

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E BIOLOGIA**

**ESTUDO DA DOPAGEM NO ÓXIDO DE MANGANÊS
TIPO ESPINÉLIO NANOESTRUTURADO NO
DESEMPENHO DE UM SENSOR POTENCIOMÉTRICO
PARA ÍONS LÍTIO.**

Diego Noé David-Parra

Orientador: **Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira**

Presidente Prudente

2012

DIEGO NOÉ DAVID-PARRA

ESTUDO DA DOPAGEM NO ÓXIDO DE MANGANÊS TIPO ESPINÉLIO
NANOESTRUTURADO NO DESEMPENHO DE UM SENSOR POTENCIOMÉTRICO
PARA ÍONS LÍTIO.

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
Professor Doutor
FCT/UNESP – Presidente Prudente
Orientador

Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira
Professor Doutor
FCT/UNESP – Presidente Prudente

Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro
Professor Doutor
IQ/USP - São Carlos

Presidente Prudente, 11 de maio de 2012

David-Parra, Diego Noé.

Estudo da dopagem no óxido de manganês tipo espinélio nanoestruturado no desempenho de um sensor potenciométrico para íons lítio / Diego Noé David-Parra. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2012.

56 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Marcos Fernando de Souza Teixeira
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Óxido de Manganês. 2. Potenciometria. 3. Lítio. I. David-Parra, Diego Noé. II. Teixeira, Marcos Fernando de Souza. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Estudo da dopagem no óxido de manganês tipo espinélio nanoestruturado no desempenho de um sensor potenciométrico para íons lítio.

CDU – 543.554

Dedicatória

*Primeiramente dedico este trabalho
à Deus, agradecendo pela vida, e
permitindo o desenvolvimento deste.*

*Aos meus pais Demilson e Aparecida, pelo apoio nos melhores e piores
momentos durante toda a minha vida, expondo quais são as
dificuldades do mundo e ajudando a superá-los.
Aos meus pais de coração Luiz Vanderlei (in memoriam) e Maria Auxiliadora,
pela convivência nos últimos anos, e por me ensinar o verdadeiro valor
da vida, mostrando que bondade é sinônimo de felicidade.*

*Dedico também aos meus irmãos José Roberto e Lucas,
por saber que tenho um porto firme onde posso confiar.
Aos meus irmãos Leonardo, Vitor e Maria Luíza,
mais que irmãos de sangue, vocês estão
e estarão sempre em meu coração.*

*À minha namorada, Juliana,
ajudando a superar momentos difíceis, e
compartilhando comigo, momentos felizes.*

*"Talvez não tenha conseguido
fazer o melhor, mas lutei para
que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser,
mas Graças a Deus,
não sou o que era antes."*

(Martin Luther King)

Agradecimentos

Ao **Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira** pela orientação durante seis anos em minha pequena carreira acadêmica, e principalmente pela amizade durante todos estes anos.

Ao **Prof. Dr. Nerilson Bocchi** pela atenção e colaboração crucial para a realização deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira** pela contribuição e disponibilização do equipamento para realização da difratometria de raios-x.

Ao **Prof. Dr. Homero Marques Gomes** pela amizade e irreverência durante todos estes anos, não somente pelos ensinamentos acadêmicos, mas também como lidar com pessoas e especialmente com a vida.

Aos **Professores do Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP Presidente Prudente** pelos ensinamentos e apoio.

Aos **Professores do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE) da UNESP São José do Rio Preto** pelos ensinamentos e apoio.

Aos amigos **Bruno César Prior Rocha, Carlos Conde (Mow) e Vitor Cid Ferrizzi (Vitão)** pela amizade e experiências realizadas durante minha estadia na cidade de São José do Rio Preto.

Ao amigo/irmão **Fernando Henrique Cincotto** com quem pude construir um laço tamanho que seria demérito chamar de amizade.

Ao amigo **Yuri Alves de Oliveira** pelos anos de amizade verdadeira e sincera, obrigado por ser esse exemplo de amigo.

Aos colegas do grupo **Trupe Quimiatividade e do Grupo de Pesquisa de Eletroanalítica e Sensores (GPES)**, **Ana Carolina, André, Bruno Freitas, Camila Proença, Camila Fernanda, Camila Rizzardi, Cibely, Denilson, Danielle, Juliane, Larissa, Luan, Natália, Paulo Raymundo, Ranulfo, Thaísa, Yan** em especial à **Flávia Fernandes e Wesley** por ajudarem no desenvolvimento do meu projeto e pelo compartilhamento dos conhecimentos adquiridos.

À **Família Cabrera** de Álvares Machado, por me acolher em seu seio como um filho, e nunca me deixar desamparado quando mais necessitado.

À **Família David Parra**, pela força nos momentos de descanso em Tabapuã, me apoiando e incentivando sempre.

A todos do **Colégio Gênesis/Objetivo**, pela amizade e aprendizado durante todos estes anos.

E a todos os **amigos** que conheci na Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) UNESP – Presidente Prudente, em especial à secretária **Juvanir** e ao técnico **Paulo**.

Obrigado a todos!

Glossário

a	Atividade
Å	Angstrom
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de Prata
Al	Alumínio
B	Câmara de Bolha
Ba	Bário
BaCl	Cloreto de Bário
C	Concentração
Ca	Cálcio
CaCl₂	Cloreto de Cálcio
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cs	Césio
E	Potencial
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
E_{est}	Potencial estabilizado
EI	Eletrodo Indicador
E_i	Potencial inicial
EIS	Eletrodo de íon seletivo
EPCM	Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado
ER	Eletrodo de Referência
F	Constante de Faraday

F	Flúor
Ga	Gálio
i	Espécies
I	Corrente elétrica
K	Potássio
K^{pot}	Coeficiente de seletividade potenciométrica
l	Fase líquida
L	Litros
Li	Lítio
log	Logaritmo
M	Metal
m	Fase metálica
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
n	Número de mols
N	Ânion
Na	Sódio
Ni	Níquel
N_i	Número de espécies
P.A.	Pró Analysis (Grau de Pureza Analítica)
PS	Supressor de Pulso
PVC	Policloreto de vinila
R	Constante universal dos gases
Rb	Rubídio
RI	Raio Iônico

S	Enxofre
s	Fase sólida
Sr	Estrôncio
T	Temperatura
μ_i	Potencial eletroquímico
V	Volts
Z	Função de partição
z	Carga

Lista de figuras

- Figura 1:** Primeiro eletrodo de membrana líquida seletivo a Ca^{+2} , desenvolvido por Ross. Adaptado de [2]..... 2
- Figura 2:** Eletrodo de membrana de PVC desenvolvido por Mooby *et al* [3; 4]..... 3
- Figura 3:** Primeiro eletrodo de íon-seletivo recoberto construído por Cattrall e Freiser [6]..... 3
- Figura 4:** Esquemática da determinação de íons cálcio por eletrodo de íon-seletivo, onde (Ca) é o eletrodo de íons cálcio, (R) eletrodo de calomelano, (PS) Supressor de Pulso e (B) câmara de bolha [13]..... 5
- Figura 5:** construção do eletrodo de pasta de carbono, onde (1) é a Pasta, (2) Tampa de Teflon, (3) fio de platina, (4) tubo plástico, (5) tudo de vidro e (6) plug [18]. 6
- Figura 6:** Esquema representativo de uma estrutura do tipo espinélio [38]. 12
- Figura 7:** Esquema representativo do preenchimento do orbital e_g antiligante nos íons Mn^{3+} e da distorção Jahn-Teller que ocorre nos íons Mn^{3+} após sucessivos ciclos de carga e descarga realizados nos catodos de espinélio LiMn_2O_4 14
- Figura 8:** Potenciostato/Galvanostato $\mu\text{AUTOLAB}$ Type III, conectado a cela eletroquímica contendo Eletrodo de Referência (ER), Eletrodo Indicador (EI). 19
- Figura 9:** Difratoogramas de raios X da matriz do óxido de manganês tipo espinélio dopado, sendo A - $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$, B - $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$, C - $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ 20
- Figura 10:** Ficha cristalográfica PDF 89-8325 Lithium Manganese Oxide. 21
- Figura 11:** Representação da fase sólido do óxido de manganês em contato com um condutor inerte e um eletrólito [37]..... 23
- Figura 12:** Voltamograma cíclico típico obtido em uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} para o EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10. 24
- Figura 13:** Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da velocidade de varredura na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10..... 25
- Figura 14:** Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da velocidade de varredura na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9,5. 25

Figura 15: Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da velocidade de varredura na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.	26
Figura 16: Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da concentração de íons lítio na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ em 05 mV s^{-1} em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.	27
Figura 17: Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da concentração de íons lítio na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ em 05 mV s^{-1} em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9,5.	28
Figura 18: Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da concentração de íons lítio na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ em 05 mV s^{-1} em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.	28
Figura 19: Estudo do tempo de estabilização do potencial do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ vs. tempo para diferentes concentrações de íons lítio na etapa de ativação, sendo A - $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, B - $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, C - $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e D - $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	29
Figura 20: Estudo do tempo de estabilização do potencial do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ vs. tempo, para diferentes concentrações de íons lítio na etapa de ativação, sendo A - $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, B - $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, C - $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e D - $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	30
Figura 21: Estudo do tempo de estabilização do potencial do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ vs. tempo para diferentes concentrações de íons lítio na etapa de ativação, sendo A - $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, B - $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, C - $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e D - $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	30
Figura 22: Efeito do pH na resposta potenciométrica do óxido de manganês tipo espinélio dopado ($\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$).	34
Figura 23: Efeito do pH na resposta potenciométrica do óxido de manganês tipo espinélio dopado ($\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$).	35
Figura 24: Efeito do pH na resposta potenciométrica do óxido de manganês tipo espinélio dopado ($\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$).	36
Figura 25: Resposta potenciométrica do sensor dopado com gálio para diferentes concentrações de Li^+ . A) $4,99 \times 10^{-3}$; B) $9,99 \times 10^{-3}$; C) $3,49 \times 10^{-2}$; D) $5,96 \times 10^{-2}$; E) $1,09 \times 10^{-1}$; F) $1,57 \times 10^{-1}$; G) $2,77 \times 10^{-1}$; H) $3,94 \times 10^{-1}$; I) $6,19 \times 10^{-1}$; J) $8,34 \times 10^{-1}$; K) $1,23$ e L) $1,62 \text{ mmol L}^{-1}$	38
Figura 26: Resposta potenciométrica do sensor dopado com gálio e enxofre para diferentes concentrações de Li^+ . A) $4,99 \times 10^{-3}$; B) $9,99 \times 10^{-3}$; C) $3,49 \times 10^{-2}$; D) $5,96 \times 10^{-2}$; E) $1,09 \times 10^{-1}$; F) $1,57 \times 10^{-1}$; G) $2,77 \times 10^{-1}$; H) $3,94 \times 10^{-1}$; I) $6,19 \times 10^{-1}$; J) $8,34 \times 10^{-1}$; K) $1,23$ e L) $1,62 \text{ mmol L}^{-1}$	38

