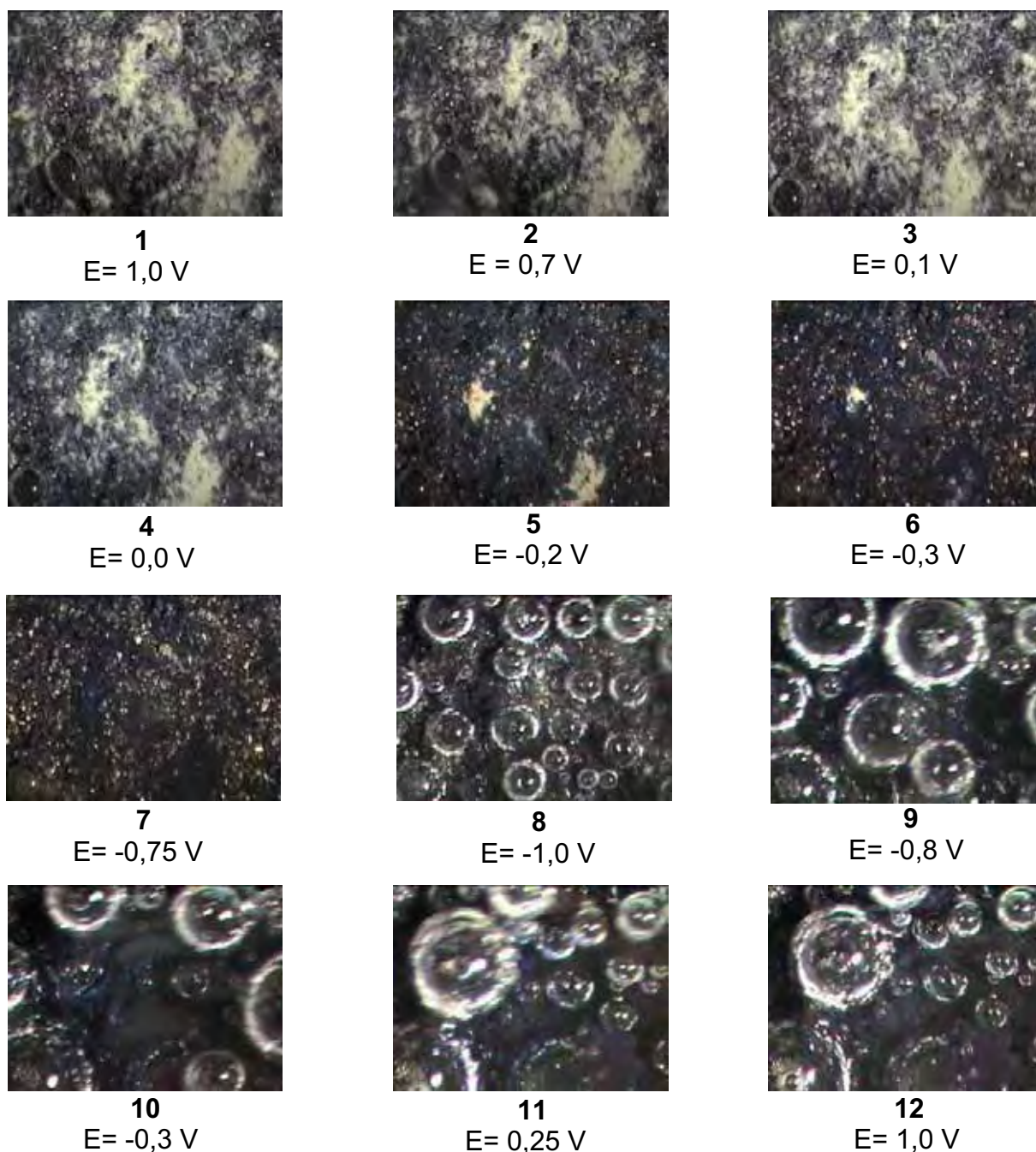


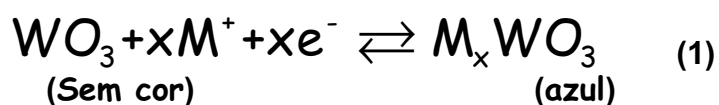
Figura 48. Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com WO_3 gravadas pelo estereomicroscópio, na varredura de $1,0\text{V} \rightarrow -1,0\text{V} \rightarrow 1,0\text{V}$.

Na **Figura 47** observa-se que o aumento da corrente negativa ocorre por volta de $0,2\text{ V}$ e em ambos os voltamogramas (**Figura 45 e 47**) observa-se a presença de três picos de corrente catódica ao redor de $0,0\text{ V}$, $-0,25\text{ V}$ e $-0,75\text{ V}$, indicando pelo menos três processos distintos de redução nessa amostra. Além disso, há um pequeno pico de corrente catódica ao redor de $-0,5\text{ V}$.

Invertendo-se o sentido da varredura de potencial observam-se três picos discretos de corrente anódica por volta de -0,8 V, -0,3 V e ao redor de 0,25 V, que poderiam estar associados aos picos de corrente catódica observados nos potenciais zero V, -0,25 V e -0,75 V e inclusive -0,5 V.

As **Figuras 46 e 48** mostram as fotografias da superfície do eletrodo de trabalho obtidas durante a varredura de potencial. Observa-se o processo de redução da amostra com a mudança de cor do óxido de tungstênio, que passa de amarelo para azul escuro. O início dessa mudança ocorre em potenciais por volta de -0,1 e -0,2 V. Em potenciais por volta de -0,7 V, na varredura catódica, observa-se o início da formação de bolhas na superfície do eletrodo, referente à liberação de gás hidrogênio. Devido essas bolhas formadas com conseqüente deformação da superfície do eletrodo não foi possível observar o retorno da coloração inicial, o que deveria acontecer visto que picos de corrente anódica (de oxidação) foram observados nos voltamogramas, durante a varredura inversa.

Esse fenômeno de mudança de coloração observado durante a varredura de potenciais está associado ao fenômeno electrocromico que o WO_3 apresenta. As reações electrocromicas do WO_3 têm sido descritas por vários modelos, mas o mais amplamente aceito é o modelo da dupla injeção, o qual assume que o processo de coloração é devido à inserção de íons monovalentes na matriz de acordo com a seguinte reação **(1)** :



Onde M^+ é um íon monovalente.

A **Figura 49** ilustra a inserção desses íons monovalentes nos interstícios da estrutura do óxido.

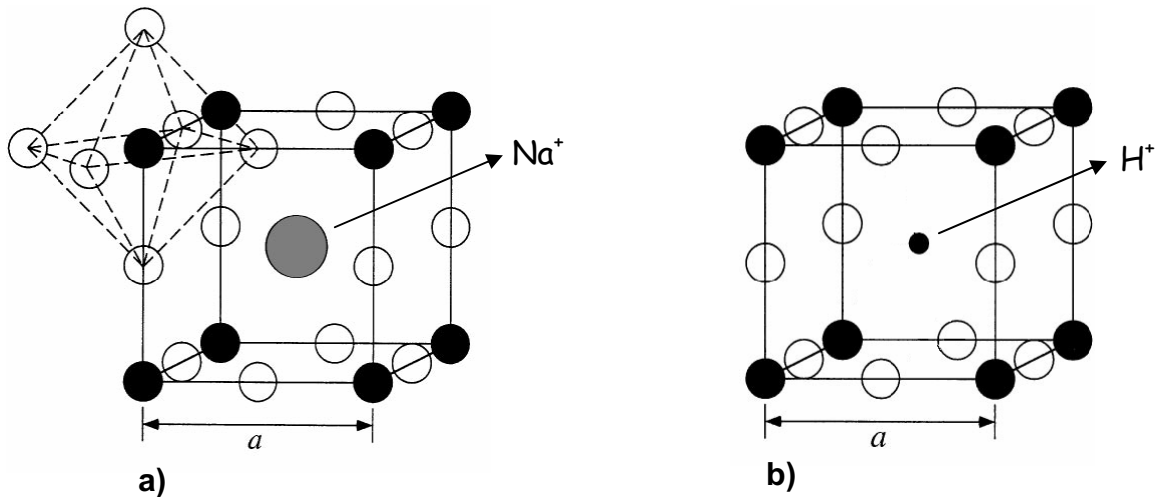
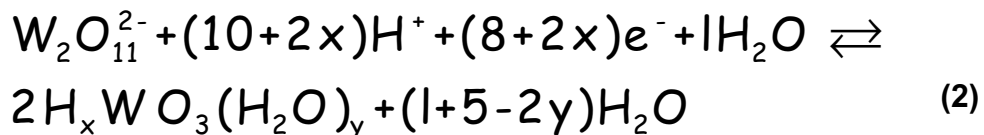


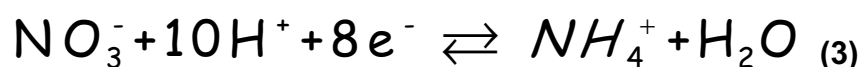
Figura 49. Ilustração da inserção de íons monovalentes M^+ à estrutura octaédrica do WO_3 a) inserção de Na^+ b) inserção de H^+ .

A produção de filmes azuis de óxido de tungstênio a partir do procedimento de deposição implica que a intercalação de próton ocorre durante a deposição. Consequentemente é necessário que alguns processos ocorram: a) formação do filme, b) processo de intercalação de prótons e c) incorporação de moléculas de água durante a deposição de filmes. A equação proposta (2) descreve todo o processo⁷¹.



De acordo com esse mecanismo prótons e moléculas de água são importantes para a redução e conseqüente formação de filmes escuros.

Sabe-se que durante a eletrólise o hidrogênio é co-depositado favorecendo assim o processo de redução do óxido. Para evitar essa co-deposição do hidrogênio pode ser introduzida outra espécie que é reduzida a potenciais menos negativos que o íon hidrogênio, podendo ser usados nitratos que reagem segundo a equação (3)⁷².



Retirando espécies H^+ do meio será diminuído o processo de intercalação de prótons referente ao processo de redução do óxido e será possível analisar os efeitos e comprovar o modelo proposto. Esse foi o objetivo do trabalho feito e descrito a seguir.

A **Figura 50** permite analisar os efeitos da adição de $NaNO_3$ ao eletrólito suporte. A comparação das figuras **Figura 50 a** e **50 b** mostra a diminuição e o desaparecimento de picos de corrente catódica. Isso pode ser explicado pela diminuição dos íons H^+ na presença de $NaNO_3$ no eletrólito de suporte, que segundo o modelo de dupla injeção participam efetivamente da redução do óxido. Essa mesma diminuição na corrente catódica por adição de $NaNO_3$ é observada nas amostras de vidros (**Figura 51**).

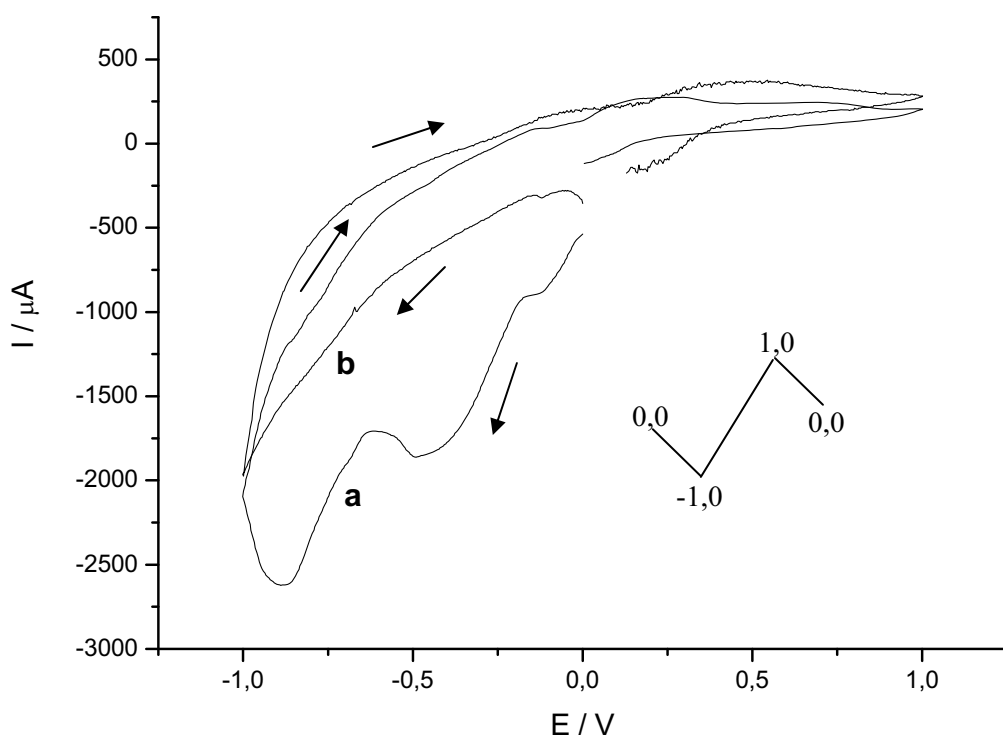


Figura 50. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com WO_3 , em **a)** Na_2SO_4 , $pH = 2$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e **b)** $Na_2SO_4 / NaNO_3$ $pH = 2$ e $v = 5 \text{ mV}$, com perturbação de potenciais $1.0V \rightarrow -1.0V \rightarrow 1,0V$.

