



ÁLCOOL POLIVINÍCO COMO AGENTE ESTRUTURANTE DO ÁCIDO PEROTUNGSTICO

Diego S. de Moura¹, Julia C. O. Pazinato¹, Irene T. S. Garcia^{2*}

1 - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

2 - Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, irene.garcia@ufrgs.br

Resumo: Neste trabalho estudamos as interações entre álcool polivinílico (PVAL) e ácido peroxotungstico (PTA), precursor utilizado na síntese de óxidos de tungstênio pelo método sol-gel em meio aquoso. O ácido peroxotungstico foi sintetizado e caracterizado por análises de Difração de Raios X e termogravimetria que permitiram determinar sua estrutura cristalina e composição. Sistemas contendo 20 mmol.L⁻¹ de PTA e PVAL, em concentrações de até 24 g.L⁻¹, foram estudadas através de medidas de condutividade, pH e viscosidade. Os resultados obtidos a confirmam a interação entre precursor e estruturante, o que torna viável o uso desses sistemas na obtenção de óxidos de tungstênio nanoestruturados.

Palavras-chave: Estruturação, álcool polivinílico, ácido peroxotungstico.

Polyvinyl alcohol as structuring agent of the peroxotungstic acid

Abstract: In this work, we studied the interactions between polyvinyl alcohol (PVAL) and peroxotungstic acid (PTA), precursor used in the tungsten oxide synthesis by the sol-gel method in aqueous media. Peroxotungstic acid was synthesized and characterized by X-ray diffraction and thermogravimetric analyses that allowed to determine its crystalline structure and composition. Systems containing 20 mmol L⁻¹ PTA and PVAL, in concentrations up to 24 g.L⁻¹, were studied through conductivity, pH and viscosity measurements. The obtained results confirm the interaction between precursor and structuring agent, which makes feasible the use of systems to obtain nanostructured tungsten oxides.

Key-words: Structuring, polyvinyl alcohol, peroxotungstic acid

Introdução

Um dos desafios da ciência atual é obter materiais com a morfologia, cristalinidade e tamanho de forma controlada; para isso tem-se adotados diversos métodos dos quais se destacam deposição física [1] e química [2] de vapor, anodização [3], processos hidrotérmicos [4] e sol-gel [5]. Este último tem sido bastante usado porque, além de ser baixo custo, o resultado é favorável para se obter os materiais com as características desejadas. O processo sol-gel consiste na dissolução, em temperatura ambiente, de sólidos inorgânicos ou organometálicos, denominados precursores, em um solvente formando uma dispersão coloidal [6-8] e é adequado para sintetizar polímeros inorgânicos e materiais híbridos orgânico-inorgânico [9]. Neste tipo de síntese, além dos precursores, também podem ser adicionados outros compostos, que podem atuar como agentes estruturantes [10-15]. A obtenção de óxidos de metais de transição na forma de pó e de filmes pelo método sol-gel é amplamente relatada na literatura; todavia, o estudo da interação entre precursores e estruturantes em meio aquoso e/ou alcoólico ainda é pouco explorado. Neste trabalho estudamos o comportamento do sistema PTA, precursor de óxido de tungstênio, com o agente estruturante PVAL, em meio aquoso, com intuito de analisar sua influência na estrutura de óxidos de tungstênio.

Experimental

Para o preparo do PTA adicionou-se em 200 mL de H_2O_2 (29%), 6 g de W e deixou-se sob agitação por 6 h em banho de gelo. Após, a solução foi transferida a um balão volumétrico de 250 mL e completou-se com água milli-Q. PTA em pó foi obtido pela evaporação de 50 mL do sistema obtido em uma temperatura de 100 °C por 6 h. Esse pó foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA). Os sistemas estudados foram preparados com a concentração constante de PTA (20 mmol.L^{-1}) e que variaram de 0 à 24 g.L^{-1} em PVAL. O PVAL utilizado neste estudo apresenta massa molar entre $1,46 \times 10^5$ e $1,86 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ e grau de hidrólise entre 86,5 e 89,5%. Os sistemas foram caracterizados através das medidas de pH (15 e 25 °C), condutividade (15 à 35 °C) e viscosidade (25 °C).