Figura 27: Resposta potenciométrica do sensor dopado com gálio e flúor para diferentes concentrações de Li^+ . A) $4,99 \times 10^{-3}$; B) $9,99 \times 10^{-3}$; C) $3,49 \times 10^{-2}$; D) $5,96 \times 10^{-2}$; E) $1,09 \times 10^{-1}$; F) $1,57 \times 10^{-1}$; G) $2,77 \times 10^{-1}$; H) $3,94 \times 10^{-1}$; I) $6,19 \times 10^{-1}$; J) $8,34 \times 10^{-1}$; K) 1,23 e L) 1,62 mmol L^{-1}	39
Figura 28: Resposta potenciométrica obtida para o eletrodo modificado dopado $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$, em função do logaritmo da concentração de íons lítio em solução tampão Tris.....	40
Figura 29: Resposta potenciométrica obtida para o eletrodo modificado dopado $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$, em função do logaritmo da concentração de íons lítio em solução tampão Tris.....	40
Figura 30: Resposta potenciométrica obtida para o eletrodo modificado dopado $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$, em função do logaritmo da concentração de íons lítio em solução tampão Tris.....	41
Figura 31: Limite de detecção em função do parâmetro de célula unitária para cada óxido dopado.....	42
Figura 32: Sensibilidade do sensor potenciométrico em função da dopagem do óxido.....	44
Figura 33: Logaritmo dos coeficientes de seletividade potenciométrica ($\log K_{\text{Li},X}^{\text{pot}}$) do $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$	46
Figura 34: Logaritmo dos coeficientes de seletividade potenciométrica ($\log K_{\text{Li},X}^{\text{pot}}$) do $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$	46
Figura 35: Logaritmo dos coeficientes de seletividade potenciométrica ($\log K_{\text{Li},X}^{\text{pot}}$) do $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$	47
Figura 36: Logaritmo do coeficiente de seletividade potenciométrica ($\log K_{\text{Li},X}^{\text{pot}}$) versus raio iônico (RI) para metais alcalinos.	47
Figura 37: Logaritmo do coeficiente de seletividade potenciométrica ($\log K_{\text{Li},X}^{\text{pot}}$) versus raio iônico (RI) para metais alcalino terrosos.	48

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 – Eletrodo de íon seletivo.....	1
1.1.1 - Eletrodo de íon-seletivo através da história.....	1
1.2 - Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado (EPCM).....	4
1.2.1 – A pasta de carbono na história.....	4
1.3 – Lítio.....	7
1.3.1 – Utilização do Lítio como fármaco.....	7
1.3.2 – Determinação de íons lítio.....	8
1.4 - Óxido de Manganês.....	11
1.4.1 - Óxido de Manganês tipo Espinélio.....	11
1.4.2 - Efeito Jahn-Teller no Óxido de Manganês tipo Espinélio.....	13
1.4.3 - Dopagem no Óxido de Manganês tipo Espinélio.....	15
2. Objetivos.....	16
2.1 - Objetivo.....	16
2.2 - Objetivos específicos.....	16
3. Parte Experimental.....	17
3.1 - Materiais e Reagentes.....	17
3.2 - Síntese dos Óxidos de Manganês tipo espinélio dopados.....	17
3.3 - Caracterização do Óxido de Manganês tipo Espinélio.....	18

3.4 - Construção do Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado (EPCM).	18
3.5 - Avaliação do desempenho potenciométrico do sensor.	19
4. Resultados e Discussões.....	20
4.1 - Caracterização do óxido de manganês.	20
4.2 - Resposta potenciométrica do sensor em relação à atividade de íons lítio	21
4.2.1 – Otimização dos parâmetros para a Ativação do Sensor Potenciométrico.	23
4.2.1.1 - Influência da velocidade de varredura na ativação do sensor	24
4.2.1.2 - Influência da concentração de íons lítio na ativação do sensor	26
4.2.2 - Ativação e tempo de estabilização do eletrodo.....	29
4.2.3 - Influência do pH na sensibilidade do sensor.	34
4.2.4 - Avaliação do desempenho potenciométrico.....	37
4.2.4.1 - Sensibilidade	43
4.2.5 - Estudo do coeficiente de seletividade	45
5. Conclusão	49
6. Futuros Trabalhos.....	50
7. Referências bibliográficas	51

Resumo

No presente trabalho estudo-se o desempenho eletroquímico de sensores a base de óxido de manganês (IV) do tipo espinélio dopado, para determinação potenciométrica de íons lítio. A matriz porosa de óxido de manganês é formada por unidades de blocos de MnO_6 octaédricos que podem formar diferentes estruturas cristalinas. O óxido de manganês tipo espinélio apresenta uma estrutura tridimensional com túneis estruturais próprios e adequados para a inserção do íon lítio. Entretanto, o desempenho eletroquímico desse óxido diminui quando submetido a várias ciclagens de inserção e extração do íon lítio na estrutura do óxido, devido ao efeito de Jahn-Teller (distorção de rede cristalina). Para minimizar o efeito Jahn-Teller, a substituição parcial do íon manganês e do oxigênio por cátions de metais de transição e/ou de ânions, respectivamente, tem sido estudado por vários grupos de pesquisa com objetivo de melhorar o desempenho eletroquímico do óxido na construção de baterias recarregáveis. Dessa forma, foi investigado o comportamento potenciométrico de óxidos de manganês dopados e avaliada sua futura aplicabilidade na determinação do cátion lítio. A resposta potenciométrica para esse cátion é baseada no mecanismo de inserção topotática redox pode ser representada por:



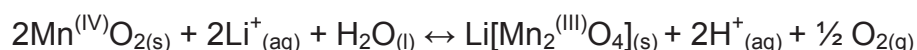
Os óxidos de manganês dopados estudados foram: $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}$; $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ e $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$. Estes óxidos mostraram-se promissores para determinação de íons lítio, pois apresentaram uma maior sensibilidade (80,16, 87,02 e 94,39 mV dec^{-1} , respectivamente) quando comparados ao óxido de manganês tipo espinélio não dopado, o qual apresentou uma sensibilidade de 78,9 mV dec^{-1} para pH 8,3. Com relação ao intervalo linear de resposta potenciométrica

foi observado um resultado satisfatório para os óxidos dopados ($5,96 \times 10^{-5}$ a $1,62 \times 10^{-3}$, $3,49 \times 10^{-5}$ a $1,62 \times 10^{-3}$ e $3,80 \times 10^{-4}$ a $1,62 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de íons lítio, respectivamente). Porém não apresentou diferença significativa quando comparado ao óxido não dopado que obteve um intervalo linear potenciométrico de $8,6 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ para íons lítio. De acordo com a sensibilidade e intervalo linear de resposta, foi possível observar o efeito direto da dopagem aniônica, evidenciando uma modificação nítida no desempenho eletroquímico do óxido, efeito que interfere principalmente na sensibilidade do sensor. Pode-se observar que a sensibilidade apresentou a seguinte ordem $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98} > \text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98} > \text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}$, este desempenho está diretamente ligado à afinidade eletrônica do ânion dopante no óxido de manganês.

Palavras chave: Óxido de Manganês, Potenciometria, Lítio, Espinélio, Efeito de dopagem.

Abstract

The electrochemical performance of the sensors based on doped spinel-type manganese (IV) oxide for lithium ions potentiometric determination was studied in this work. The porous matrix of manganese oxide is formed by MnO_6^- octahedral structure, which may form different crystal structure. The spinel-type manganese oxide has a three-dimensional structure with own structural tunnels and suitable for the insertion of lithium ion. However, the electrochemical performance this oxide decreases when subjected to various cycles of lithium ions insertion and extraction into oxide structure, ascribed to Jahn-Teller effect (crystal lattice distortion). Thus, to minimize the Jahn-Teller effect, the partial substitution of manganese and oxygen ions by transition metal cations and/or anions, respectively, has been studied by many research groups with the objective of improving the electrochemical performance of oxide in the construction of rechargeable batteries. Accordingly, the potentiometric behavior of the doped manganese oxide and your application in the lithium cation determination were investigated and evaluated. The potentiometric response for lithium cation was based on topotactic insertion mechanism:



The doped manganese oxide studied were: $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}$; $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ e $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$. This oxides showed promising application, because presented great sensibility (80.16; 87.02 and 94.39 mV/dec, respectively) when compared to undoped spinel-type manganese oxide, before studied by Teixeira and coauthor, which presented a sensibility of 78.9 mV/dec for pH 8.3. In relation to linear range of response, the result were satisfactory for doped oxide (5.96×10^{-5} to 1.62×10^{-3} , 3.49×10^{-5} to 1.62×10^{-3} e 3.80×10^{-4} to 1.62×10^{-3} mol L⁻¹,

respectively), however, not showed significant difference when compared to undoped oxide which obtained a linear range of 8.6×10^{-5} to 1.0×10^{-2} mol L⁻¹. According to sensibility and range linear of response, we can observe the doping anionic effect, showing a clearly change on electrochemical performance, which is more related to the sensor sensitivity. The sensibility order of the $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ > $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ > $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}$, can be observed. This behavior can be ascribed to the bond strength of the anion. Another factor of great importance is the increase of ion exchange sites caused by the partial doping of the oxide, where oxygen is replaced in part by the dopant anion in the manganese oxide.

Key words: Oxide Manganese, Potentiometry, Lithium, Spinel.

1. Introdução

1.1 – Eletrodo de íon seletivo.

Eletrodos de íon seletivos (EISs) podem ser definidos como sensores eletroquímicos que permitem monitorar a atividade iônica de uma espécie na presença de outros íons [1]. Por meio de um sinal mensurável de potencial elétrico (E), diretamente proporcional ao logaritmo da atividade iônica da espécie. Este potencial é fornecido pela diferença de potencial entre um eletrodo de referência e o eletrodo indicador, o EIS. A relação entre a atividade iônica da espécie em solução e o potencial medido é expressa pela Equação de Nernst,

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln a_1 \quad (1)$$

na qual R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ V C K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta em Kelvin, F é a constante de Faraday ($96485,31 \text{ C mol}^{-1}$), a_1 a atividade iônica do analito e \pm será positivo para espécies catiônicas e negativo para espécies aniônicas. A equação pode ser rearranjada em função do logaritmo da concentração da espécie, este artifício aplica-se apenas quando a força iônica da solução é constante e para soluções de baixas concentrações ($C < 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

$$E = E^{\circ} \pm 2,303 \frac{RT}{nF} \log C \quad (2)$$

1.1.1 - Eletrodo de íon-seletivo através da história.

Um marco importante na história da eletroquímica ocorre durante a década de 60, quando Ross em 1967 desenvolveu o primeiro eletrodo de membrana líquida sensível a íons cálcio [2]. O eletrodo era composto por um tubo de 1 cm de diâmetro, contendo um eletrodo Ag/AgCl em seu interior, imerso em solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) em agar-agar, e selado com uma membrana de acetato de celulose impregnada

com o trocador iônico *bis*-didecilsulfato de cálcio em uma das extremidades, agindo como material ativo conforme ilustrado na Figura 1.

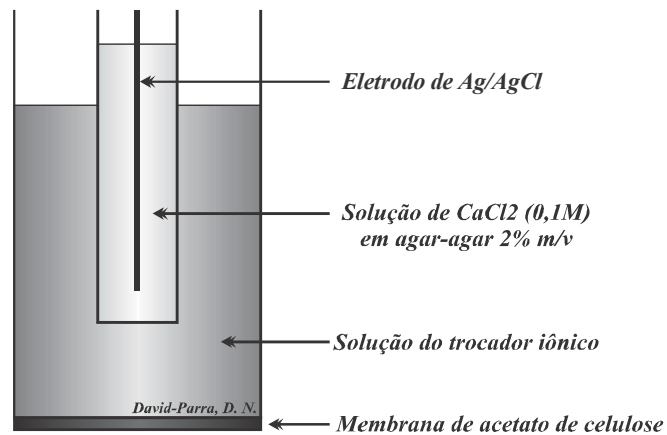


Figura 1: Primeiro eletrodo de membrana líquida seletivo a Ca^{+2} , desenvolvido por Ross. Adaptado de [2].