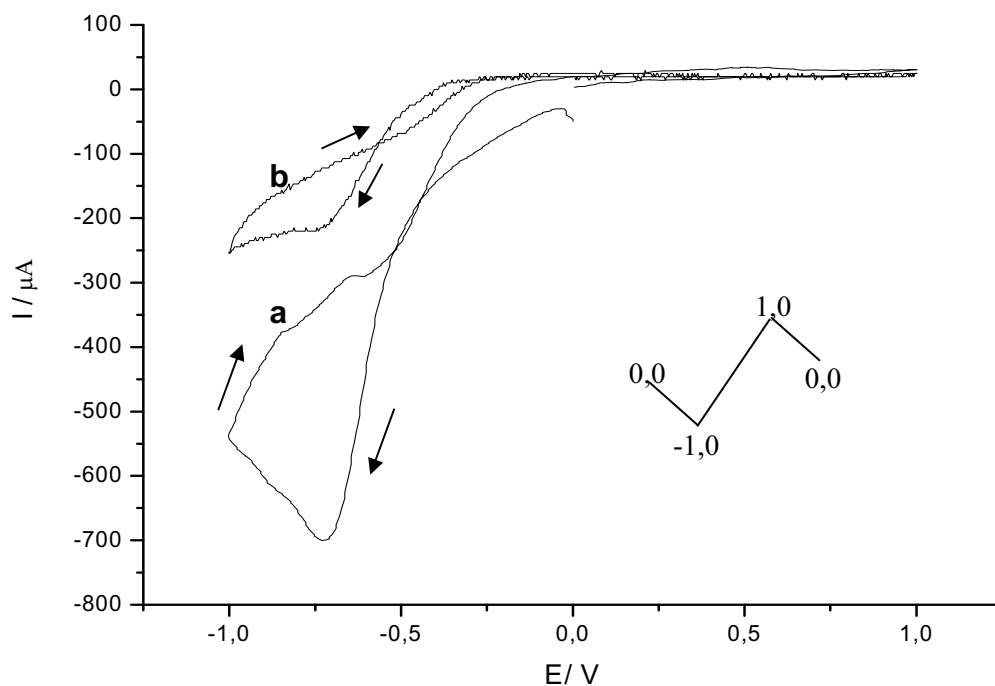


Figura 51. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com a amostra NW 40-1, em **a)** Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e **b)** $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NaNO}_3$ $\text{pH} = 2$ e $v = 5 \text{ mV}$, com perturbação de potenciais $1.0 \text{ V} \rightarrow -1.0 \text{ V} \rightarrow 1.0 \text{ V}$.

Como a presença de água também contribui para a redução dos filmes, foram realizados ensaios em solvente não aquoso com NaClO_4 em acetonitrila. A **Figura 52** mostra o voltamograma obtido desse ensaio e pode-se observar a presença de um discreto pico de redução por volta de $-1,0 \text{ V}$, atribuído à redução direta das espécies sem participação do solvente.

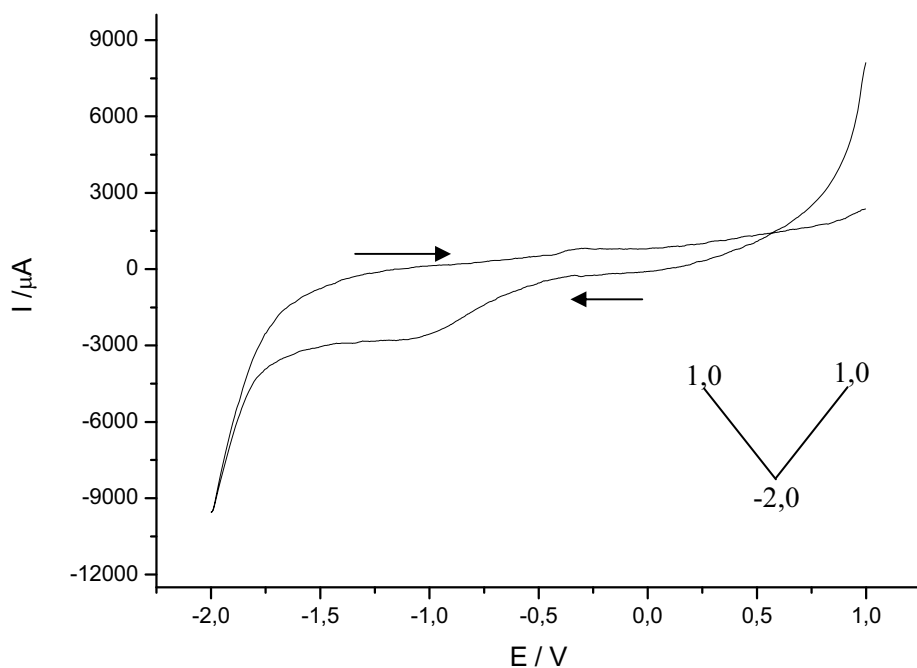
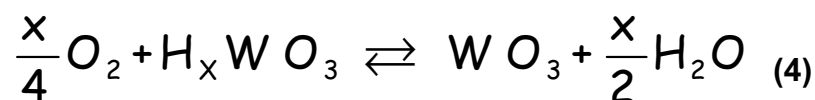


Figura 52. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com WO_3 , em acetonitrila/ NaClO_4 , $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, com perturbação de potenciais $1,0 \text{ V} \rightarrow -2,0 \text{ V} \rightarrow 1,0 \text{ V}$.

Acompanhando a eficiência electrocrômica em solução aerada e desaerada foi visto que a presença de oxigênio no eletrólito é importante em ambos os processos de coloração e descoloração. Isso se explica porque o oxigênio dissolvido oxida o H_xWO_3 formado, de acordo com a seguinte reação (4):



Assim quando se aplica um potencial que ocorre oxidação ocorre o processo de clareamento resultando, conseqüentemente, em um fluxo de cargas e a reação com o oxigênio dissolvido no eletrólito ⁷¹.

A **Figura 53** apresenta os voltamogramas obtidos em célula electroquímica convencional em um estudo comparativo nos diferentes eletrólitos, Na_2SO_4 , $Na_2SO_4/NaNO_3$, Na_2SO_4 com solução desoxigenada.

O que se observa claramente é uma diminuição na corrente catódica, o que permite dizer que a adição de $NaNO_3$ e a desoxigenação do eletrólito suportam diminuir o processo de redução. Isso porque os íons nitratos diminuem o hidrogênio co-depositado e a desoxigenação dificulta a reação de equilíbrio entre os compostos sem cor e coloridos, o que é coerente com o modelo proposto na equação (2).

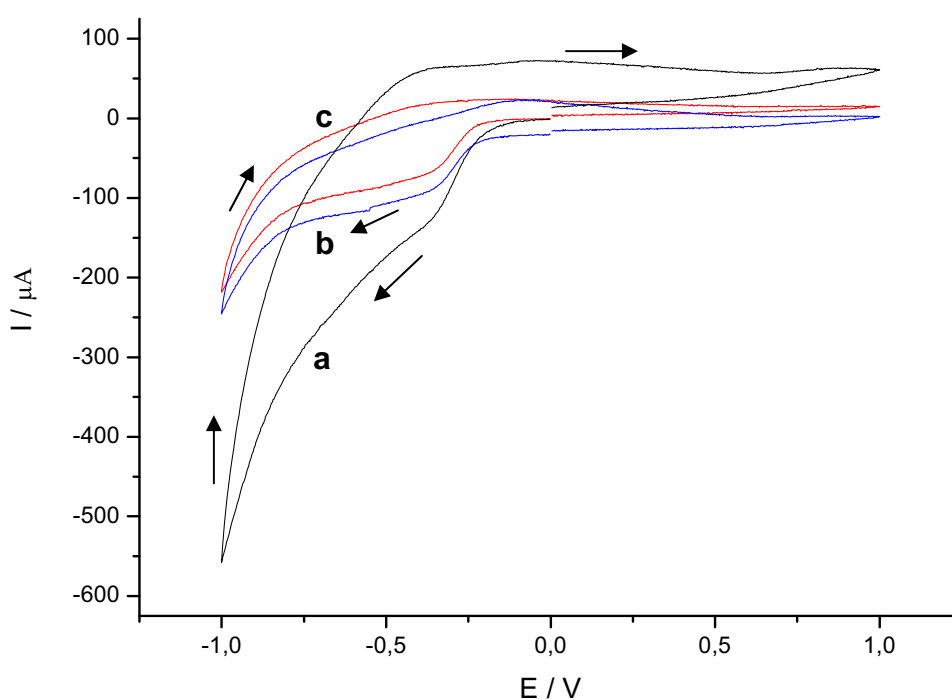


Figura 53. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com WO_3 , em a) Na_2SO_4 b) Na_2SO_4 desoxigenada c) $Na_2SO_4/NaNO_3$, pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, com perturbação de potenciais zero V \rightarrow -1,0V \rightarrow 1,0V \rightarrow zeroV.

A partir dessas verificações as amostras vítreas foram estudas com igual metodologia de incorporação do pó de vidro na superfície do eletrodo de trabalho de pasta de carbono.

A **Figura 54** mostra o voltamograma obtido da amostra NW40-1 e os números indicam as regiões da varredura onde a amostra foi fotografada.

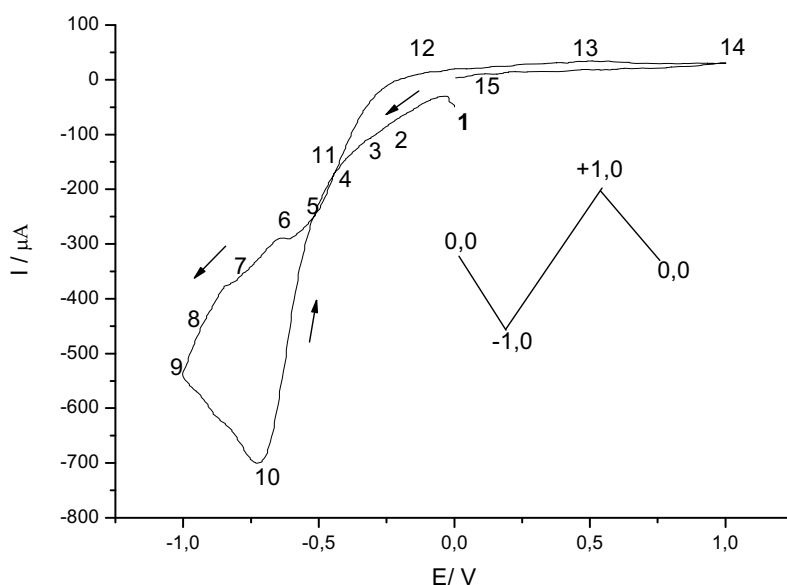
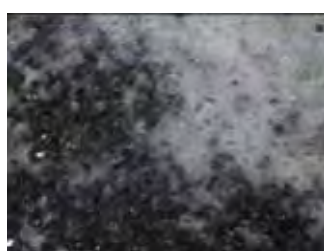


Figura 54. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-1, em Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.



1
 $E = 0,0 \text{ V}$



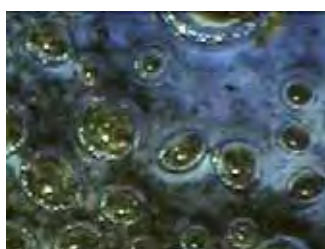
2
 $E = -0,23 \text{ V}$



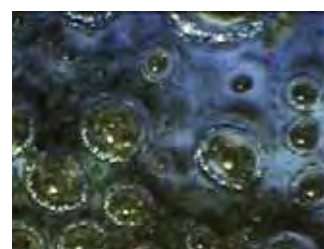
3
 $E = -0,25 \text{ V}$



4
 $E = -0,44 \text{ V}$



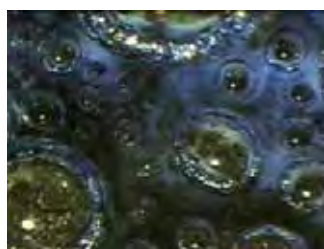
5
 $E = -0,53 \text{ V}$



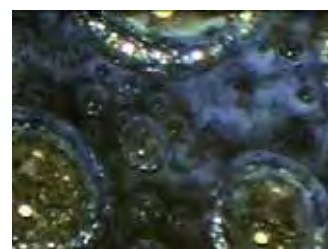
6
 $E = -0,64 \text{ V}$



7
E = -0,80 V



8
E = -0,95 V



9
E = -1,0 V

Figura 55. Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW40-1 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 → -1,0 V.



10
E = -0,72 V



11
E = -0,46 V



12
E = -0,15 V



13
E = 0,45 V



14
E = 0,0 V



15
E = 0,1 V

Figura 56. Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW40-1 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de -0,72 V → +0,1V

As imagens obtidas demonstram que o vidro NW40-1 amarelo claro, inicialmente em seu estado mais oxidado, é reduzido e adquire a coloração azul semelhante aos vidros NW40-4 (vide **Tabela 2**).