Resultados e Discussão

A Fig. 1a mostra o difratograma de Raios-X do PTA, após a remoção do sistema solvente. Foi possível caracterizar o sistema como $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ de fase monoclinica (PDF: 89-758), no qual pode ser confirmado com o PTA padrão encontrado na literatura e é mostrado na Figura 1b. O termograma do PTA, Fig. 1c, mostra perda de massa com a temperatura compatível com a estrutura do PTA proposta [16]: a pequena perda de massa, em temperaturas até 150 °C, está relacionada à umidade e também à decomposição de peróxido de hidrogênio do PTA; Entre as temperaturas de 150 e 365 °C a perda de massa é resultado da saída de água da estrutura do PTA (valor teórico 6,7%) [17].

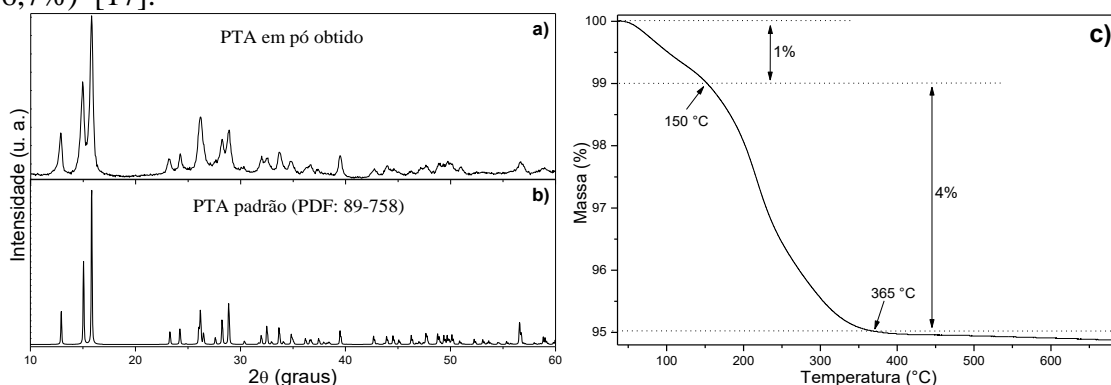


Figura 1: Difratogramas do pó PTA obtido (a) e PTA padrão (b); termograma dos pós obtidos da síntese de PTA (c).

A Fig. 2 mostra o comportamento do pH nos sistemas aquosos contendo o PVAL, sem e com a presença de PTA, em diferentes temperaturas. Sem a presença do PTA no meio (Fig. 2a) é possível perceber que há uma diminuição do pH a medida que se aumenta a concentração de PVAL devido a possível ionização do PVAL, liberando mais íons H^+ para o meio aquoso. Já com a presença de PTA no meio (Fig. 2b) é possível perceber nas temperaturas analisadas que, em concentrações de PVAL até 5 g.L^{-1} , o pH é praticamente constante. Esse comportamento pode ocorrer devido à interação entre os átomos de hidrogênio das hidroxilas do PVAL e os de oxigênio do PTA fazendo com que os hidrogênios não sejam liberados para o meio. À medida que a concentração do PVAL aumenta no meio, o pH começa a diminuir; conclui-se que, não havendo mais oxigênios do PTA disponíveis para a interação com os hidrogênios dos grupos OH do PVAL, a ionização deste passa a ser importante. A temperatura tem efeito semelhante nos dois sistemas, favorecendo a ionização.

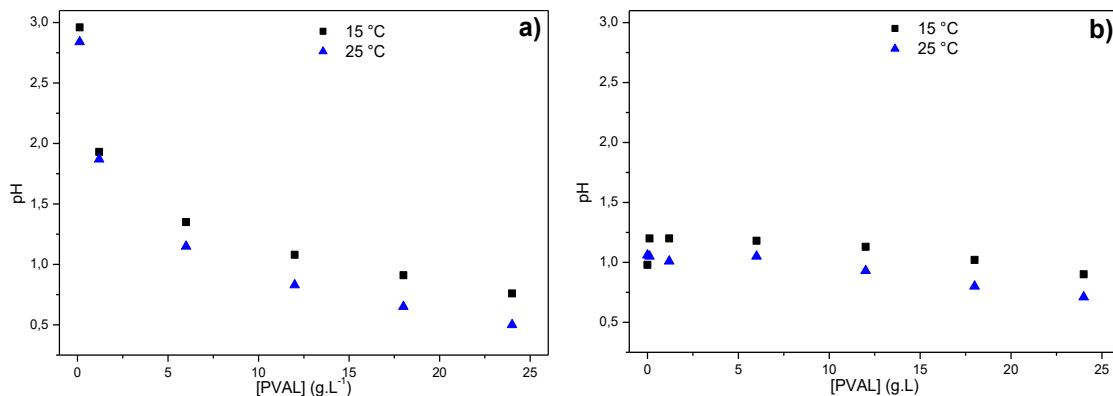


Figura 2: pH dos sistemas aquosos em função da concentração de PVAL na presença de sem (a) e com (b) a presença de PTA em diferentes temperaturas.