Com estudo feito por Moody *et al* [3; 4] foi possível a construção de um sensor mais vantajoso, como por exemplo, baixo tempo de resposta, maior tempo de vida útil, facilidade de manuseio e, mais importante, a redução significativa na resistência elétrica [2]. O eletrodo foi construído substituindo a membrana de celulose utilizada por Ross, por uma membrana de PVC com 0,5 mm de espessura contendo o mesmo trocador iônico de acordo com a Figura 2.

Com o avanço dos eletrodos no decorrer dos anos, Hirata e Date [5] construíram o primeiro eletrodo recoberto, o qual se baseava em um disco de cobre envolto por uma borracha de silicone impregnada com sulfato de cobre (I). A partir deste eletrodo, Catrall e Freiser [6] utilizaram uma membrana de PVC para criar o primeiro eletrodo de platina recoberto demonstrado na Figura 3. O sensor seletivo a cálcio foi construído com o recobrimento de um fio de platina com uma mistura de PVC e *bis*-didecilsulfato de cálcio em ciclohexona.

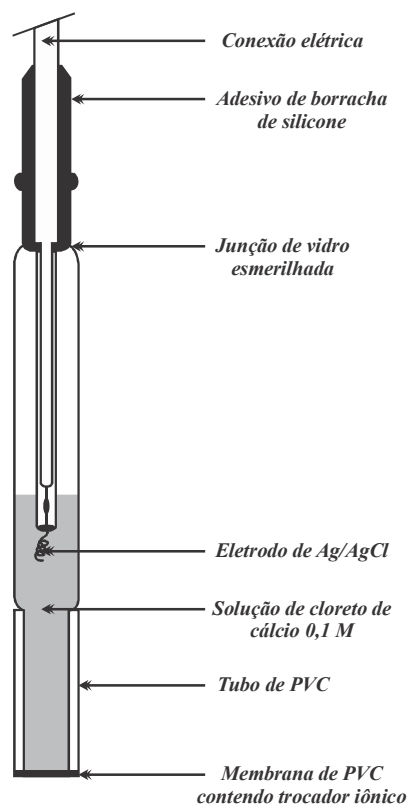


Figura 2: Eletrodo de membrana de PVC desenvolvido por Mooby *et al* [3; 4].

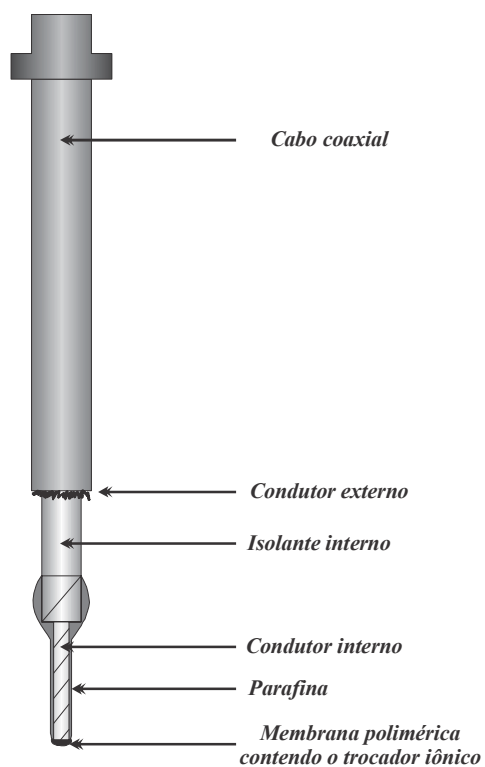


Figura 3: Primeiro eletrodo de íon-seletivo recoberto construído por Cattrall e Freiser [6].

Atualmente os eletrodos de íon-seletivos são muito utilizados para diversos fins, e aplicados como eletrodos indicadores em técnicas como potenciometria [7], voltametria [8] e coulometria [9]. A aplicação deste tipo de eletrodo é muito importante em diversas áreas, como por exemplo, no âmbito ambiental pode ser aplicado na determinação de pesticidas em água [10] e na análise clínica como na determinação de cálcio por cronopotenciometria [11]

1.2 - Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado (EPCM)

1.2.1 – A pasta de carbono na história.

Durante décadas a pasta de carbono tem sido utilizada como sensor de íon seletivo, inicialmente por Adams no ano de 1958, com a primeira publicação "Carbon Paste Electrodes" [12]. Porém um ponto crucial desta história foram os chamados "Selectrodes" desenvolvidos por Ruzicka et al. [13]. Em 1969 foi desenvolvido o primeiro eletrodo seletivo sólido tendo como material o grafite, o primeiro "selectrode" foi testado para a determinação da atividade de íons cálcio em soro fisiológico por potenciometria, em fluxo contínuo conforme descrito na Figura 4 [13].

O experimento de Ruzicka obteve êxito, apresentando vantagens como o baixo consumo de reagentes comparado à colorimetria e à absorção atômica. O desenvolvimento de um eletrodo de íon seletivo a base de grafite trouxe algumas vantagens, como por exemplo a baixa resistência ohmiônica, fácil preparo, possível renovação da superfície e rápida resposta potenciométrica, estes aspectos garantiram uma faixa linear satisfatória entre 10^{-1} a 10^{-5} mol L⁻¹ de Ca²⁺. A partir deste foram construídos sensores seletivos à diversos íons [14; 15; 16; 17].

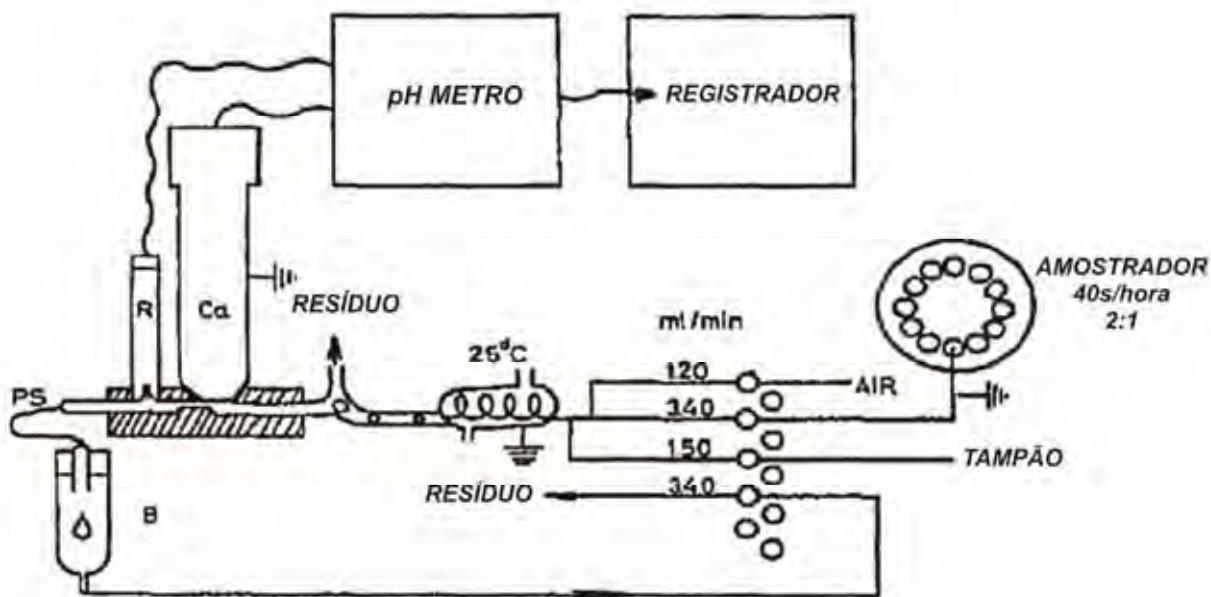


Figura 4: Esquematização da determinação de íons cálcio por eletrodo de íon-seletivo, onde (Ca) é o eletrodo de íons cálcio, (R) eletrodo de calomelano, (PS) Supressor de Pulso e (B) câmara de bolha [13].

Após estes estudos, os primeiros autores de que se tem notícia, a utilizarem um eletrodo a base de pasta de carbono foram Mesaric e Dahmen [18], que desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono para determinação potenciométrica de haletos e íons prata(I). O sensor potenciométrico foi constituído, basicamente, por pó de carbono e óleo mineral (aglutinante) contendo uma mistura de haletos de prata, conforme Figura 5. Assim, as principais vantagens no desenvolvimento deste sensor foram a baixa resistência ohmônica e a rápida resposta potenciométrica.

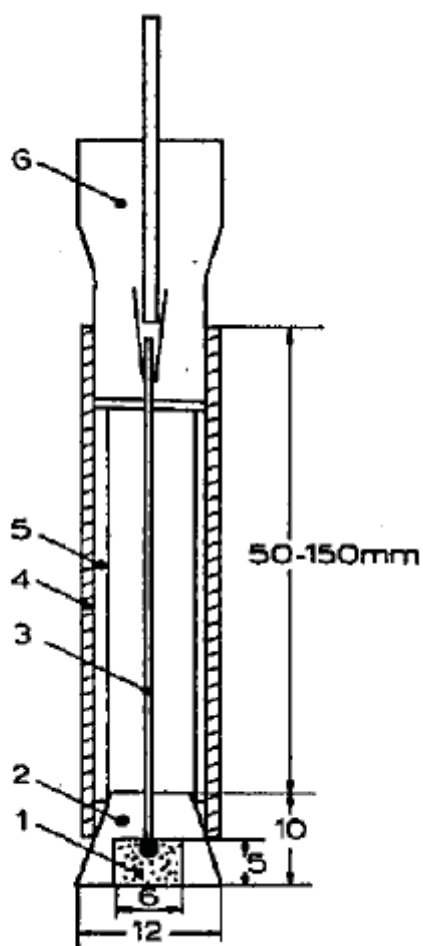


Figura 5: construção do eletrodo de pasta de carbono, onde (1) é a Pasta, (2) Tampa de Teflon, (3) fio de platina, (4) tubo plástico, (5) tudo de vidro e (6) plug [18].

Os eletrodos de pasta de carbono foram os sucessores dos eletrodos de membrana polimérica na determinação de diversos íons, principalmente para ânions [19]. Comparado ao eletrodo de membrana polimérica, o eletrodo de pasta de carbono mostrou-se promissor devido a facilidade de preparo, renovação da superfície eletroativa, intervalo de resposta satisfatório e estável.

Com a ascensão deste tipo de eletrodo no meio científico, Kalcher e colaboradores publicaram um artigo de revisão visando a aplicação dos eletrodos de pasta de carbono em análises eletroquímicas durante os anos 1990 até 1993. Dentre as

diversas aplicações do eletrodo de pasta de carbono a mais comumente encontrada é a determinação voltamétrica [20].

1.3 – Lítio.

1.3.1 – Utilização do lítio como fármaco.

O corpo humano contém uma quantidade mínima de íons lítio, a qual se torna desprezível na atuação do corpo humano não exercendo nenhuma função conhecida. Um indivíduo saudável deve excretar um valor basal de 2,32 $\mu\text{mol}/24\text{h}$ para homem, enquanto para mulher o índice é de 2,78 $\mu\text{mol}/24\text{h}$ [21]. Desta maneira, o desenvolvimento de sensores para o monitoramento de íons lítio em soro sanguíneo e urina são de extrema importância em análise clínica, de indivíduos que façam o uso do medicamento.