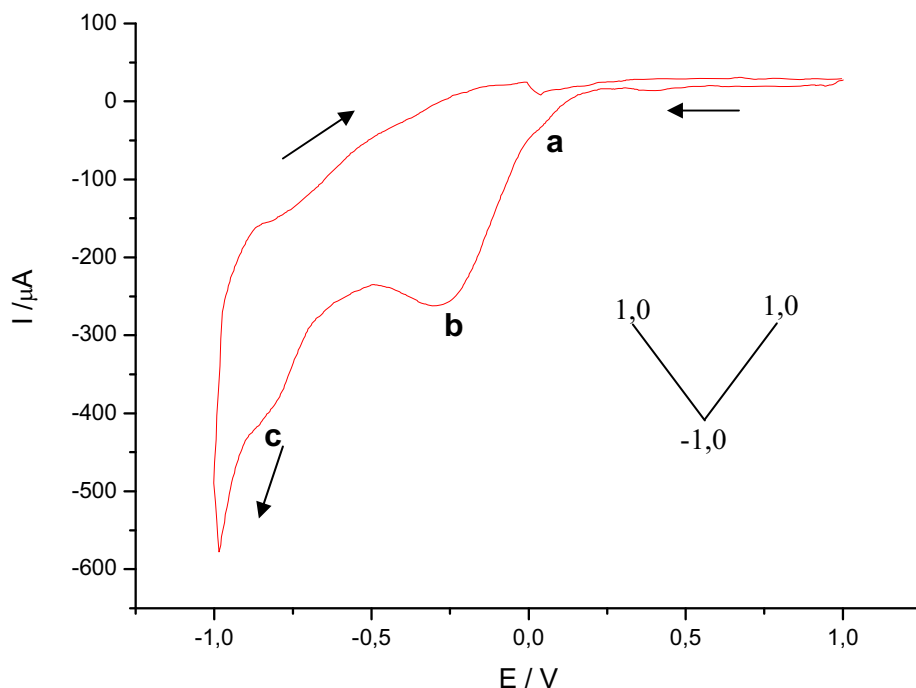


Figura 57. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-1, em Na_2SO_4 , pH 2 e $v=5 \text{ mV s}^{-1}$, com perturbação de potenciais $1,0\text{V} \rightarrow -1,0\text{V} \rightarrow 1,0\text{V}$.

No voltamograma da **Figura 57**, com um outro programa de perturbação de potenciais, três eventos de redução são observados assim como no óxido de tungstênio (**Figura 47**). O primeiro evento ocorre por volta de 0,1V, o segundo evento ocorre em -0,25 onde se observa uma corrente de redução que coincide que coincide com o início da mudança de coloração do vidro na superfície da pasta de carbono demonstrado na imagem 3 da **Figura 55**.

A evolução de gás hidrogênio começa a ser observada na superfície da pasta com a formação de bolhas por volta de -0,4 (imagem 4 da **Figura 55**).

O terceiro pico de redução ocorre em -0,75 V onde a pasta adquire uma coloração azul muito intensa observada nas imagens 6 e 7 da **Figura 55**.

O processo de mudança de coloração mostra-se reversível, pois quando se varre no sentido de potenciais positivos observa-se novamente a coloração inicial devido a oxidação do vidro, como mostrado nas imagens da **Figura 56**. O processo eletroquímico não é reversível no sentido de um processo nerstniano, porém o estado de oxidação mais alto é recuperado.

Os mesmos eventos de redução e mudança de coloração são observados nas demais amostras de mesma concentração de WO_3 , NW40-2, NW40-3, NW40-4, (**Figuras 58, 60 e 62** respectivamente). No entanto quando

se compara os voltamogramas dessas amostras é observado que gradativamente ocorre uma maior corrente catódica. Na amostra NW40-1 a máxima corrente catódica é de $-700 \mu\text{A}$ e na amostra NW40-4 é de $-1150 \mu\text{A}$. Assim pode-se dizer que ocorre uma redução maior para as amostras mais reduzidas de vidro. Isso pode acontecer porque a varredura é iniciada em potencial positivo (a amostra está se oxidando) e quanto mais espécies reduzidas há no início, mais serão oxidadas no potencial aplicado inicialmente e maior será a redução na varredura catódica. Propõem-se então que, durante a varredura catódica as espécies que serão mais facilmente reduzidas a estados de oxidação menores, como W^{3+} chegando a estados de oxidação ainda menores como W^{2+} , são as espécies mais reduzidas de tungstênio W^{4+} e W^{5+} ou que a presença dessas espécies reduzidas (W^{5+} e W^{4+}), geradas por defeitos na estrutura do vidro, tornem o meio mais condutor. Como nas amostras produzidas a temperaturas maiores como NW40-4, obtida a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ (vide **Tabela 1**), a concentração dessas espécies reduzidas é maior, são essas amostras que sofreram uma redução mais intensa. Assim a redução observada por volta de $0,1\text{V}$ estaria possivelmente associada à redução das espécies $\text{W}^{5+} \leftarrow \text{W}^{6+}$, o segundo pico em $-0,25\text{V}$ estaria associado à redução das espécies $\text{W}^{4+} \leftarrow \text{W}^{5+}$, e o terceiro processo de redução estaria associado por exemplo, à formação de espécies mais reduzidas como W^{3+} e W^{2+} .

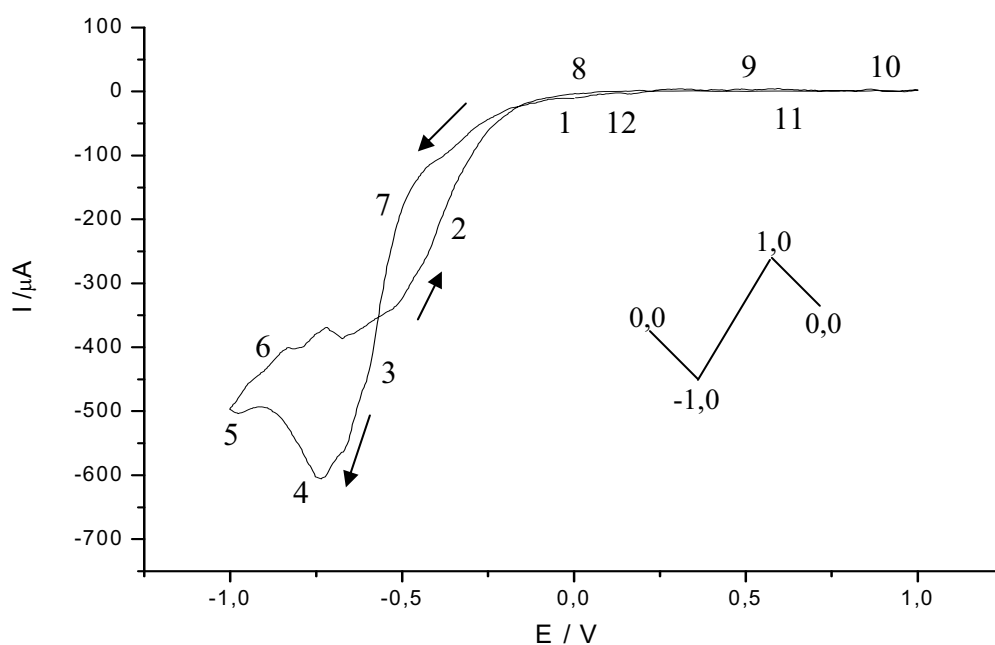


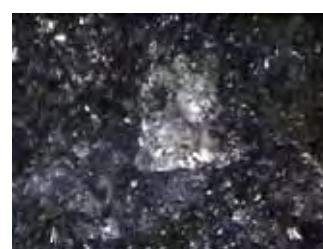
Figura 58. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-2, em Na_2SO_4 , pH 2 e $v=5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.



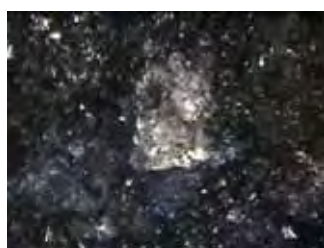
1
 $E = 0,0 \text{ V}$



2
 $E = -0,3 \text{ V}$



3
 $E = -0,5 \text{ V}$



4
 $E = -0,7 \text{ V}$



5
 $E = -1,0 \text{ V}$



6
 $E = -0,7 \text{ V}$



7
 $E = -0,5 \text{ V}$



8
 $E = 0,0 \text{ V}$



9
 $E = 0,5 \text{ V}$



10
 $E = 1,0 \text{ V}$



11
 $E = 0,7 \text{ V}$



12
 $E = 0,0$

Figura 59. Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW40-2 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de $0,0 \text{ V} \rightarrow -1,0 \text{ V} \rightarrow 1,0 \text{ V} \rightarrow 0,0 \text{ V}$.

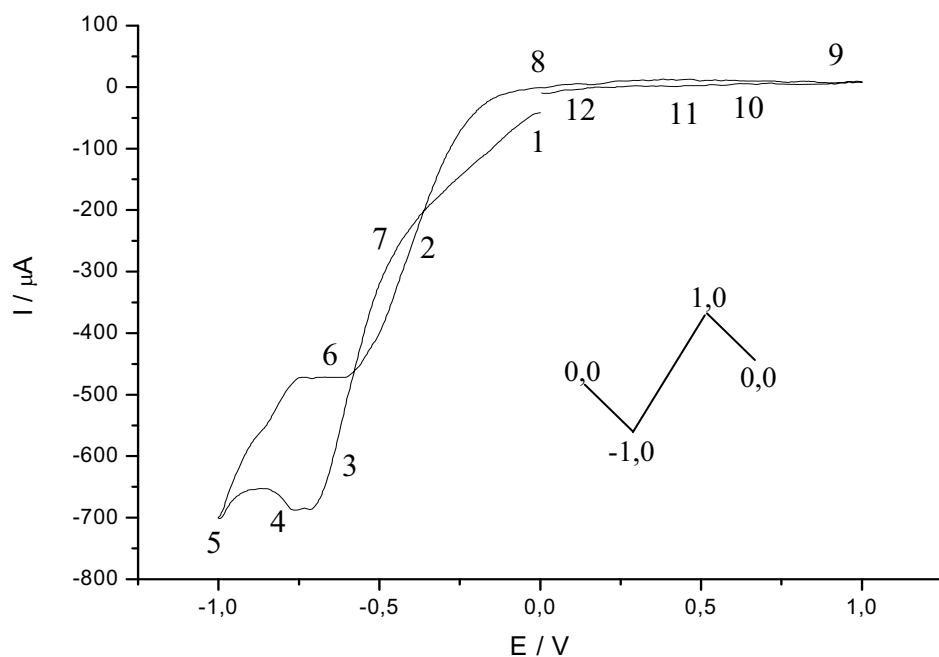


Figura 60. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-3, em Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2$ e $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.



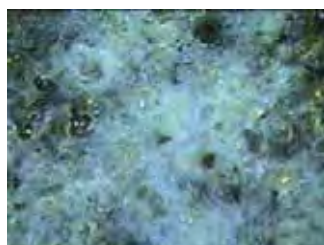
1
 $E = 0,0 \text{ V}$



2
 $E = -0,3 \text{ V}$



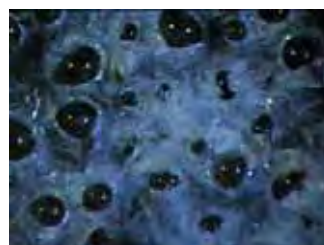
3
 $E = -0,6 \text{ V}$



4
 $E = -0,9$



5
 $E = -1,0 \text{ V}$



6
 $E = -0,6 \text{ V}$

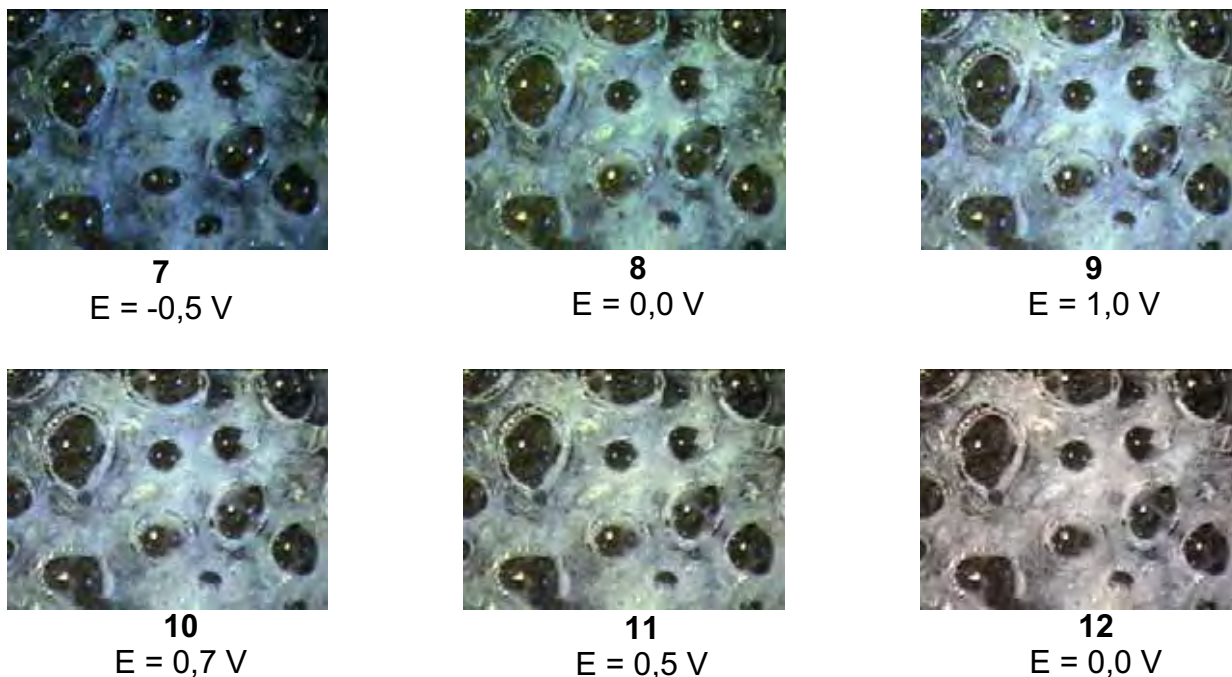


Figura 61. Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW40-3 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0 V → 1,0 V → 0,0 V.