Independentemente da presença do PTA, o aumento da concentração do PVAL aumenta a concentração de íons H⁺ no meio e esse aumento se reflete também na condutividade como pode ser observado na Fig. 3. Apesar de nos sistemas PTA/PVAL, em concentrações baixas de PVAL, a solução apresenta condutividade elevada, a taxa de aumento da condutividade com a concentração do PVAL é menor. Em concentrações elevadas de PVAL esses sistemas passam a ter condutividades menores que o sistema sem PTA. Esse comportamento também pode ser explicado pelas interações hidrogênio entre os oxigênios ligados ao átomo de tungstênio e os hidrogênios das hidroxilas do PVAL. À medida que a temperatura aumenta, essas interações se tornam mais fracas, fazendo com que a dk/dc seja menor. Em 30 e 35 °C, a condutividade dos sistemas torna-se menor provavelmente devido ao fato do PTA/PVAL estarem tão hidratados e, portanto terem suas mobilidades iônicas reduzidas.

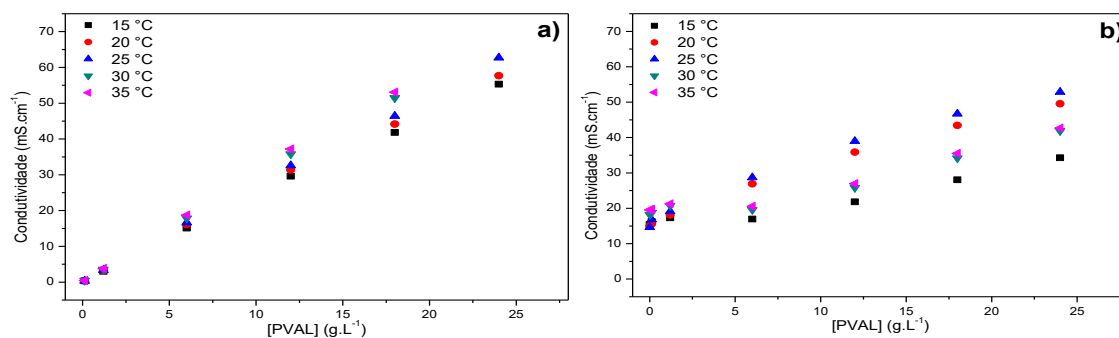


Figura 3: Condutividade dos sistemas aquosos em função da concentração de PVAL na presença de sem (a) e com PTA (b) em diferentes temperaturas.

A Fig. 4 mostra que nas soluções sem a presença do PTA há um significativo aumento da viscosidade com a concentração de PVAL, pois ele é solvatado pela água e pode, em solução assumir conformação próxima a de bastão, aumentando a viscosidade. As interações entra PTA/PVAL fazem com que a interação com o solvente, nesta temperatura não seja significativa, fazendo com que o sistema enovele e, com isso tenha sua viscosidade reduzida.