Os sais de lítio são utilizados desde 1945 [22] no tratamento de transtornos psiquiátricos, como exemplo o transtorno bipolar de humor [23]. A dosagem deste elemento no organismo é realizada através do monitoramento dos níveis de lítio no sangue do indivíduo que faz uso contínuo de medicamentos a base de lítio. Essa dosagem, chamada litemia, é realizada com a finalidade de monitorar os níveis terapêuticos e evitar episódios de mania (euforia) e/ou prevenir futuros episódios, tanto de mania quanto de depressão [24].

Entretanto, o nível de tolerância de íons lítio no sangue humano está entre 3,47 mg L^{-1} (0,5 mmol L^{-1}) e 6,94 mg L^{-1} (1,0 mmol L^{-1}), obrigando assim um controle periódico desse cátion, evitando reações adversas provocadas por superdosagens de íons lítio [25; 26]. A espectroscopia de emissão atômica (EEA) é a técnica mais comum utilizada para a determinação de lítio em amostras biológicas, porém não é viável para análises clínicas principalmente por ter um custo muito elevado por análise. Outro fator

é a complexidade do equipamento que exige do técnico um preparo com alto grau de dificuldade, sendo assim, as análises com eletrodos de íon seletivo levam grande vantagem.

1.3.2 – Determinação de íons lítio.

Na literatura são encontrados diversos métodos para análise de íons lítio [26; 27], desde experimentos simples como o desenvolvido por Okumura [28], em que se analisa a presença de lítio em sais utilizando fotometria de chama, como também, a inovadora técnica desenvolvida por Lafer et al [29; 30] que determina os níveis de lítio no cérebro por ressonância magnética, comparando aos níveis séricos encontrados por análises clínicas.

A maioria dos sensores potenciométricos desenvolvidos encontrados na literatura para a determinação de íons lítio são eletrodos seletivos de membrana líquida contendo carregadores neutros (ionóforos) [31; 32; 33]. Dentro deste grupo de sensores, a construção de eletrodos cerâmicos tem sido proposta por Cretin e colaboradores [34; 35]. Esses estudaram as características físico-químicas e a aplicação do material cerâmico $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2+x}(\text{PO}_4)_3$ na preparação de eletrodos seletivos a íons lítio. O eletrodo é composto por uma membrana de sol-gel do material cerâmico, apresentou resposta potenciométrica linear até uma concentração de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio e um coeficiente linear de 57 mV dec^{-1} . Diversos outros eletrodos potenciométricos seletivos a íons lítio utilizando materiais cerâmicos similares foram propostos por esse grupo de pesquisa [21; 36]. Um destes sensores foi baseado em uma cerâmica condutora, utilizando uma membrana sensível de Li^+ -NASICON para determinação de íons lítio em sistema de análise em fluxo, utilizando BaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como solução transportadora. Este sensor apresentou vantagens tais como, uma boa frequência de amostragem (20

amostras h^{-1}), baixo limite de detecção ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), e uma sensibilidade que apresentou uma resposta nerstiniana (57 mV dec^{-1}).

Os pioneiros na utilização do óxido de manganês para determinação de íons lítio foram Kanoh e colaboradores em 1993, [37], construindo um eletrodo de platina recoberto com óxido de manganês tipo espinélio, os quais obtiveram uma resposta nernstiana para íons lítio e sem interferência significativa de metais alcalinos e alcalino terrosos. A resposta do sensor potenciométrico foi linear no intervalo entre 3×10^{-6} e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com sensibilidade de $54,2 \text{ mV dec}^{-1}$ em uma faixa de pH entre 4,8 e 9,0.

A principal vantagem do primeiro sensor de óxido de manganês produzido por Kanoh com relação ao eletrodo seletivo de íons lítio produzido a partir de materiais cerâmicos usados por Cretin foi o limite de detecção (3×10^{-6} e $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente).

Nosso grupo de pesquisa tem estudado o comportamento eletroquímico e a aplicação de sensor a base de óxido de manganês tipo espinélio na análise de íons lítio desde 2004 [38]. Este sensor é construído à partir de uma mistura de óxido de manganês tipo espinélio, grafite e óleo mineral. O eletrodo foi aplicado em um sistema de análise em fluxo, estudando parâmetros como vazão, volume de injeção da amostra, pH, solução transportadora e, principalmente, a seletividade do sensor para íons lítio na presença de íons interferentes. Os resultados apresentados foram motivadores para novos estudos, sendo encontrado uma faixa linear de resposta entre $8,6 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio, com sensibilidade de $78,9 \text{ mV dec}^{-1}$.

Recentemente, em colaboração com o Professor Nerilso Bocchi do Departamento de Química da UFSCar foi estudado um eletrodo modificado com óxido de manganês dopado com íon alumínio como sensor potenciométrico para íon lítio [39]. O sinal potenciométrico do sensor foi linearmente dependente do logaritmo da

concentração de íon lítio no intervalo de $5,62 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com uma sensibilidade de $100,13 \text{ mV dec}^{-1}$ e o limite de detecção foi de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Neste trabalho foi comprovado o efeito da dopagem catiônica do íon alumínio, que forneceu maior estabilidade e sensibilidade para sensor potenciométrico para íon lítio em comparação à um eletrodo composto por óxido de manganês tipo espinélio não dopado.

A determinação de íons lítio através do eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de manganês tipo espinélio ocorre por intermédio de uma reação topotática baseada na inserção e extração dos íons lítio na matriz porosa do óxido.

A resposta potenciométrica para estes óxidos são classificadas de super-nernstiana, e a sensibilidade está diretamente relacionada ao aumento de sítio de troca iônica causado pela substituição parcial de íon manganês pelo cátion na estrutura cristalina do espinélio, podendo ser observada a diferença na sensibilidade do óxido não dopado ($78,9 \text{ mV dec}^{-1}$), com relação ao óxido dopado com íons alumínio ($100,13 \text{ mV dec}^{-1}$).

O aumento dos sítios de troca iônica torna a resposta potenciométrica do eletrodo seletivo a íon lítio não somente depende do equilíbrio redox da inserção do cátion na estrutura do óxido, mas também, a contribuição do equilíbrio de troca-iônica (Kano *et al.* 1993).

1.4 - Óxido de Manganês

Os óxidos de manganês se arranjam em diversas estruturas porosas, cuja porosidade é uma característica intrínseca de sua estrutura cristalina [40; 41]. As matrizes porosas de óxido de manganês representam uma grande classe de materiais formada por estrutura octaédrica de MnO_6 . O arranjo destas estruturas é formado pelo compartilhamento dos vértices e/ou arestas dos octaedros de MnO_6 , podendo-se construir estruturas na forma de canais ou lamelas. Em relação ao tamanho de poro, as matrizes porosas de óxido de manganês podem variar desde ultramicroporosas, até mesoporosas. A variação de tamanho dos canais ou distâncias interlamelares que constituem suas estruturas, podem ser controlados de acordo com as condições de síntese. Outras características como tamanho de partícula, tipo e quantidade de defeitos na estrutura, que se refletem nas diferentes propriedades destes materiais, também são dependentes da rota sintética utilizada.

Estes cristais porosos são materiais de grande potencial e interesse devido às suas propriedades específicas e estruturas diversas, tornando-o um adsorvente muito seletivo [42; 43] e catalítico [44; 45], devido a essas propriedades os óxidos de manganês são utilizados como sensores químicos [35; 46].

1.4.1 - Óxido de Manganês tipo Espinélio

Os espinélios são compostos de fórmula geral AB_2O_4 pertencentes ao grupo espacial $Fd3m$, em que os íons O^{2-} estão arranjados em um empacotamento cúbico compacto e os cátions A e B ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. A estrutura de um óxido do tipo espinélio é representada na Figura 6.

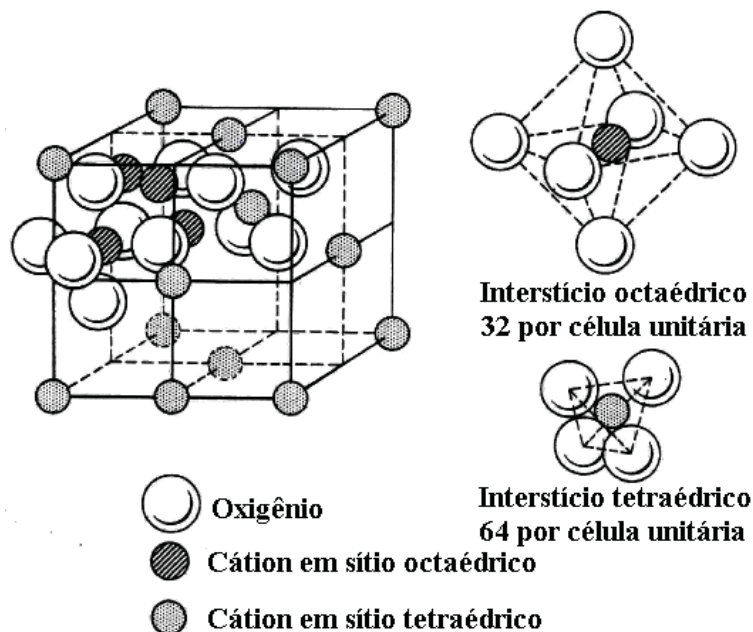


Figura 6: Esquema representativo de uma estrutura do tipo espinélio [38].

Na estrutura do espinélio LiMn_2O_4 , os íons O^{2-} ocupam os sítios 32e do empacotamento cúbico compacto, os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} estão localizados nos interstícios, nove sítios octaédricos 16d e os íons lítio ocupam os sítios tetraédricos 8a para inserções com $0 \leq x \leq 1$ e octaédricos 16c para inserções com $1 \leq x \leq 2$, que ocorrem nas regiões de 4 V e 3 V vs. Li/Li^+ , respectivamente [47]. A estrutura do espinélio LiMn_2O_4 é atrativa para reações de extração e inserção de íons lítio pois apresenta túnel tridimensional para a difusão do íon lítio e sua rede com vacâncias e interstícios permite a compensação de cargas através da variação do estado de oxidação de um dos átomos do retículo (íon manganês), sem alteração da estrutura da rede cristalina, chamada reação topotática: [48].



1.4.2 - Efeito Jahn-Teller no Óxido de Manganês tipo Espinélio

Além de ser investigado extensivamente como material catódico em baterias de íons de lítio, a aplicação deste óxido é promissora para o desenvolvimento de sensores químicos para a determinação de lítio [49; 50]. No entanto, uma das principais desvantagens é a queda de capacidade específica durante sucessivos ciclos de carga e descarga (ciclagens) [51]. Este efeito é uma distorção anisotrópica da simetria cúbica compacta formada pelos íons O^{2-} no espinélio $LiMn_2O_4$ para uma simetria tetragonal, tornando um dos principais obstáculos para a sua aplicação comercial [52; 53]. Este efeito ocorre devido à sua configuração eletrônica, $t_{2g}^3 - e_g$, Mn^{3+} , a qual pode induzir distorção Jahn-Teller [54]. Esta distorção local está intimamente relacionada ao preenchimento (no processo de descarga) e desocupação (no processo de carga) do orbital antiligante e_g dos íons Mn^{3+} durante sucessivos ciclos de carga e descarga realizados no cátodo de espinélio $LiMn_2O_4$, como representado no esquema (Figura 7).