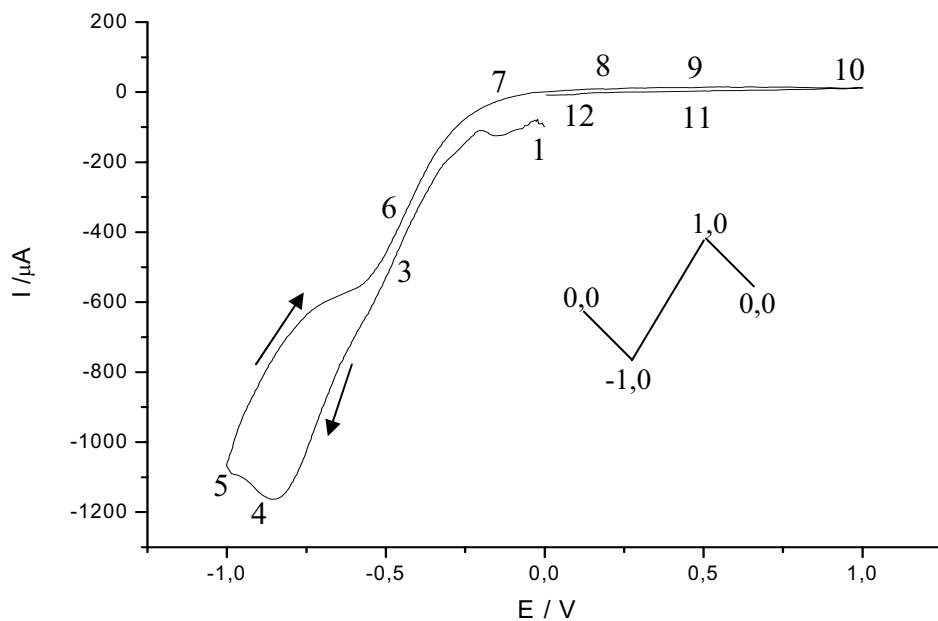


Figura 62. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW40-4, em Na_2SO_4 , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.

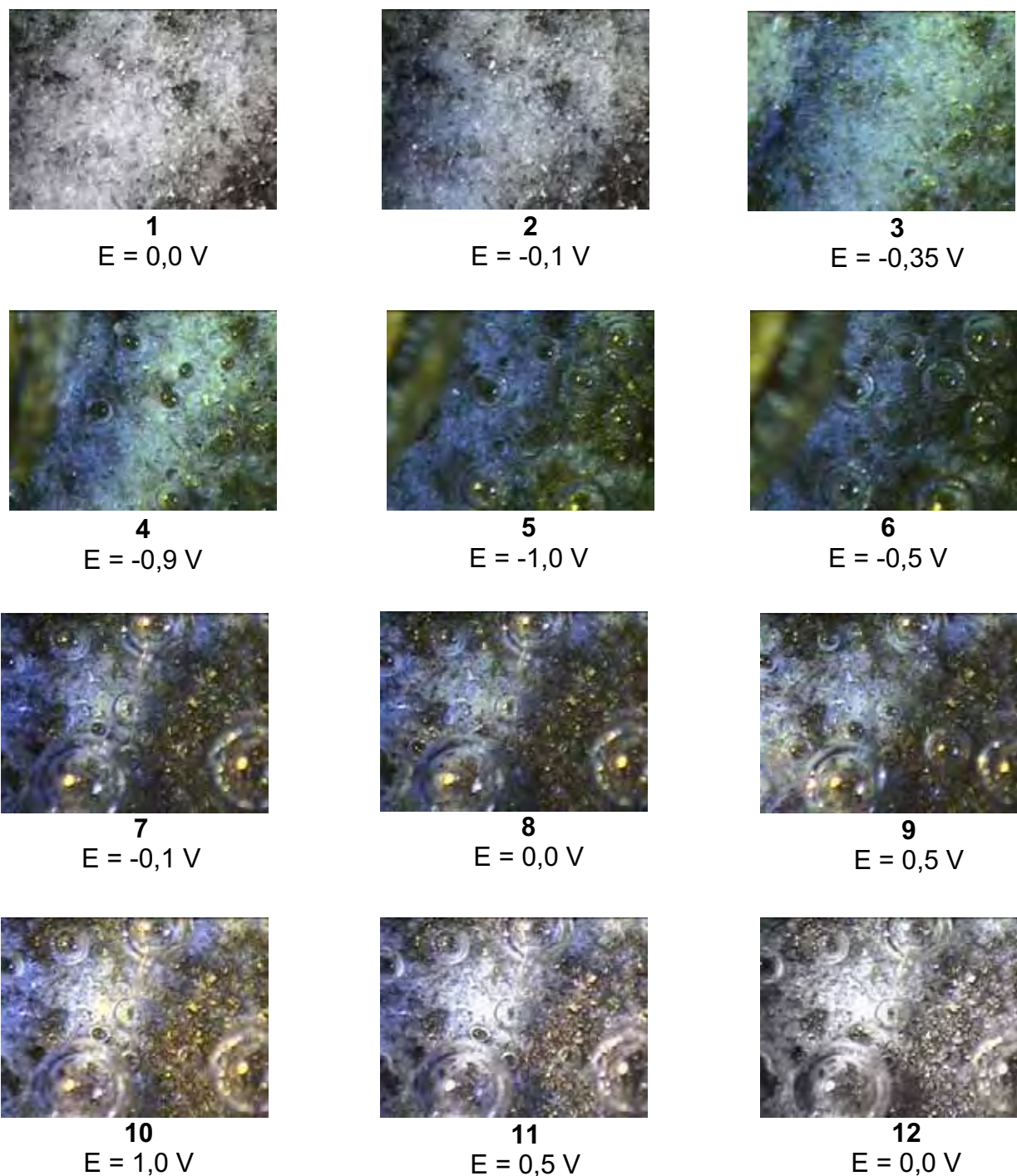
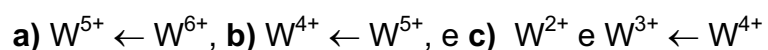


Figura 63. Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW40-4 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0 V → 1,0 V → 0,0 V.

Os mesmos três picos de redução observados nas amostras NW 40, são observados para outras amostras de outras concentrações NW 50 (**Figura 64**) e NW 60 (**Figura 65**) sendo possivelmente aos processos:



Quando se compara os voltamogramas das amostras de diferentes concentrações (**Figuras 64 e 65**), as amostras mais concentradas em WO_3 por exemplo NW60-4 (**Figura 65**) possui uma corrente de redução ainda maior que a observada nas amostras NW 40, por volta de $-1500 \mu\text{A}$. Isso porque, como já dito, essas amostras possuem uma concentração maior das espécies mais reduzidas de tungstênio que tornam o meio mais condutor e serão mais facilmente reduzidas a menores estados de oxidação.

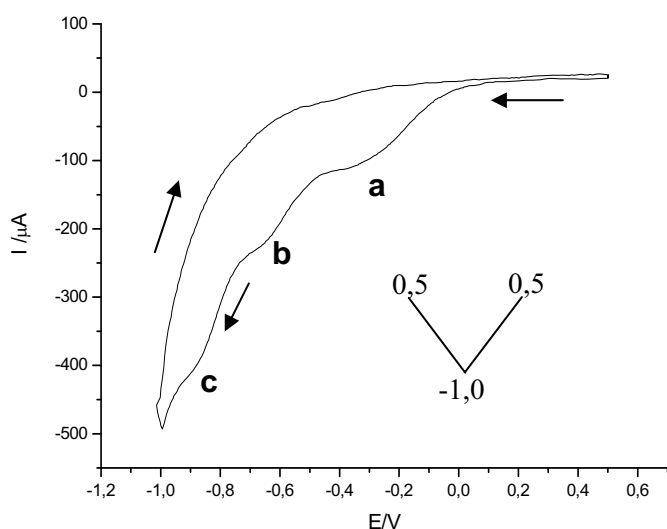


Figura 64. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW50-4, em Na_2SO_4 , $\text{pH}=2$ e $v= 5 \text{ mV s}^{-1}$, com perturbação de potenciais $0,5\text{V} \rightarrow -1,0\text{V} \rightarrow 0,5\text{V}$.

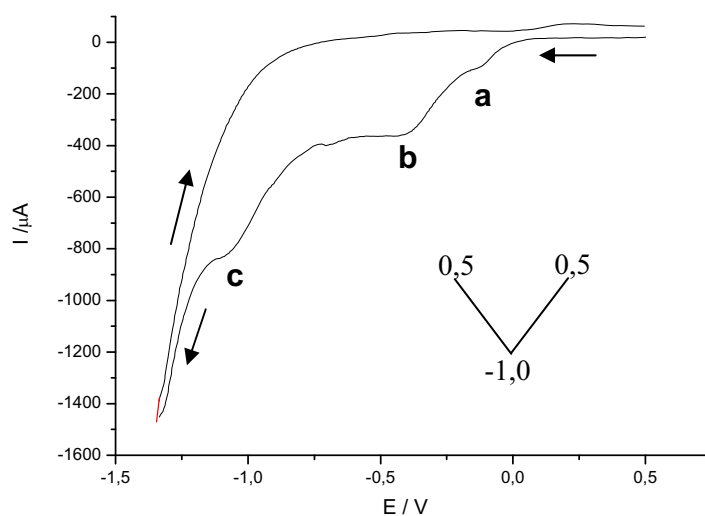


Figura 65. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW60-4, em Na_2SO_4 , $\text{pH}=2$ e $v= 5 \text{ mV s}^{-1}$, com perturbação de potenciais $0,5\text{V} \rightarrow -1,0\text{V} \rightarrow 0,5\text{V}$.

A seguir apresentam-se os voltamogramas de todas amostras NW 50 (**Figuras 66, 68, 70 e 72**) e as imagens da superfície (**Figuras 68, 70, 72, 74**), obtidas nos potenciais indicados pelos números. e os voltamogramas das amostras NW60 (**Figuras 74 e 76**) e as imagens da superfície estão nas **Figuras 75, 77**, obtidas nos potenciais indicados pelos números.

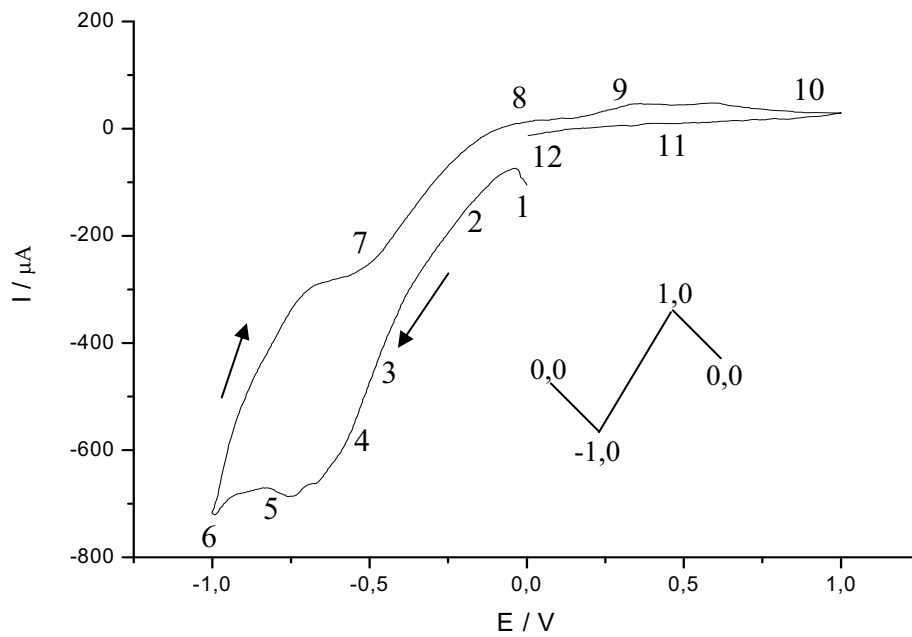


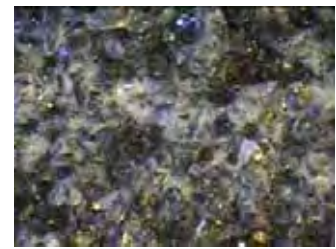
Figura 66. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW50-1, em Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.



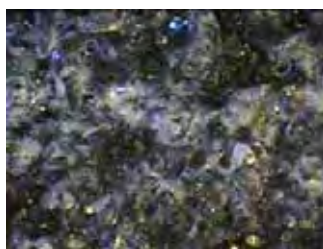
1
 $E = 0,0 \text{ V}$



2
 $E = -0,2 \text{ V}$



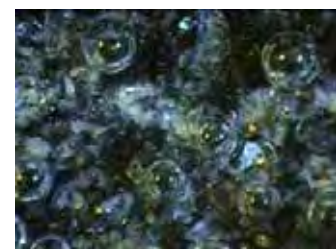
3
 $E = -0,4 \text{ V}$



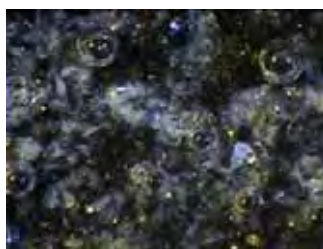
4
 $E = -0,5 \text{ V}$



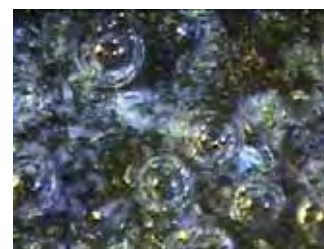
5
 $E = -0,8 \text{ V}$



6
 $E = -1,0$



7
 $E = -0,2 \text{ V}$



8
 $E = 0,0 \text{ V}$



9
 $E = 0,3 \text{ V}$

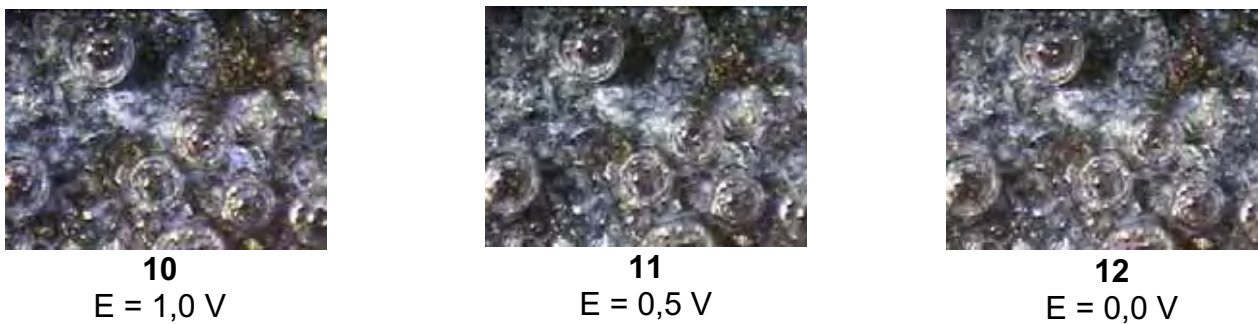


Figura 67. Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW50-2 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0V → 1,0 V → 0,0 V.