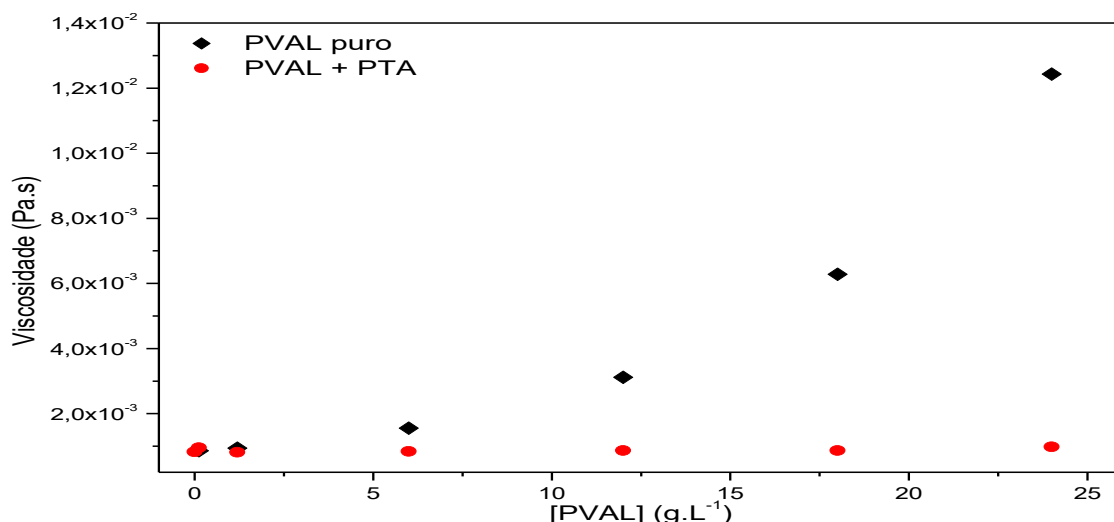


Figura 4: Viscosidade dos sistemas aquosos em função da concentração de PVAL na presença de sem e com a presença de PTA na temperatura de 25 °C.

Conclusões

Os sistemas obtidos a partir desse material com PVAL em meio aquoso revelaram que houve a interação entre o precursor de óxido de tungstênio e o agente estruturante adotado, pois, o comportamento da solução de PVAL é modificado pela presença do PTA. A relação entre estruturação em meio aquoso e pós formados de óxido de tungstênio está sendo investigada e esperamos ver diferentes morfologias diferentes nessa faixa de concentração, visto que as propriedades físico-químicas se alteraram significativamente em meio aquoso.

Agradecimentos

Ao CNPQ, CAPES e PROPESQ/UFRGS (2015- 13552) pelo suporte financeiro.

Referências

1. I.T.S. Garcia; D.S. Corrêa; D.S. de Moura; J.C.O. Pazinato; M.B. Pereira; N.B.D. da Costa, Surf. Coat. Tech. 2015, 283, 177.
2. L.H. Jiang; X.Y. Tan; T. Xiao; P. Xiang, Thin Solid Films 2017, 622, 71.
3. N.B.D. da Costa; J.C.O Pazinato; G. Sombrio; M.B. Pereira; H. Boudinov; A. Gundel; E.C. Moreira; I.T.S. Garcia, Thin Solid Films 2015, 578, 124.
4. P. Lu; W. Zhou; Y. Li; J.C. Wang; P. Wu, Appl. Surf. Sci. 2017, 399, 396.
5. L.K. Zhao; J.J. Lu, Appl. Surf. Sci. 2017, 402, 369.
6. H.D. Zheng; J.Z. Ou; M.S. Strano; R.B. Kaner; A. Mitchell; K. Kalantar-Zadeh, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 2175.
7. A. Memar; C. M. Phan; M. O. Tade, Appl. Surf. Sci. 2014, 305, 760.
8. A. Amri; Z. T. Jiang; T. Pryor; C. Y. Yin; S. Djordjevic, Renew. Sust. Energ. Rev. 2014, 36, 316.
9. G. H. Teo; R. P. Kuchel; P. B. Zetterlund; S. C. Thickett, Polym. Chem. 2016, 7, 6575.
10. W. Wang; Y. X. Pang; S. N. B. Hodgson, Microporous Mesoporous Mat. 2009, 121, 121.
11. M. Deepa; T. K. Saxena; D. P. Singh; K. N. Sood; S. A. Agnihotry, Electrochim. Acta 2006, 51, 1974.
12. W. Wang; Y. X. Pang; S. N. B. Hodgson, J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010, 54, 19.
13. W. H. Lai; J. Shieh; L. G. Teoh; M. H. Hon, Nanotechnology 2006 17, 110.

14. A. Cremonesi; Y. Djaoued; D. Bersani; P. P. Lottici, *Thin Solid Films* 2008, 516, 4128.
15. M. Epifani; T. Andreu; J. Arbiol; R. Diaz; P. Siciliano; J. R. Morante, *Chem. Mat.* 2009, 21, 5215.
16. B. Pecquenard; S. Castro-Garcia; J. Livage; P.Y. Zavalij; M.S. Whittingham; R. Thouvenot, *Chem. Mat.* 1998, 10, 1882.
17. C. Y. Kim; S. H. Huh; D. H. Riu, *Mater. Chem. Phys.* 2009, 116, 527.