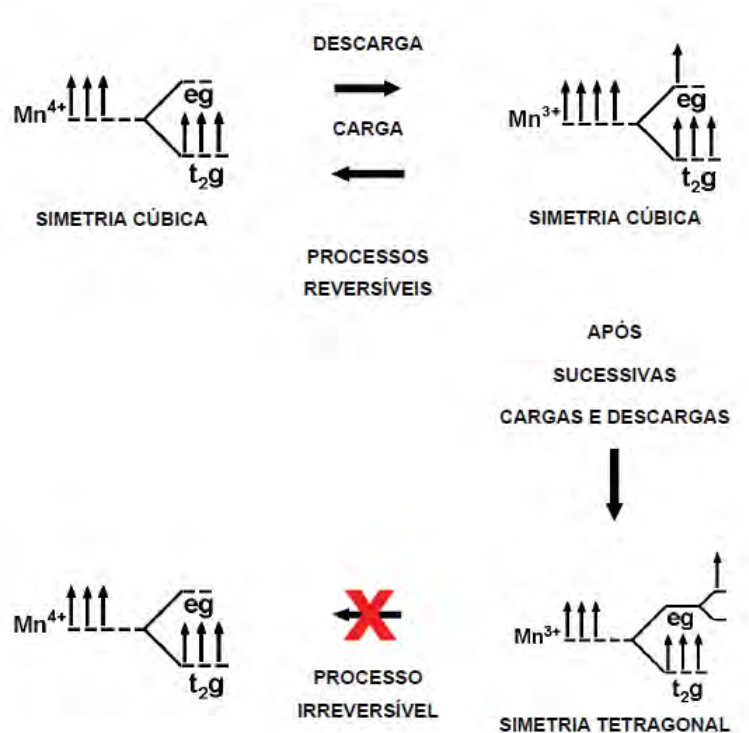


Figura 7: Esquema representativo do preenchimento do orbital e_g antiligante nos íons Mn^{3+} e da distorção Jahn-Teller que ocorre nos íons Mn^{3+} após sucessivos ciclos de carga e descarga realizados nos cátodos de espinélio $LiMn_2O_4$.

Na literatura é descrito que os íons de manganês em $LiMn_2O_4$ estão em dois estados de oxidação, constituído por 50% Mn^{3+} e 50% Mn^{4+} [37]. Quando a quantidade de Mn^{3+} é superior a 50%, o $LiMn_2O_4$ espinélio é capaz de exibir distorção Jahn-Teller [37]. Quanto maior a desproporção, mais acentuada a distorção. Dessa forma, os cátodos feitos a partir do espinélio $LiMn_2O_4$ apresentam contínua perda de capacidade específica com as ciclagens, normalmente associada ao conhecido efeito Jahn-Teller (devido à presença de íons Mn^{3+} de spin alto) e à lenta dissolução de manganês por uma reação de desproporcionamento. Portanto, a distorção Jahn-Teller é uma das mais importantes causas na diminuição do desempenho eletroquímico do $LiMn_2O_4$ espinélio [55; 56].

1.4.3 - Dopagem no Óxido de Manganês tipo Espinélio

Recentemente, o estudo da substituição parcial do íon manganês por outros cátions de transição no óxido de manganês tem revelado uma diminuição do efeito Jahn-Teller e melhorado o desempenho do óxido em comparação do LiMn_2O_4 puro [57]. Para melhorar o desempenho eletroquímico do óxido de manganês tipo espinélio, alguns grupos de pesquisa têm estudado as propriedades do espinélio dopados com metais di ou trivalentes (Ni, Co, Al, Ga e Cr) [58; 59; 60; 61] ou ânions (S e F), estudando também a dopagem com cátions e ânions simultaneamente [58].

A dopagem catiônica oferece à estrutura maior estabilidade e sensibilidade nas análises, quando a substituição parcial é realizada por um cátion de menor raio iônico com relação ao manganês (0,65 Å), presente na estrutura do espinélio, conforme estudos realizados por Amaral et al. [58]. O raio iônico do cátion dopante (Al, Co e Ga com raios 0,53, 0,60 e 0,63 Å), interfere diretamente no parâmetro de rede unitário (8,229, 8,230 e 8,231 Å respectivamente), diminuindo com relação ao espinélio não dopado (8,234 Å). No âmbito que tange à estabilidade do óxido, ocorre devido à mudança na valência média do manganês, a dopagem parcial proporciona uma diminuição na relação $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, substituindo os íons Mn^{3+} da estrutura, responsáveis pela distorção Jahn-Teller [62].

A dopagem aniônica age eliminando a dissolução de manganês no óxido, aumentando a estabilidade da estrutura durante a inserção dos íons lítio, pelo fato dos íons dopantes (S e F) apresentarem maior afinidade eletrônica em relação ao oxigênio [63; 64].

Deste modo, a dopagem concomitante de cátion e ânion torna-se um caminho interessante para minimizar o problema de queda contínua de capacidade dos eletrodos

preparados a partir do espinélio LiMn_2O_4 . A substituição parcial dos íons Mn^{3+} é necessária para minimização do efeito Jahn-Teller, porém também é responsável pela diminuição da capacidade específica inicial do material, pelo simples fato de oferecer menos sítios ativos para inserção de íons lítio na rede hospedeira.

2. Objetivos

2.1 - Objetivo

O objetivo foi avaliar o desempenho eletroquímico de sensores a base de óxido de manganês tipo espinélio dopado com íons Ga^{3+} , Ga^{3+} e F^- e Ga^{3+} e S^{2-} na determinação de íons lítio.

2.2 - Objetivos específicos

Para cada óxido dopado foram estudados os seguintes efeitos:

- Tempo de estabilização após a etapa de ativação do sensor;
- Sensibilidade;
- Intervalo linear de resposta;
- Limite de detecção;
- Efeito do pH;
- Seletividade potenciométrica.

3. Parte Experimental

3.1 - Materiais e Reagentes.

Para realização deste trabalho, foram utilizados reagentes de grau analítico (P.A.). Os equipamentos utilizados durante o desenvolvimento do projeto foram: pHmetro Metrohm modelo 781 pH/ion meter, balança analítica de alta precisão Toledo modelo Adventurer™ AR2140, micro-pipetadores Digipet, desionizador de água Gehaka modelo DG2000, agitador magnético com controle digital de rotação Corning modelo PC-410D e um potenciostato/galvanostato μ AUTOLAB type III (Eco-Chimie), para realização das medidas voltamétricas e potenciométricas.

3.2 - Síntese dos Óxidos de Manganês tipo Espinélio Dopados.

O óxido utilizado nos ensaios foi obtido através da colaboração do Prof. Dr. Nerilso Bocchi do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

A amostra de espinélio dopado foi obtida através dos precursores, dióxido de manganês (MnO_2), hidróxido de lítio (LiOH) (Riedel de Haen; PA), trióxido de gálio (Ga_2O_3) (Aldrich; PA), sulfeto de lítio (Li_2S) (Aldrich; 99,5%) e fluoreto de lítio (LiF) (Aldrich; 99,99%) realizada por reação em estado sólido entre os precursores, mantendo-se as razões molares $(\text{Mn}_{1,98} + \text{M}_{0,02})/\text{Li}$ em 2,00/1,05 e $(\text{O}_{3,98} + \text{N}_{0,02})/\text{Li}$ em 4,00/1,05, sendo M o metal dopante e N o ânion. Após homogeneização em almofariz de ágata, a mistura do precursor foi calcinada em forno tubular a 750 °C por 72h, sob atmosfera estática de ar. A amostra foi resfriada lentamente a 10 °C min^{-1} . Para controle de tamanho de partículas, a amostra de espinélio dopado obtida por calcinação foi moída em moinho de bolas por 30 minutos [65].

3.3 - Caracterização do Óxido de Manganês tipo Espinélio.

A estrutura do óxido de manganês tipo espinélio foi caracterizada por difração de raios X. O aparelho utilizado foi difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, 30 kV, 40 mA, varredura 0,02 ($2^\circ \text{ min}^{-1} / 2\theta$) para valores de 2θ entre 05 e 50° , e comparado com difratograma padrão da ficha cristalográfica PDF 89-8325 Lithium Manganese Oxide (JPDS).

3.4 - Construção do Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado (EPCM).

O eletrodo de pasta de carbono modificado foi preparado pela mistura de 55% (m/m) de pó de grafite, 20% (m/m) de aglutinante (óleo mineral) e 25% (m/m) de óxido de manganês dopado. Nesta mistura foi adicionada aproximadamente 10 mL de hexano e agitada em agitador magnético até a completa evaporação do solvente. Esse compósito foi colocado no interior de uma das extremidades de um tubo de Teflon® (diâmetro interno = 0,8 cm, diâmetro externo = 1,0 cm e comprimento = 15 cm) e então compactada pressionando-se uma haste de aço inoxidável (diâmetro = 0,8 cm e comprimento = 20 cm), colocada na outra extremidade do tubo contra uma superfície plana e inerte.

O eletrodo modificado foi ativado por varreduras cíclicas de potenciais em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de referência e eletrodo de trabalho) em solução de *tris*(hidroximetil)aminometano - Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito de suporte) e posteriormente em solução contendo o íon lítio em diferentes concentrações ($1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um intervalo de potencial de 0,25 a 1,1 V vs ECS.

3.5 - Avaliação do desempenho potenciométrico do sensor.

O desempenho eletroquímico do eletrodo modificado com óxido de manganês dopado foi avaliado em uma célula potenciométrica contendo um eletrodo de referência (Calomelano Saturado (ECS)), um eletrodo indicador (EPCM) em uma solução da espécie de interesse em meio de tampão TRIS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito de suporte), pH 10, ligados ao potenciostato/galvonastato μ AUTOLAB type III conforme Figura 8.

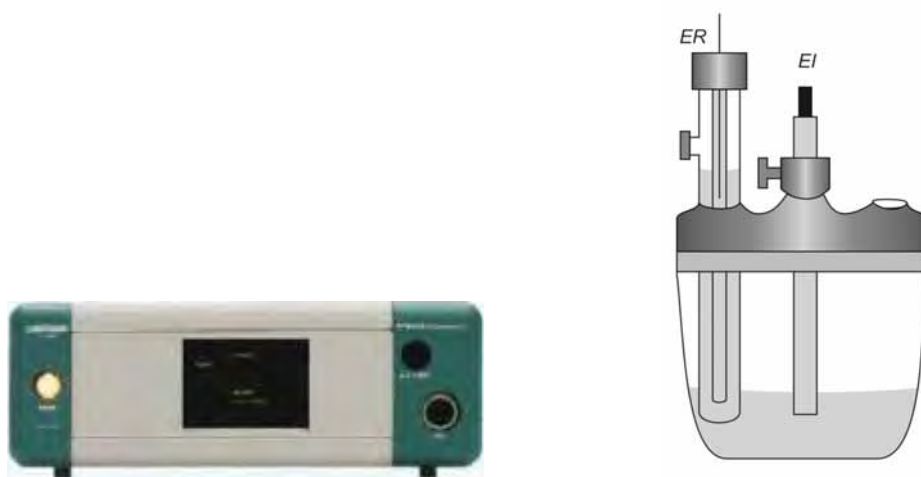


Figura 8: Potenciostato/Galvanostato μ AUTOLAB Type III, conectado a cela eletroquímica contendo Eletrodo de Referência (ER), Eletrodo Indicador (EI).

O sinal mensurável indicado pelo aparelho é diferença de potencial entre o eletrodo indicador e o eletrodo de referência de acordo com a concentração de íons lítio presente na solução. Para avaliar o desempenho potenciométrico do sensor foram estudados: tempo de estabilização após a etapa de ativação do sensor, sua sensibilidade aos íons lítio, o intervalo linear de resposta juntamente com o limite de detecção, o efeito do pH na resposta potenciométrica e a seletividade do sensor frente a íons que possam interferir em uma determinação.