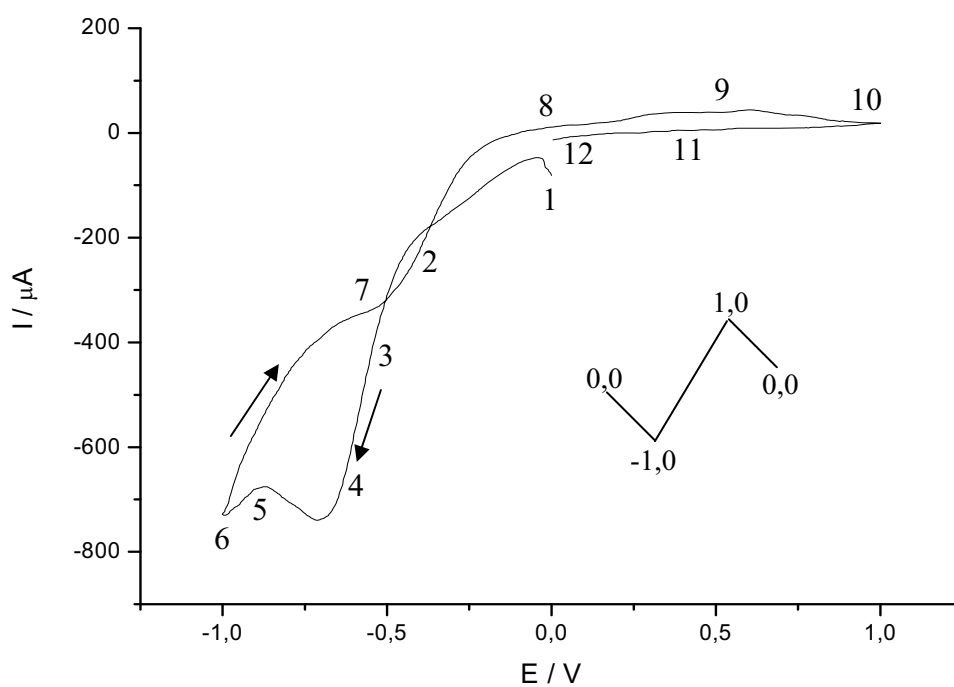
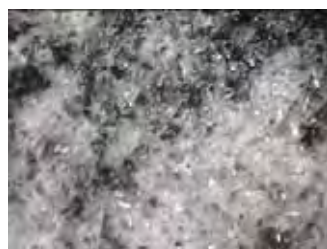
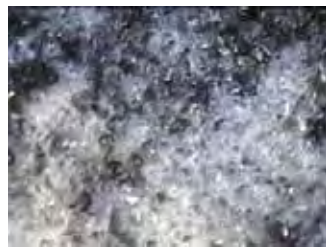


Figura 68. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW50-2, em Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada .



1
 $E = 0,0 \text{ V}$



2
 $E = -0,3 \text{ V}$



3
 $E = -0,5 \text{ V}$



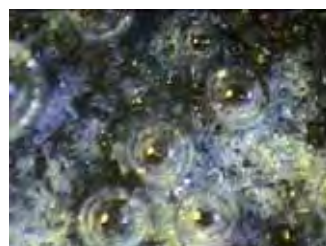
4
 $E = -0,6 \text{ V}$



5
 $E = -0,8 \text{ V}$



6
 $E = -1,0 \text{ V}$



7
 $E = -0,5 \text{ V}$



8
 $E = 0,0 \text{ V}$



9
 $E = 0,5 \text{ V}$



10
 $E = 1,0 \text{ V}$



11
 $E = 0,6 \text{ V}$



12
 $E = 0,0 \text{ V}$

Figura 69. Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW50-2 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de $0,0 \text{ V} \rightarrow -1,0 \text{ V} \rightarrow 1,0 \text{ V} \rightarrow 0,0 \text{ V}$.

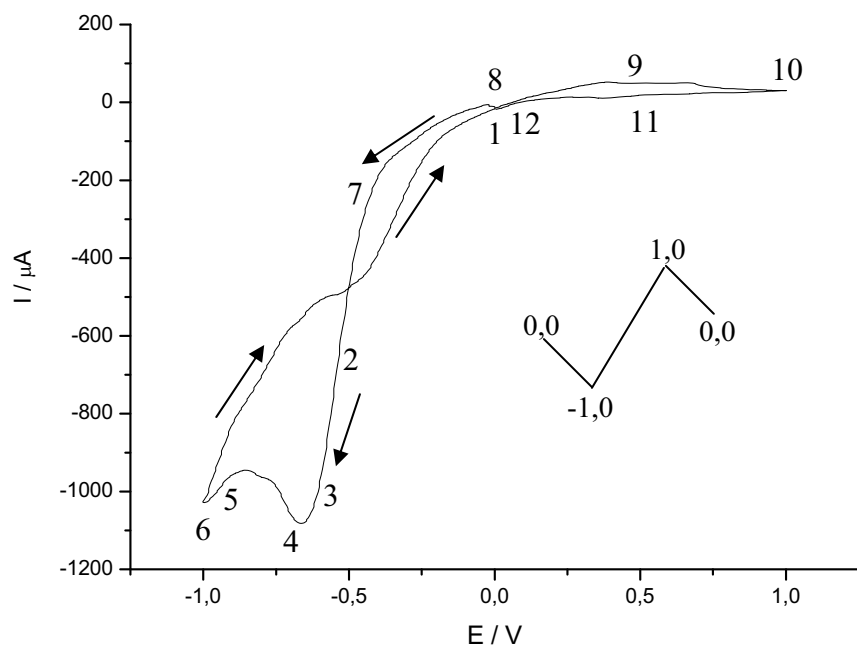


Figura 70. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW50-3, em Na_2SO_4 , pH 2 e $v=5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.



1
 $E = 0,0 \text{ V}$



2
 $E = -0,5 \text{ V}$



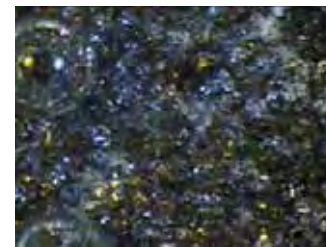
3
 $V = -0,6 \text{ V}$



4
 $E = -0,7 \text{ V}$



5
 $E = -0,9 \text{ V}$



6
 $E = -1,0 \text{ V}$

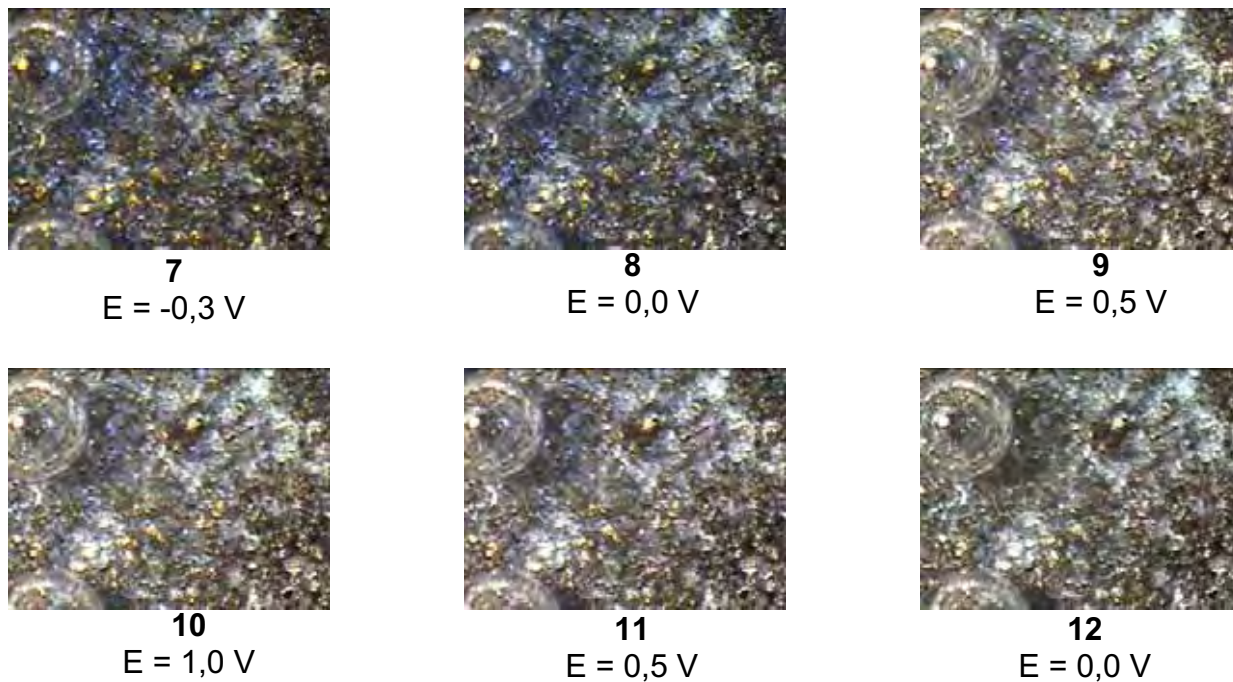


Figura 71. Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW50-3 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de 0,0 V → -1,0V → 1,0 V → 0,0 V.

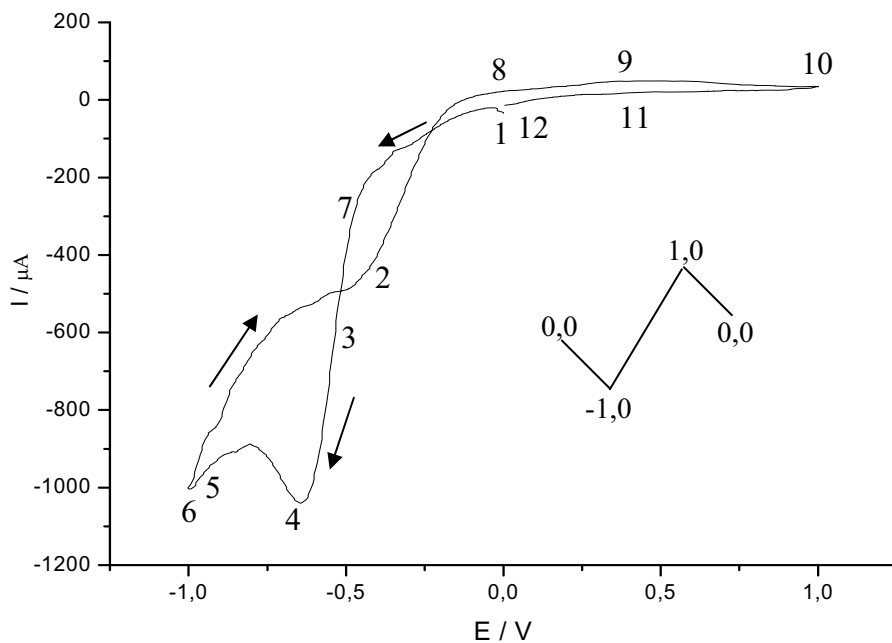
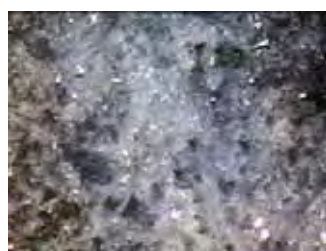


Figura 72. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW50-4, em Na_2SO_4 , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.



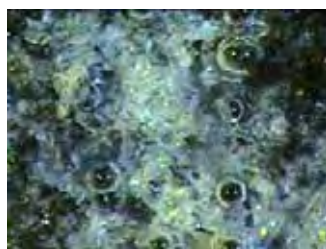
1
 $E = 0,0 \text{ V}$



2
 $E = -0,3 \text{ V}$



3
 $E = -0,5 \text{ V}$



4
 $E = -0,7 \text{ V}$



5
 $E = -0,9 \text{ V}$



6
 $E = -1,0 \text{ V}$



7
 $E = -0,5 \text{ V}$



8
 $E = 0,0 \text{ V}$



9
 $E = 0,3 \text{ V}$



10
 $E = 1,0 \text{ V}$



11
 $E = 0,5 \text{ V}$



12
 $E = 0,0 \text{ V}$

Figura 73. Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW50-4 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de $0,0 \text{ V} \rightarrow -1,0 \text{ V} \rightarrow 1,0 \text{ V} \rightarrow 0,0 \text{ V}$.