4. Resultados e Discussões

4.1 - Caracterização do óxido de manganês.

O difratograma de raios X referente aos óxidos de manganês tipo espinélio dopados (Figura 9), apresentou coerência em sua fase cristalográfica quando comparado a ficha PDF 89-8325, que remete-se ao espinélio estequiométrico de fase cúbica e grupo espacial $Fd3m$ LiMn_2O_4 representada na Figura 10. Evidenciando assim que a dopagem não alterou significativamente a estrutura cristalina do óxido.

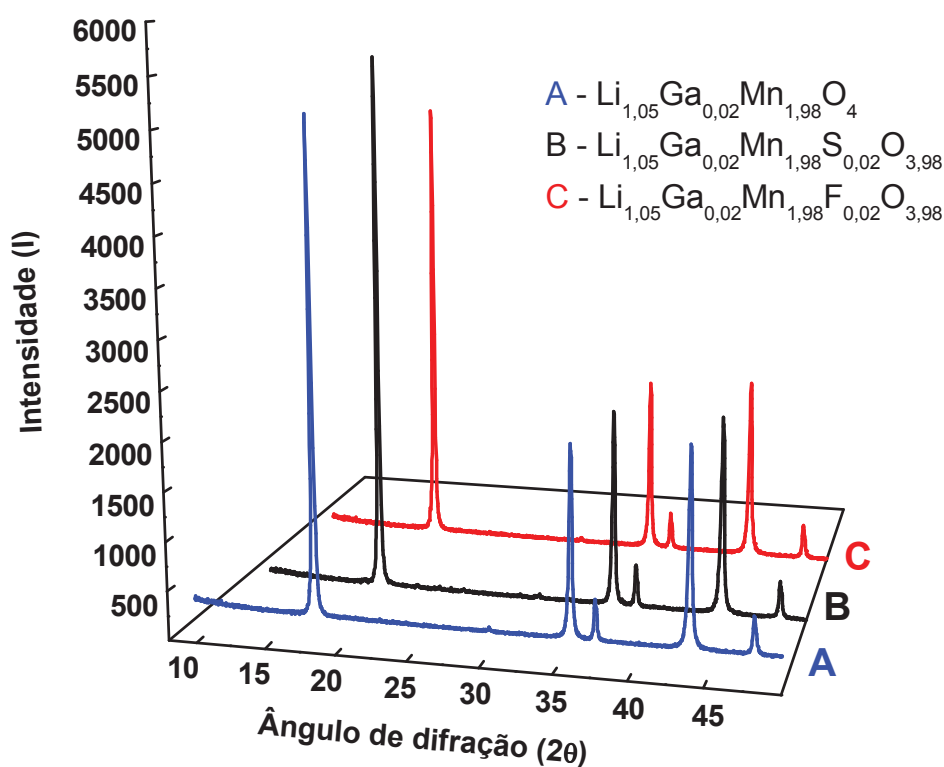


Figura 9: Difratogramas de raios X da matriz do óxido de manganês tipo espinélio dopado, sendo A - $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$, B - $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$, C - $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$.

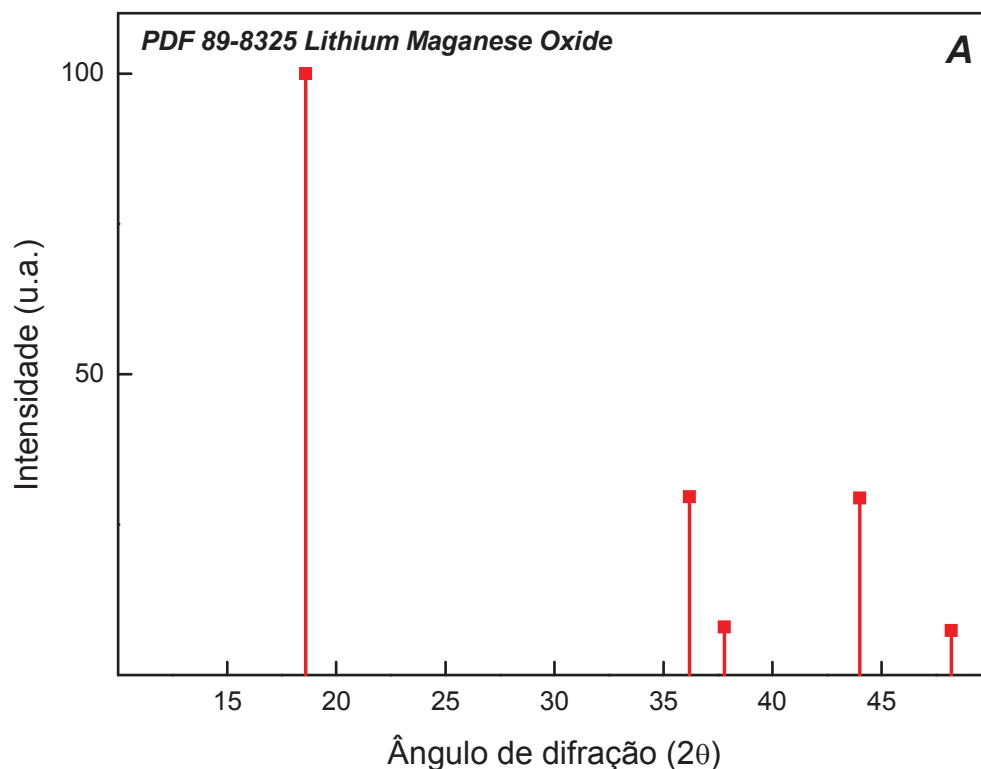


Figura 10: Ficha cristalográfica PDF 89-8325 Lithium Manganese Oxide.

4.2 - Resposta potenciométrica do sensor em relação à atividade de íons lítio

A resposta potenciométrica mensurada possui uma relação direta com a atividade dos íons lítio presentes no óxido de manganês, chamado equilíbrio termodinâmico, as condições deste equilíbrio foram descritas por Kanoh *et al* [37]:

$$\mu_{Li}^s = \mu_{Li}^l \quad (3)$$

e

$$\mu_s^s = \mu_s^m \quad (4)$$

onde μ_i é o potencial eletroquímico das espécies i , o subscrito e representa o elétron presente e os sobrescritos s , l e m representam a fase do sólido, líquido e metal, respectivamente. A condição do equilíbrio termodinâmico para os íons lítio na interface sólido/eletrodo é obtida à partir da Equação 5:

$$\mu_{Li}^s + F\psi^s = \mu_{Li}^l + F\psi^l \quad (5)$$

sendo que ψ é o potencial elétrico, a qual pode ser rearranjada, obtendo Eq. 6:

$$F(\psi^s - \psi^l) = \mu_{Li}^l - \mu_{Li}^s \quad (6)$$

Substituindo Eq. 4 em Eq. 5, a condição do equilíbrio termodinâmico para os elétrons na interface metal/sólido é dada por Eq. 7:

$$\mu_e^m + F\psi^m = \mu_e^s + F\psi^s \quad (7)$$

Rearranjando:

$$F(\psi^m - \psi^s) = \mu_e^s - \mu_e^m \quad (8)$$

Assim, o potencial do eletrodo (E) é dado por:

$$E = (\psi^m - \psi^l) \quad (9)$$

$$E = (\psi^m - \psi^s) + (\psi^s - \psi^l) \quad (10)$$

Para Equações 6, 8 e 9, temos:

$$E = (1/F)(\mu_e^s - \mu_e^m + \mu_{Li}^l - \mu_{Li}^s) \quad (11)$$

Chega-se ao potencial de fase líquida como:

$$\mu_i^l = \mu_i^{l,0} + RT \ln a_1 \quad (12)$$

na qual $\mu_i^{l,0}$ é o potencial químico padrão e a_1 é a atividade de espécies i . Assim, o potencial de fase sólida

$$\mu_i^s = -RT (\partial \ln Z / \partial N_i) \quad (13)$$

onde N_i é o número de espécies i na fase sólida, Z é a função de partição para o grau de independência, associado com a distribuição dos elétrons e os íons Li^+ . O potencial do eletrodo é encontrado agregando as equações 11, 12 e 13:

$$E = (\mu_e^m + \mu_{Li}^{l,0})/F + (RT/F) [\ln a_{Li} + (\partial \ln Z / \partial N_e) + (\partial \ln Z / \partial N_e)] \quad (14)$$

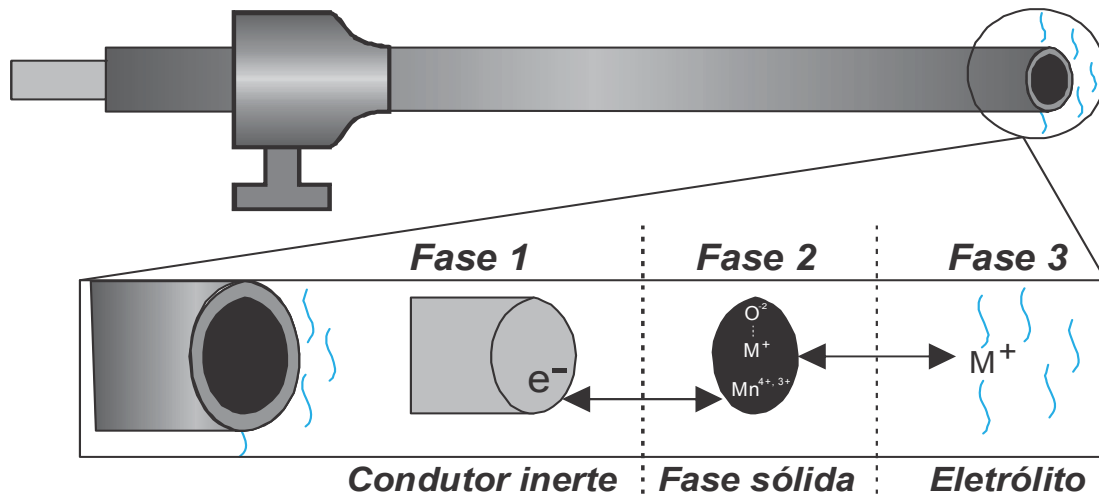


Figura 11: Representação da fase sólida do óxido de manganês em contato com um condutor inerte e um eletrólito [37].

Quando a relação Li/Mn da fase sólida é constante, o último termo a direita da Eq. 14 se torna constante, portanto:

$$E = cte + (RT/F) \ln a_{Li} \quad (15)$$

Assim, conclui-se que o potencial do eletrodo (E) segue uma resposta nernstiana para a atividade de íons lítio (a_{Li}). A Figura 11 representa a fase sólida do óxido de manganês em contato com um condutor inerte e um eletrólito, esquematizando o equilíbrio entre a fase sólida/metal e sólida/líquida.

4.2.1 – Otimização dos parâmetros para a Ativação do Sensor Potenciométrico.