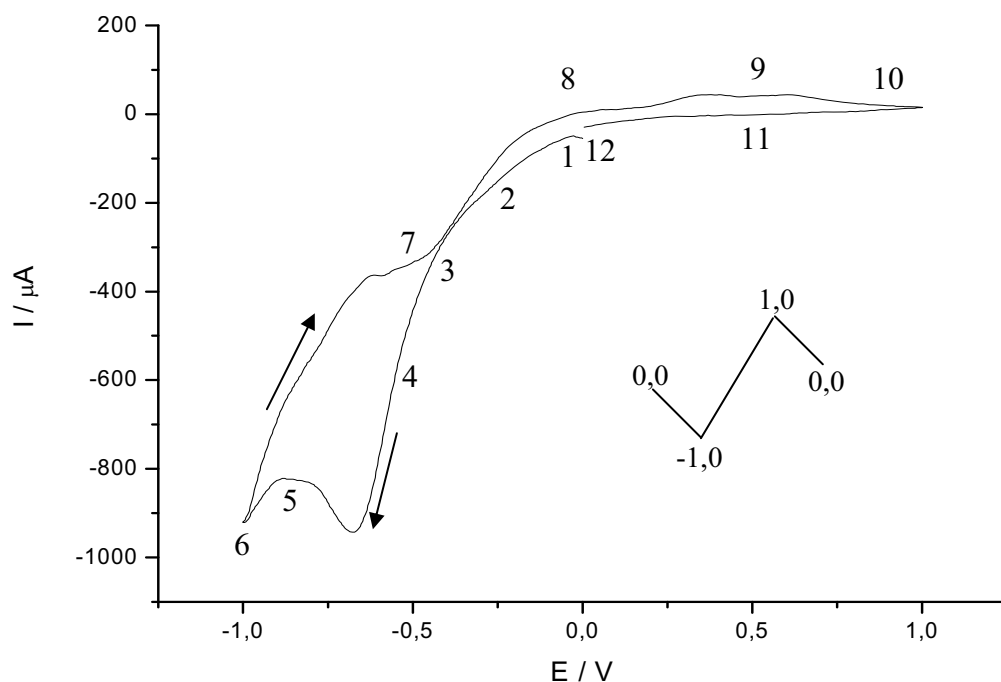
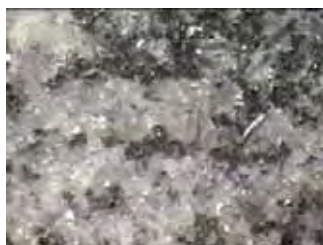


Figura 74. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW60-3, em Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2$ e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.



1
 $E = 0,0 \text{ V}$



2
 $E = -0,2 \text{ V}$



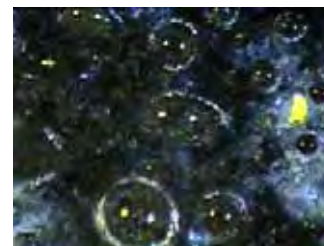
3
 $E = -0,3 \text{ V}$



4
 $E = -0,5 \text{ V}$



5
 $E = -0,8 \text{ V}$



6
 $E = -1,0 \text{ V}$

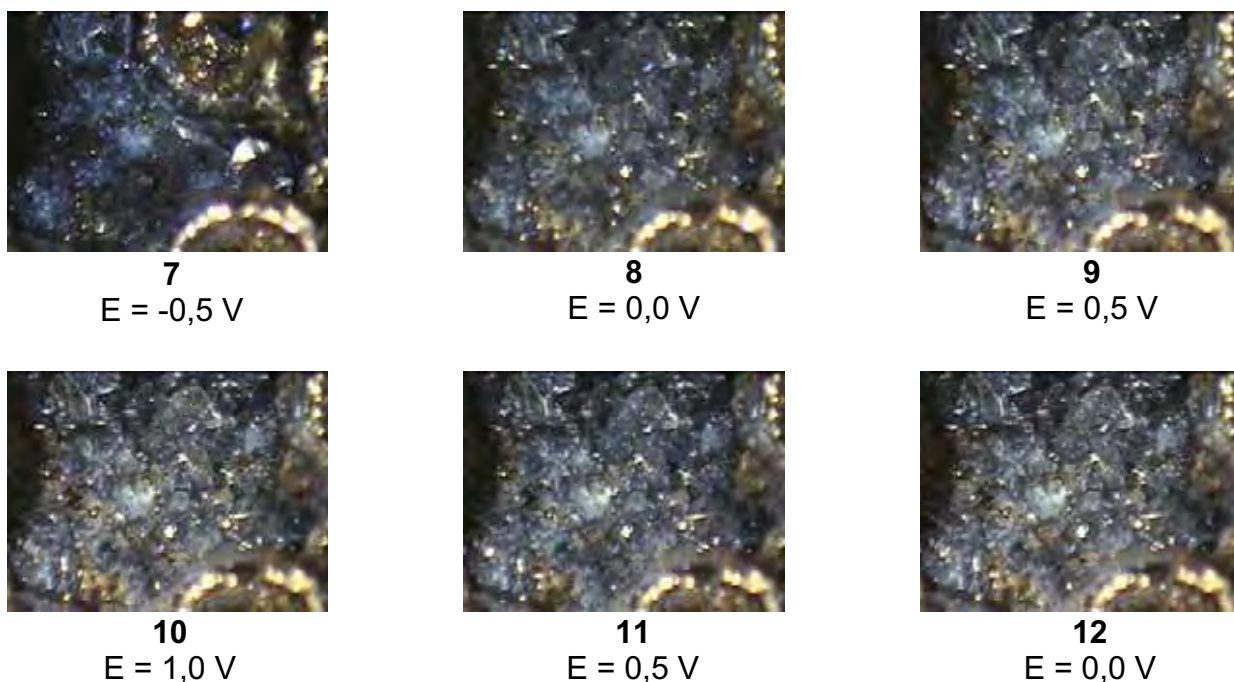


Figura 75. Imagens gravadas pelo estereomicroscópio da amostra NW60-3 na varredura de 0,0 V → -1,0V → 1,0V → 0,0V.

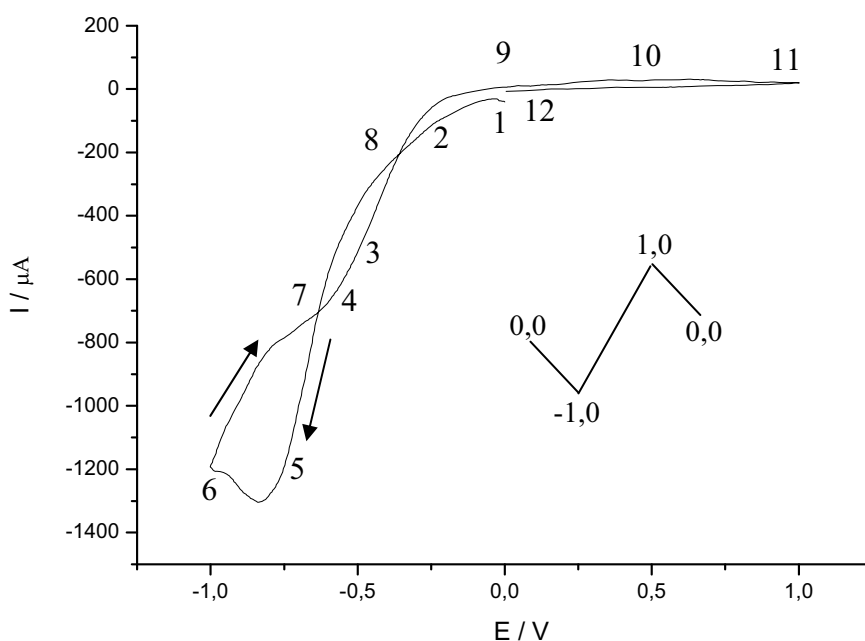
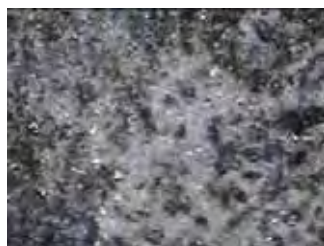


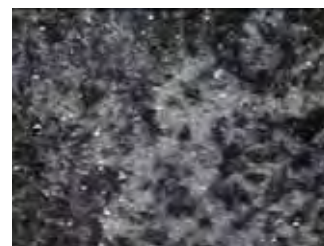
Figura 76. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com amostra NW60-4, em Na_2SO_4 , pH = 2 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, indicando as regiões de potencial onde a amostra foi fotografada.



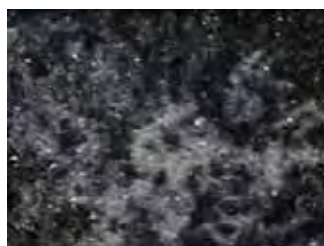
1
 $E = 0,0 \text{ V}$



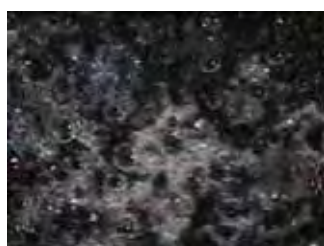
2
 $E = -0,2 \text{ V}$



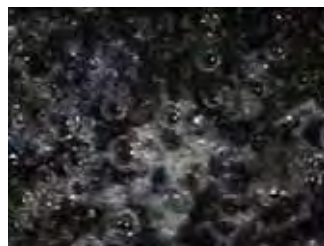
3
 $E = -0,4 \text{ V}$



4
 $E = -0,5 \text{ V}$



5
 $E = -0,7 \text{ V}$



6
 $E = -1,0 \text{ V}$



7
 $E = -0,7 \text{ V}$



8
 $E = -0,3 \text{ V}$



9
 $E = 0,0 \text{ V}$



10
 $E = 0,5 \text{ V}$



11
 $E = 1,0 \text{ V}$



12
 $E = 0,0 \text{ V}$

Figura 77. Imagens da superfície do eletrodo de trabalho modificado com a amostra NW60-4 gravadas pelo estereomicroscópio na varredura de $0,0 \text{ V} \rightarrow -1,0 \text{ V} \rightarrow 1,0 \text{ V} \rightarrow 0,0 \text{ V}$.

4.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por Raios X (XPS)

Na tentativa de elucidar o estado de oxidação das espécies responsáveis por essa mudança de cor, observada nos vidros, foi realizada a análise da superfície do eletrodo de trabalho contendo o vidro após a voltametria cíclica.

Foi realizado primeiro a análise de superfície por XPS do trióxido de tungstênio como padrão para a análise das amostras vítreas, visto que em WO_3 encontra-se, majoritariamente, tungstênio no estado de oxidação W^{6+} . Com esse óxido duas amostras foram preparadas, uma sem tratamento eletroquímico, ou seja só o pó de WO_3 , e outra amostra com tratamento eletroquímico com varredura do potencial até $-1,0\text{ V}$ e aplicação desse potencial de redução por 10 minutos. A análise de superfície dessas amostras forneceu os espectros indicados nas **Figuras 78-79**:

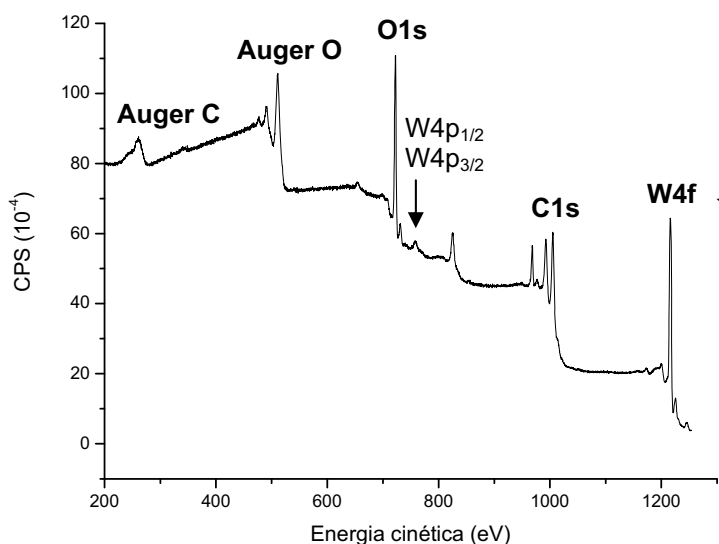


Figura 78. Espectro total de XPS do WO_3 sem tratamento eletroquímico.

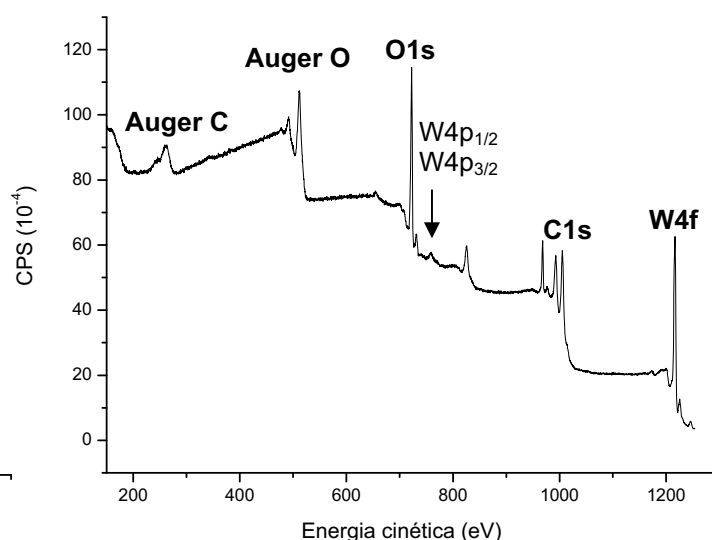


Figura 79. Espectro total de XPS do WO_3 depois da Voltametria Cíclica e aplicação do potencial $-1,0\text{ V}$ por 10 minutos.