Para o melhor desempenho do sensor potenciométrico foi realizado o estudo da ativação do eletrodo. A ativação baseia-se na inserção/extração de íons lítio na matriz porosa do óxido por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, nesta etapa estudo-se a concentração de lítio presente na solução eletrolítica, avaliando a concentração ideal com relação a posterior resposta potenciométrica. O voltamograma (Figura 12) apresenta dois picos para ambos os sentidos da varredura de potenciais,

indicando que as reações de inserção/extração de íons lítio no óxido ocorrem em duas etapas:

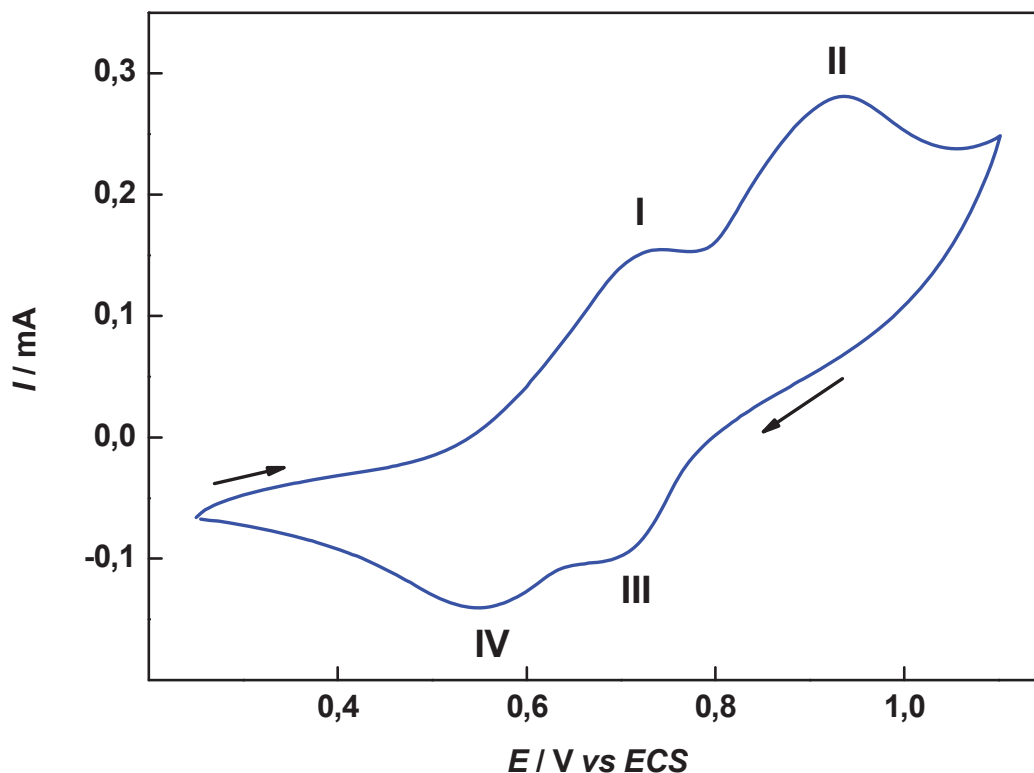


Figura 12: Voltamograma cíclico típico obtido em uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} para o EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.

4.2.1.1 - Influência da velocidade de varredura na ativação do sensor

A ativação do eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de manganês dopado é uma etapa crucial no desempenho deste sensor potenciométrico, sendo que para o funcionamento do eletrodo é necessário que o óxido aloje em seus interstícios uma concentração mínima de íons lítio, tornando o sensor eletroativo. Nessa etapa, o eletrodo foi ativado por voltametria cíclica com aplicações de diferentes velocidades de varreduras de potenciais ($5, 10, 25$ e 50 mV s^{-1}) conforme as Figuras 13, 14 e 15.

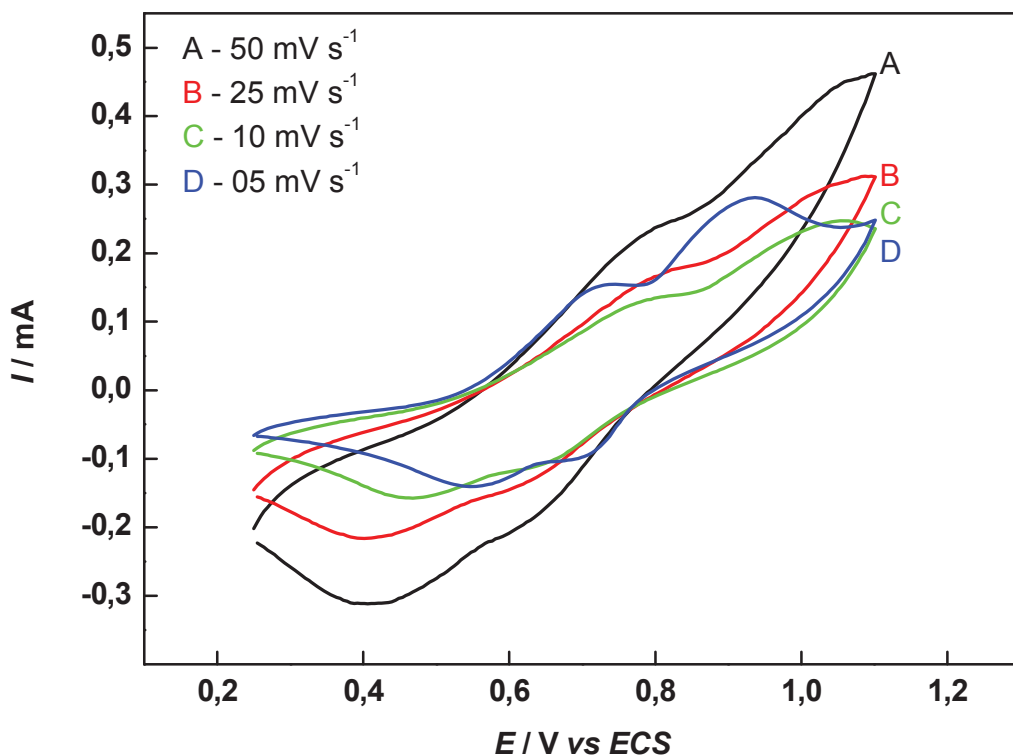


Figura 13: Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da velocidade de varredura na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.

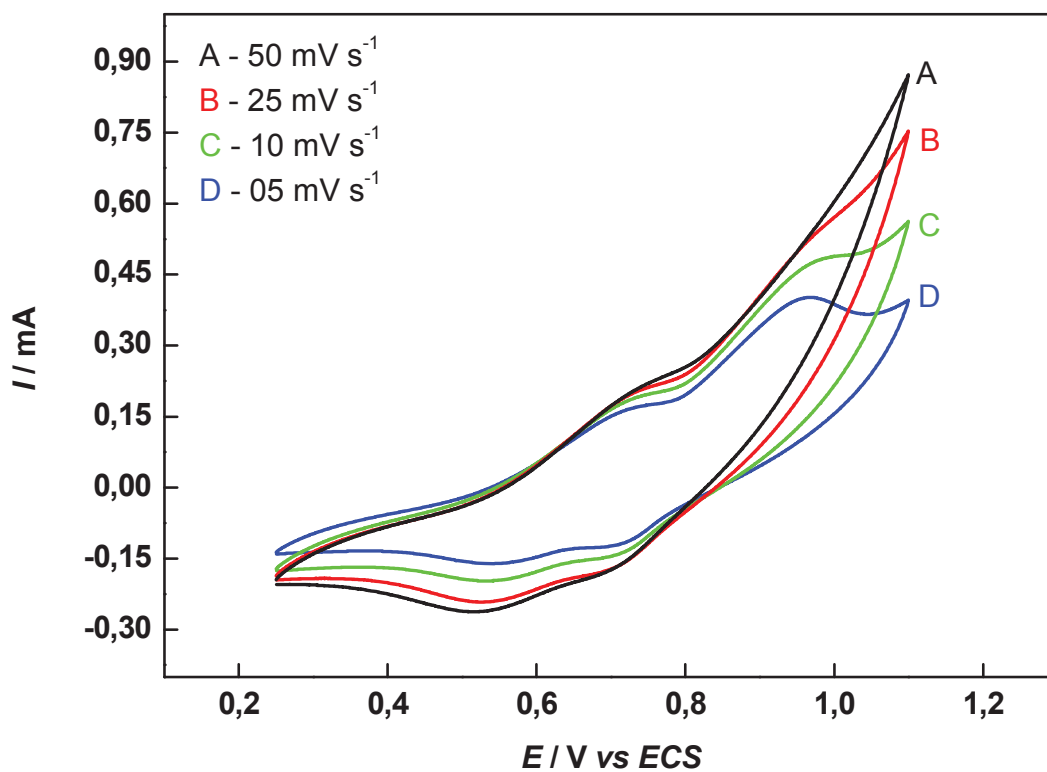


Figura 14: Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da velocidade de varredura na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9,5.

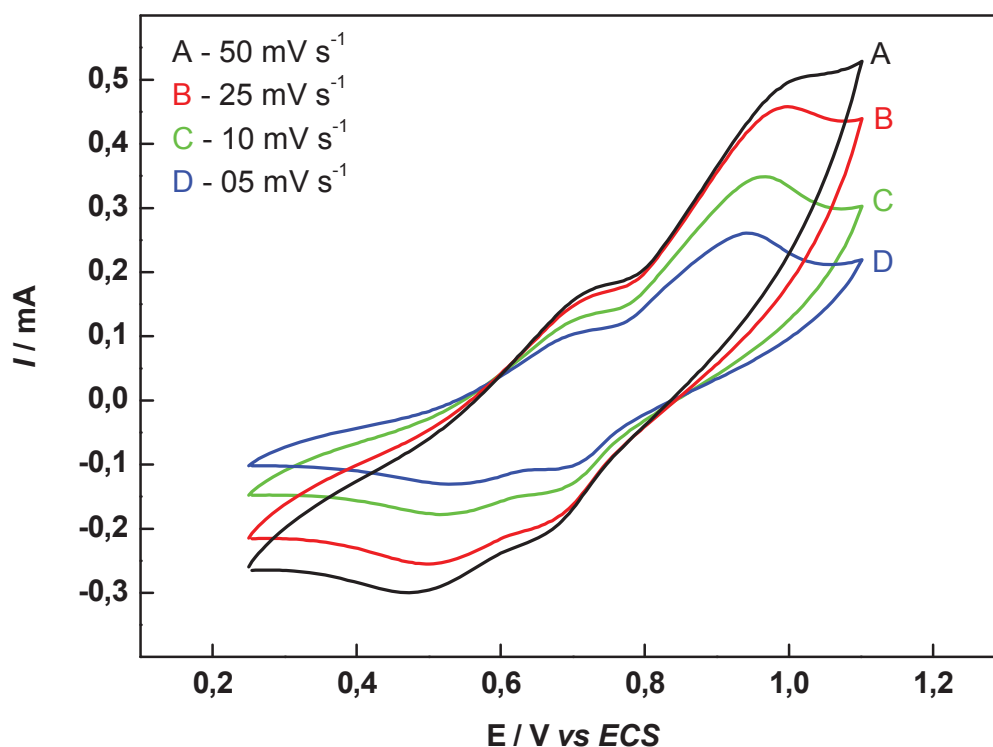


Figura 15: Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da velocidade de varredura na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.

Com o estudo foi observado que para a melhor performance do sensor, o processo de ativação deve ser realizada inicialmente com ciclagens em altas velocidades de varreduras, e subsequentemente diminuindo esta velocidade.

A baixa velocidade de varredura facilita a difusão dos íons lítio presentes na solução, aumentando a reação redox do manganês presente na matriz do óxido. Fato evidenciado no aumento da resolução dos picos nos pares redox dos voltamogramas referentes à velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , quando comparados à velocidades maiores ($10, 25$ e 50 mV s^{-1}).