A análise da deconvolução das bandas referentes ao tungstênio para a amostra de WO_3 sem tratamento eletroquímico, **Figura 80**, apresentou um pico em 36,2 eV, característico do estado de oxidação W^{6+} bem concordante com a literatura, sem a presença de nenhuma outra contribuição de estados de oxidação diferente ⁷³⁻⁷⁴. A banda observada em 38,0 eV, nesse mesmo espectro, é referente ao acoplamento do momento angular orbital e o momento angular de spin, conhecido como o acoplamento spin-orbita, assim os orbitais são desdobrados em dois orbitais de diferente energia, gerando duas bandas associadas a um mesmo estado.

Já na análise das bandas referentes ao tungstênio, depois do tratamento eletroquímico, **Figura 81**, três bandas e seus respectivos spin-orbitas foram identificados, uma banda em 36,2 eV referente ao estado de oxidação W^{6+} , uma banda em 34,8 eV referente ao estado de oxidação W^{5+} e uma banda discreto em 33,1 eV atribuído ao estado de oxidação W^{4+} , mostrando a eficiência da redução da amostra durante a voltametria cíclica.

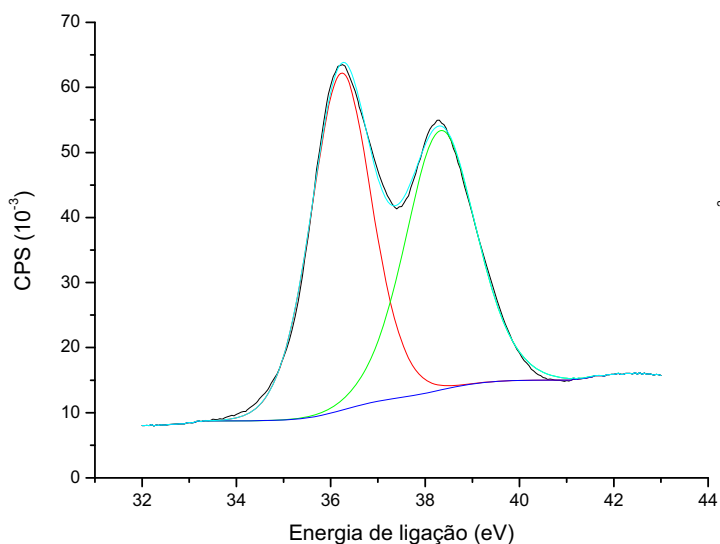


Figura 80. Deconvolução da bandas referente ao tungstênio sem tratamento eletroquímico.

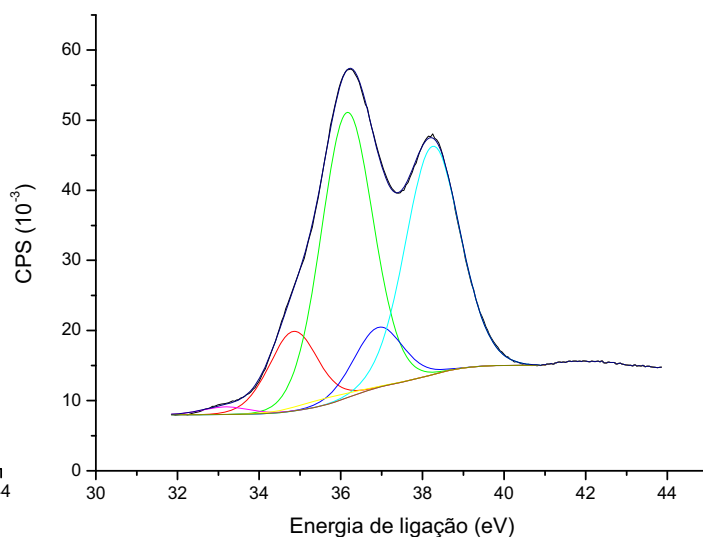


Figura 81. Deconvolução das bandas referente ao tungstênio depois da voltametria cíclica com aplicação do potencial -1,0 V por 10 minutos.

Embora, não tenha sido identificado através da análise de superfície, estados de oxidação menores, como proposto na interpretação dos voltamogramas na seção anterior, acredita-se que as técnicas eletroquímicas sejam bem mais sensíveis a essas espécies formadas. Espécies reduzidas como W^{3+} e W^{2+} podem ser geradas durante a aplicação de potenciais na voltametria cíclica, como foi observado nos voltamogramas, mas devido à instabilidade dessas espécies elas podem voltar a estados menos reduzidos.

Pela integração das áreas do espectro encontramos as proporções atômicas de 83% de W^{6+} , 15% W^{5+} e apenas 2% seria referente ao estado de oxidação W^{4+} .

A técnica de XPS é uma análise de superfície e no caso das amostras com tratamento eletroquímico existe a necessidade de se utilizar grandes quantidades de pasta de carbono para aderir o vidro ao eletrodo de trabalho o que limita a técnica e dificulta a elucidação e a quantificação real das espécies, no entanto podemos comprovar a eficiência da mudança de estado de oxidação durante as varreduras de potenciais.

Em seguida foi analisada a amostra de vidro NW60 (amostra produzida com 60% WO_3 e 40% $NaPO_3$ com fusão à 1150 °C) da mesma forma que no óxido, foi analisada uma amostra sem tratamento eletroquímico e outra com o tratamento eletroquímico.

A análise da deconvolução das bandas de tungstênio na amostra sem tratamento eletroquímico mostrou apenas a contribuição do estado de oxidação W^{6+} em 36,5 eV (**Figura 82**), já a análise da amostra após a voltametria cíclica mostrou além dessa banda em 36,2 eV, apresentou uma banda referente ao estado de oxidação W^{5+} em 34,5 eV **Figura 83**. As proporções atômicas entre as espécies são de 12% W^{5+} e 88% W^{6+} .

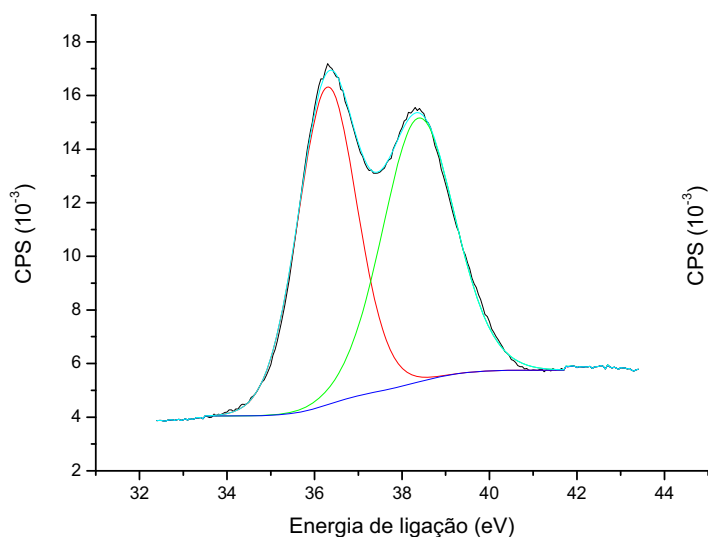


Figura 82. Deconvolução da banda referente ao tungstênio sem tratamento eletroquímico.

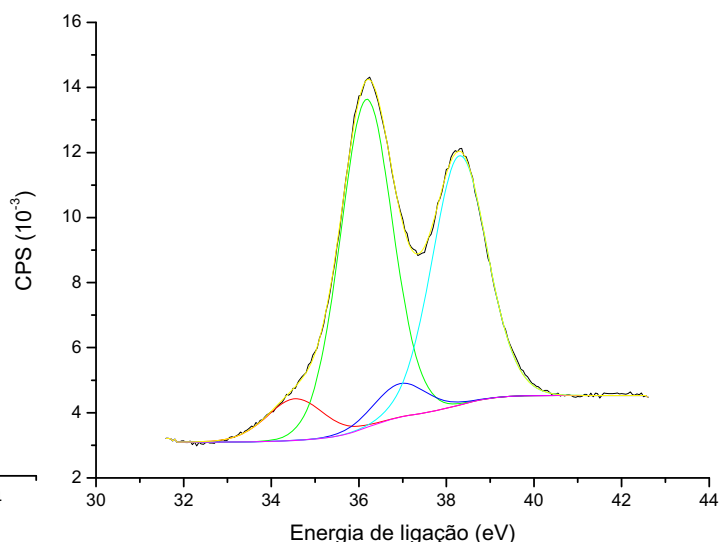


Figura 83. Deconvolução da banda referente ao tungstênio depois da voltametria cíclica com aplicação do potencial -1,0 V por 10 minutos.

Não foi identificada a presença das espécies de tungstênio W^{4+} em nenhuma das duas amostras, a alta concentração de grafite nas amostras com tratamento eletroquímico e a necessidade de um grande tempo de espera para secar-las devidamente, possivelmente limita a técnica de XPS no estudo dessas amostras. A necessidade de alto vácuo durante as medidas pode também ser um fator limitante e alterar a superfície da amostra antes e durante as medidas, impossibilitando a identificação das espécies que foram reduzidas pela VC, mas que são então oxidadas durante a análise.

No entanto, embora não tenha sido identificada a presença de espécies reduzidas, como W^{4+} , a comparação entre os envelopes (bandas sem deconvolução) das duas diferentes amostras, com e sem tratamento eletroquímico (**Figura 84**), mostra a maior intensidade das bandas da amostras com tratamento eletroquímico e uma diminuição nos níveis de energia para essa amostra. A coloração é assim atribuída a uma mistura de valências W^{6+} , W^{5+} e W^{4+} e que essa diminuição dos níveis de energia é associada à contribuição do estado de oxidação W^{4+} nas amostras que sofrem redução por voltametria cíclica⁷³.

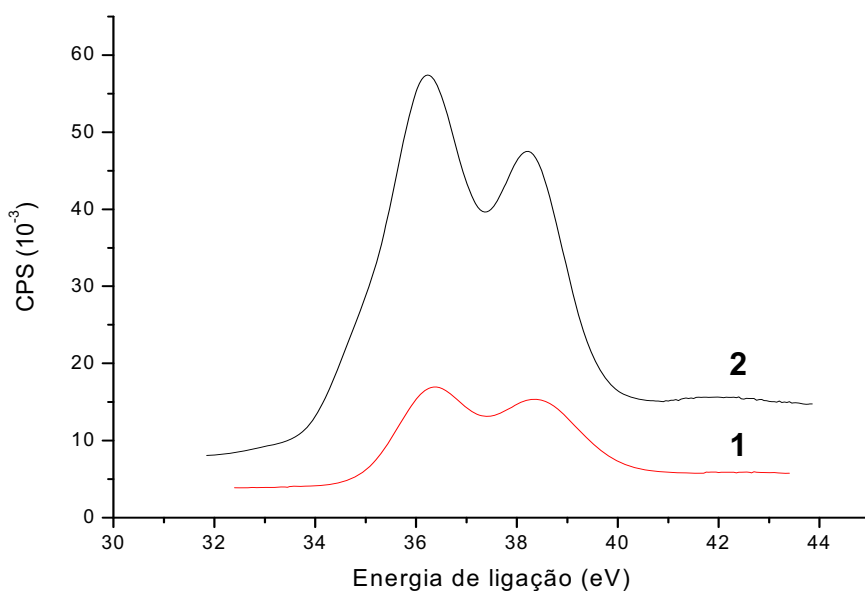


Figura 84. Comparação dos envelopes entre as amostra NW60 antes (1) e depois (2) do tratamento eletroquímico.

5. CONCLUSÕES

Vidros foram preparados no sistema binário ($\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3$) com concentrações de 40%, 50% e 60% de WO_3 em diferentes condições de síntese. Os vidros obtidos apresentam diferentes colorações e são atribuídas à existência de um equilíbrio redox termodinâmico entre as espécies de tungstênio de diferentes estados de oxidação (W^{4+} , W^{5+} , W^{6+}) na matriz vítrea. Assim, em temperaturas de fusão diferentes esse equilíbrio redox estaria deslocado para a formação preferencial de determinadas espécies.

Os vidros fundidos em altas temperaturas (1150 °C) e as amostras com altas concentrações de tungstênio mostraram-se opacas com grande absorção na região do visível-infravermelho próximo, onde dois eventos distintos podem ser observados: um por volta de 600nm atribuído às transições *d-d* do tungstênio e o outro na região de 950nm que corresponde a uma transferência de carga (intervalência) da espécie reduzida W^{5+} para a espécie oxidada W^{6+} do tungstênio.

Foi observado nos espectros de infravermelho que conforme se aumenta a concentração de WO_3 nesses materiais, as bandas referentes às ligações dos tetraedros de fosfato vão diminuindo e as bandas referentes às ligações

formadas por inserção de octaedros de WO_6 nas cadeias lineares de fosfato vão aumentando.

Os valores de T_g das amostras preparadas aumentam com o aumento da concentração de óxido de tungstênio, comportamento este atribuído ao fato dos octaedros WO_6 serem incorporados na rede de tetraedros PO_4 e promoverem a formação de ligações fortes P-O-W.

Estudos preliminares usando a técnica eletroquímica de voltametria cíclica permitiram observar que há uma relação entre coloração do vidro e determinados picos de corrente observados, que podem ser associados a determinados estados de oxidação do tungstênio.

A técnica de XPS foi utilizada na tentativa de comprovar as atribuições feitas aos estados de oxidação. Embora, tenha havido dificuldades em se obter uma análise quantitativa, visto que, as amostras analisadas contêm grandes quantidades de pasta de carbono, foi possível observar no entanto, a eficiência da mudança de estado de oxidação durante as varreduras de potencial, mostrando que ocorre redução efetivada das amostras e que pequenas concentrações de espécies reduzidas já são suficientes na coloração dos vidros.

6. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Dentre as amostras preparadas a concentração 50% $NaPO_3$ -50% WO_3 (NW 50) mostrou coloração mais intensa, permitiu a realização de um controle cinético de resfriamento e forneceu resultados interessantes de espectroscopia e análise térmica, assim um estudo estrutural será realizado com essas amostras.
- As medidas de XPS serão refeitas na tentativa de elucidar as espécies reduzidas de tungstênio.
- Outras técnicas como, dissolução do vidro para medidas quantitativas, serão utilizadas.

7. REFERÊNCIAS

- 1 DOREMUS, R. H. *Glass science*. New York: John Wiley & Sons, 1973.
- 2 ZARZYCKI, J. *Glasses and vitreous state*. Cambridge: Cambridge University Press, 1982.
- 3 ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 19, n. 3, p. 325-329, 1997.
- 4 PAUL, A. *Chemistry of glasses*. London: Chapman and Hall, 1982.
- 5 ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 914-916, 1932.
- 6 POIRIER, G.; POULAIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. New tungstate fluorophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, p. 293-298, 2005.
- 7 FAUGHNAN, B. W. Model for the bleaching of WO electrochromic films by an electric field. *Applied Physics Letters*, v. 27, n. 5, p. 275-277, 1975.
- 8 FAUGHNAN, B. W. The dynamics of coloring and bleaching of WO₃ amorphous electrochromic films. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 22, n.11, p.1063-1064, 1975.
- 9 GRANQVIST, C. G. Electrochromism and smart window design. *Solid State Ionics*, v. 53-56, n.1, p. 479-489, 1992.
- 10 AGRAWAL, A.; CRONIN, J. P.; ZHANG, R. Review of solid state electrochromic coatings produced using sol-gel techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 31, n. 1, p. 9-21, 1993.
- 11 GRANQVIST, C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993 – 1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 60, n. 3, p. 201-262, 2000.
- 12 POIRIER, G.; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; CESCATO, L.; RIBEIRO, S. J. L. Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: A new optical memory material? *Journal of Chemical Physics*, v. 125, n.16, p. 1-3, 2006.
- 13 AL-HAWERY, A. S. Infrared absorption and differential scanning calorimetry studies of sodium tungstate dihydrate glasses containing iron oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 58, n. 9, p. 1325-1328, 1997.

- 14 YAFAN, Q.; LI, H. Glass formation, properties and structure of glasses in the P_2O_5 - WO_3 - K_2O - Al_2O_3 system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 80, p. 527-532, 1986.
- 15 POIRIER, G.; ARAÚJO, C. B. de; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M. Tungstate fluorophosphate glasses as optical limiters. *Journal of Applied Physics*, v. 91, n. 12, p. 10221-10223, 2002.
- 16 WEYL, W. A. Colored glasses II: color of glasses produced by various coloring ions. *Journal of the Society of Glass Technology*, v. 28, p.158-266, 1944.
- 17 ROTHERMEL, J. J.; SUN, K. H.; SILVERMAN, A. Phosphate glass: PbO - WO_3 - P_2O_5 system. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 32, n. 5, p.153-162, 1949.
- 18 CENK, S.; DEMIRATA, B.; ÖVEÇOĞLU, M. L.; ÖZEN, G. Thermal properties and optical transition probabilities of Tm^{3+} doped TeO_2 - WO_3 glass. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 57, n. 12, p. 2367-2372, 2001.
- 19 POIRIER, G.; JEREZ, V. A.; ARAÚJO, C. B. de; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M. Optical spectroscopy and frequency upconversion properties of Tm^{3+} doped tungstate fluorophosphate glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 3, p. 1493-1497, 2003.
- 20 BECHINGER, C.; BURDIS, M. S.; ZHANG, J. G. Comparison between electrochromic and photochromic coloration efficiency of tungsten oxide thin films. *Solid State Communications*, v. 101, n. 10, p. 753-756, 1997.
- 21 OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p.79-87, 2000.
- 22 HE, T.; YAO, J. Photochromic materials based on tungsten oxide. *Journal of Materials Chemistry*, v. 17, n. 43, p. 4547-4557, 2007.
- 23 FALCÃO, E.; ARAÚJO, C. B.; BOSCO, C. A. C.; ACIOLI, L. H.; POIRIER, G.; MESSADDEQ, Y.; BOUDEBS, G.; POULAIN, M. Non linear optical properties of tungstate fluorophosphate glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 96, n. 5, p. 2525-2529, 2004.
- 24 BECHINGER, C.; EBNER, D.; HERMINHAUS, S.; LEIDERER, P. The dynamics of the photochromic effect in tungsten trioxide. *Solid State Communications*, v. 89, n. 3, p. 205-207, 1994.

- 25 DURRANI, S. M.; KHAWAJA, E. E.; SALIN, M. A.; ALKUHAILI, M. F.; AL-SHUKRI, A. M. Effect of preparation conditions on the optical and thermo-chromic properties of thin films of tungsten oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 71, n. 3, p. 313-325, 2002.
- 26 PADMANABHAN, K. R. Ion beam analysis of electrochromic and thermochromic oxide films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics*, v. 219-220, p. 942-946, 2004.
- 27 WANG, X. G.; JANG, Y. S.; YANG, N. H.; WANG, Y. M.; YUAN, L.; PANG, S. J. Structure-property relationships in electrochromic WO_3 films deposited by reactive sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 63, n. 2, p.197-205, 2000.
- 28 GRANQVIST, C. G. Electrochromism and smart window design. *Solid State Ionics*, v. 53-56, p. 479-489, 1992.
- 29 BATCHELOR, R. A.; BURDIS, M. S.; SIDDLE, J. R. Electrochromism in sputtered WO_3 thin films. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 143, n. 3, p. 1050-1055, 1996.
- 30 SCARMINIO, J. Stress in photochromic and electrochromic effects on tungsten oxide film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 79, n. 3, p. 357-368, 2003.
- 31 POIRIER, G. *Nouveaux verres à base d'oxyde de tungstène*. 2003. 68 f (Thèse de Doctorat)- Université de Rennes, Rennes, 2003.
- 32 SHALTOUT, I.; TANG, Y.; BRAUNSTEIN, R.; SHAISHA, E. E. FTIR spectra and some optical properties of tungstate-tellurite glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 57, p.1223-1230, 1996.
- 33 DIMITROV, V.; ARNAUDOV, M.; DIMITRIEV, Y. IR-spectral study of the effect of WO_3 on the structure of tellurite glasses. *Monatshefte für Chemie*, v. 115, n. 9-8, p. 987-991, 1984.
- 34 SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OGAWA, S. Structural study of WO_3 - TeO_2 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.176, n. 2-3, p.105 -115, 1994.
- 35 POIRIER, G.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M. Structural study of tungstate fluorophosphate glasses by Raman and X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p.1533-1538, 2005.
- 36 POIRIER, G.; CASSANJES, F. C.; POULAIN, M.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Local order around tungsten atoms in tungstate fluorophosphate glasses by X-Ray absorption spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, n. 4, p. 3644-3648, 2005.

- 37 LEFTHERIOTIS, G.; PAPAETHIMIOU, S.; YIANOULIS, P.; SIOKOU, A. Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO_3 films. *Thin Solid Films*, v. 384, p. 298-306, 2001.
- 38 PLATT, J. R. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *Journal of Chemistry Physics*, v. 34, p. 862-863, 1961.
- 39 BRIMM, E. O.; BRANTLEY, J. C.; LORENS, J. H.; JELLINCK, M. H. Sodium and Potassium Tungsten Bronzes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, p. 5427-5428, 1951.
- 40 DEB, S. K. A novel electrophotographic system. *Applied Optics Supplement*, v. 3, p. 192-195, 1969.
- 41 DEB, S. K. Optical and photoelectric properties and colour centers in thin films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine*, v. 27, p. 801-822, 1973.
- 42 HURDITCH, R. Electrochromism in hydrated tungsten-oxide films. *Electronics Letters*, v. 11, n. 7, p. 142-144, 1975.
- 43 DICKENS, P. G.; MURPHY, D. J.; HALSTEAD, T. K. Pulsed NMR study of proton mobility in a hydrogen tungsten bronze. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 6, n. 3, p. 370-373, 1973.
- 44 NISHIMURA, K. Proton mobility in $HxWO_3$ measured by proton magnetic resonance. *Solid State Communications*, v. 20, n. 5, p. 523-524, 1976.
- 45 GRANQVIST, C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 60, n. 5, p. 201-262, 2000.
- 46 KIMURA, Y.; KAITO, C. Characteristic crystal growth from amorphous WO_3 film by vacuum heating. *Journal of Crystal Growth*, v. 250, n. 3, p. 450-457, 2003.
- 47 RANDIN, J. P. Electrochromic displays prepare to hoist their colors. *Electronics*, v. 29, p. 89 - 91, 1981.
- 48 GRANQVIST, C. G. Oxide electrochromics: Why, how, and whither. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 92, n. 2, p. 203-208, 2006.
- 49 GRANQVIST, C. G. Electrochromic device. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 12, p. 2907-2912, 2005.
- 50 LAMPERT, C. M.; OMSTEAD, T. R.; YU, P. C. Chemical and optical properties of electrochromic nickel oxide films. *Solar Energy Materials*, v. 14, n. 3-5, p. 161-74, 1986.

- 51 WANG, L.; LI, G.; HU, Y.; GOU, W.; SHI, M. Study on the structure and electrochromism of WO₃ and Ti-doped WO₃ films. *Key Engineering Materials*, v. 5, p. 373-374, 2008.
- 52 BARRAGAN, J. T. C. *Estudo eletroquímico de uma liga de Cu-Zn-Al, monofásica de fase β poli e monocristalina com orientação (100)*. 2007. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 53 CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002. Cap. 3, p. 36-39.
- 54 SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. São Paulo: Ed. UNESP, 1996. Cap. 1, p. 13-14.
- 55 WALKER, S.; STRAW, H. *Spectroscopy*. London: Chapman and Hall, 1962. Cap. 1, p. 1-7.
- 56 IONASHIRO, M. *Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial*. São Paulo: Giz, 2005. Cap.3, p. 28-39.
- 57 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Principles of instrumental analysis*. Philadelphia : Saunders College, 1998. Cap. 25, p. 579-595.
- 58 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. *Electroquímica: princípios, métodos e aplicações*. Coimbra : Almedina, 1996.
- 59 WALLS, J. M. *Methods of surface analysis: techniques and applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
- 60 BRUNDLE, C. R.; BAKER, A. D. *Electron spectroscopy: theory, techniques and applications*. London: Academic, 1978.
- 61 KALCHER, K.; KAUFFMANN, J. M.; WANG, J.; SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; NEUHOLD, C.; YANG, Z. Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: a review with particular emphasis on the period 1990-1993. *Electroanalysis*, v.7, n.1, p. 5-22, 1995.
- 62 PEREIRA, A. C.; KUBOTA, L. T. Otimização da preparação de eletrodo de pasta de carbono contendo riboflavina imobilizada em suporte inorgânico. *Química Nova*, v. 27, n. 5, 2004.
- 63 MULLOR, S. G.; SÁNCHEZ-CABEZUDO, M.; ORDIERES, A. J. M.; RUIZ, B. L. Alcohol dihydrogenase and Meldola Blue immobilized into a carbon paste electrode. *Talanta*, v. 43, p. 779-784, 1996.

- 64 POIRIER, G.; OTTOBONI, F. S.; CASSANJES, F. C.; REMONTE, A.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. *The Journal of Physical Chemistry B: Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces & Biophysical*, v.12, p. 4481-4487, 2008.
- 65 SRIVEDI, G.; GOPAL, M.; GOPKUMAR, P. Bioelectro analytical study of colon-specific prodrug using modified carbon paste electrode. *Journal of Pharmacy and Chemistry*, v. 1, n. 1, p. 26-30, 2007.
- 66 NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Part 2. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1969.
- 67 CORNILSEN, B. C. Solid state vibration spectra of calcium pyrophosphate dihydrate. *Journal of Molecular Structure*, v. 117, p.1-9, 1984.
- 68 ARAÚJO, C. C. de; STROJEK, W.; ZHANG, L.; ECKERTH, H.; POIRIER, G.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Structural Studies of NaPO₃-WO₃ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, p. 3277-3284, 2006.
- 69 SILVA, S. A. M.; PEREZ, J.; TORRESI, R. M.; LUENGO, C. A.; TICIANELLI, E. A. Surface and electrochemical investigations of a fullerene soot. *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 20, p. 3565-3574, 1999.
- 70 PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris: Masson, 1959. v. 14, p. 770-834.
- 71 TORRESI, S. I. C.; GORENSTEIN, A.; TORRESI, R. M.; VÁZQUEZ, M. V. Electrochromism of WO₃ in acid solutions. An electrochemical, optical and electrogravimetric study. *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 318, n. 1-2, p. 131-144, 1991.
- 72 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. Fundamentals of analytical chemistry. 7th ed. Orlando: Saunders College Publishing, 1996. Cap. 20, p. 442.
- 73 SU, L.; ZHANG, L.; FANG, J.; XU, MINHUA.; LU, Z. Electrochromic and photoelectrochemical behavior of electrodeposited tungsten trioxide films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 58, p. 133-140, 1999.
- 74 SIOKOU, A.; NTAIS, S.; PAPAETHIMIOU, S.; LEFTHERIOTIS, G.; YIANOULIS, P. Influence of the substrate on the electrochromic characteristics of lithiated α -WO₃ layers. *Surface Science*, v. 566-568, p. 1168-1173, 2004.