4.2.1.2 - Influência da concentração de íons lítio na ativação do sensor

A concentração de íons lítio no processo de ativação tem uma influência direta no desempenho eletroquímico do sensor potenciométrico, Neste estudo a concentração

de íons lítio foi variada de $1,0 \times 10^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução eletrolítica contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão Tris (pH 10,0), conforme Figuras 16, 17 e 18.

A influência da concentração de íons lítio na etapa de ativação do sensor pode ser analisada com os voltamogramas obtidos. As Figuras apresentaram uma proporção direta entre a concentração de íons lítio na solução e a resposta voltamétrica do sensor.

Observou-se que o aumento da concentração de íons lítio na solução eletrolítica proporcionou um aumentando da corrente de pico, aumentando a resolução dos picos, tanto em potenciais positivos quanto em potenciais negativos.

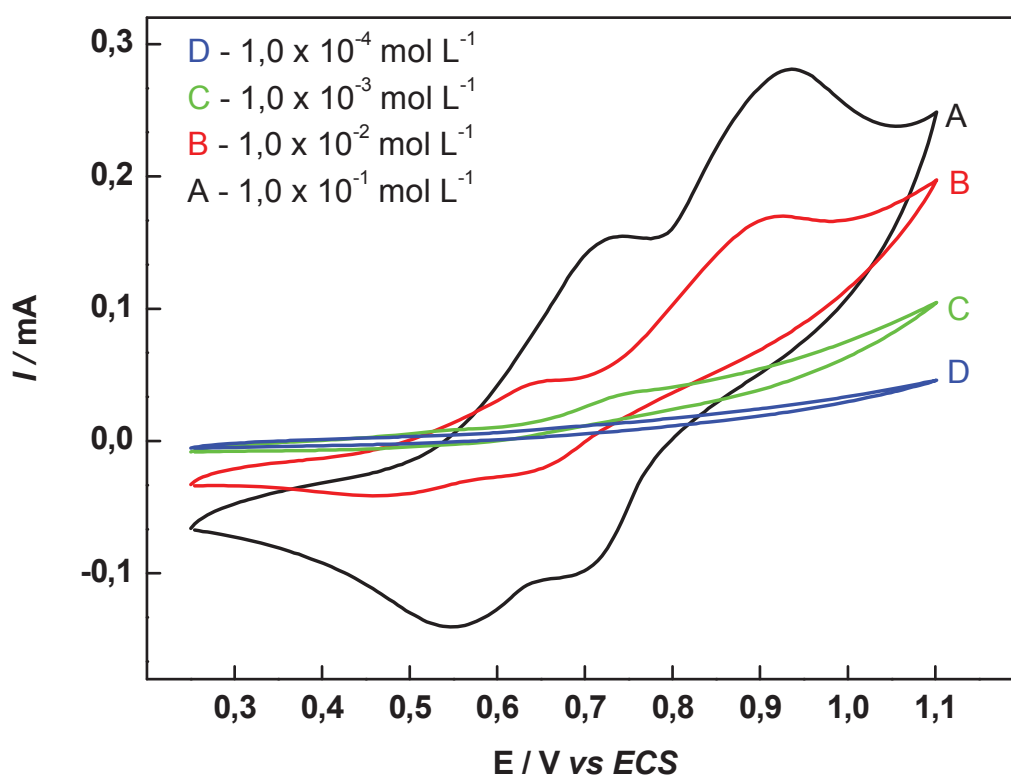


Figura 16: Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da concentração de íons lítio na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ em 05 mV s^{-1} em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.

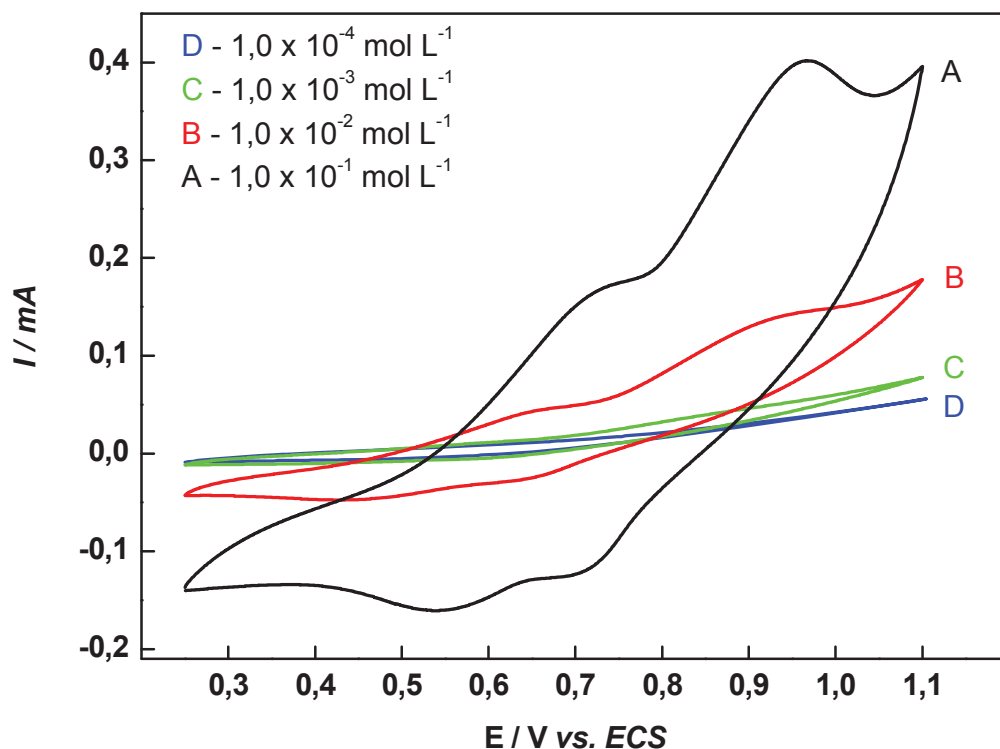


Figura 17: Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da concentração de íons lítio na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ em 05 mV s^{-1} em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9,5.

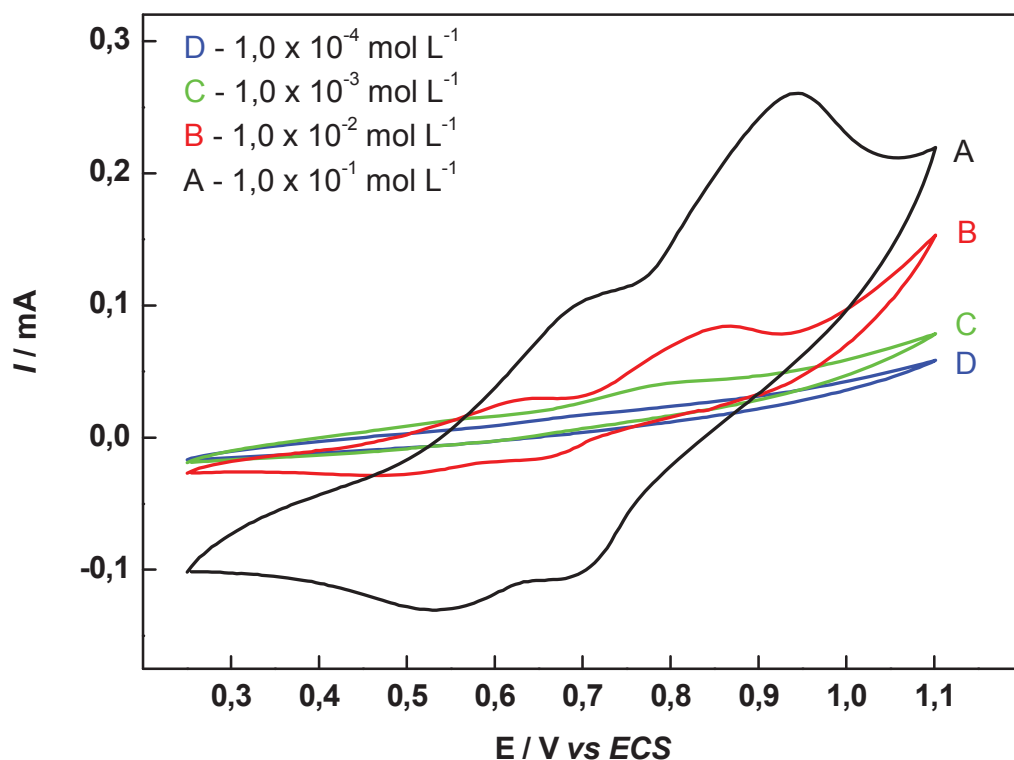


Figura 18: Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da concentração de íons lítio na etapa de ativação do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ em 05 mV s^{-1} em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.

4.2.2 - Ativação e tempo de estabilização do eletrodo.

Após ativação do eletrodo em cada concentração de íons lítio, o sensor foi transportado para uma solução eletrolítica de tampão Tris a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 10, na ausência de íons lítio. Através da técnica de cronopotenciometria (corrente zero), o tempo de estabilização e o intervalo de potencial do sensor foram determinados.

As Figuras 19, 20 e 21 apresentam a resposta potenciométrica típica do eletrodo modificado para cada óxido dopado em solução eletrolítica para cada concentração de íon lítio estudado na etapa de ativação.

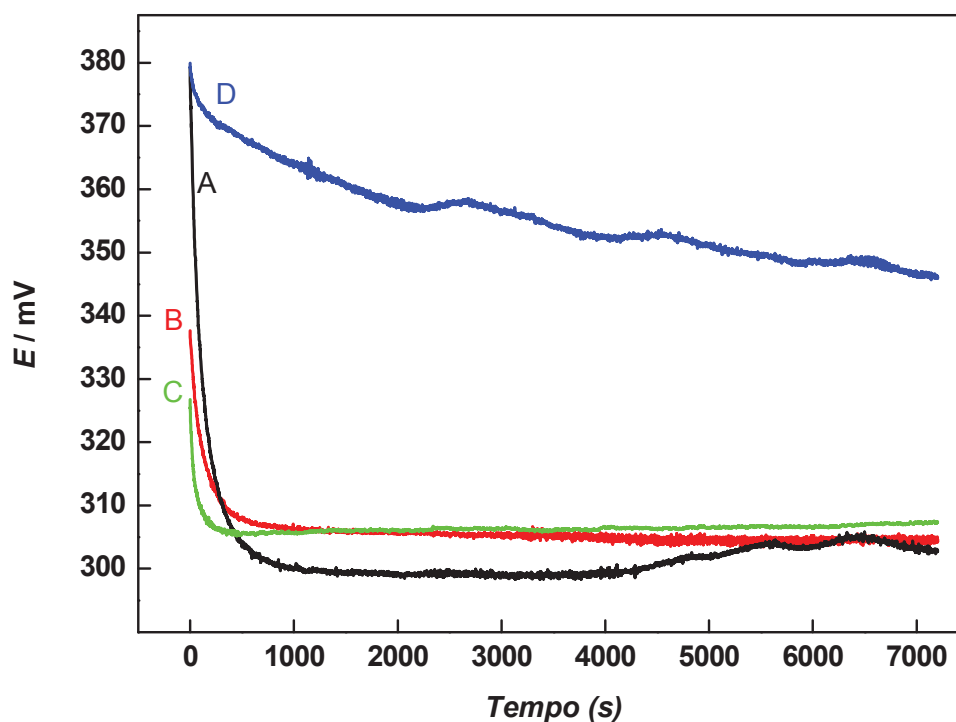


Figura 19: Estudo do tempo de estabilização do potencial do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ vs. tempo para diferentes concentrações de íons lítio na etapa de ativação, sendo A - $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, B - $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, C - $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e D - $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

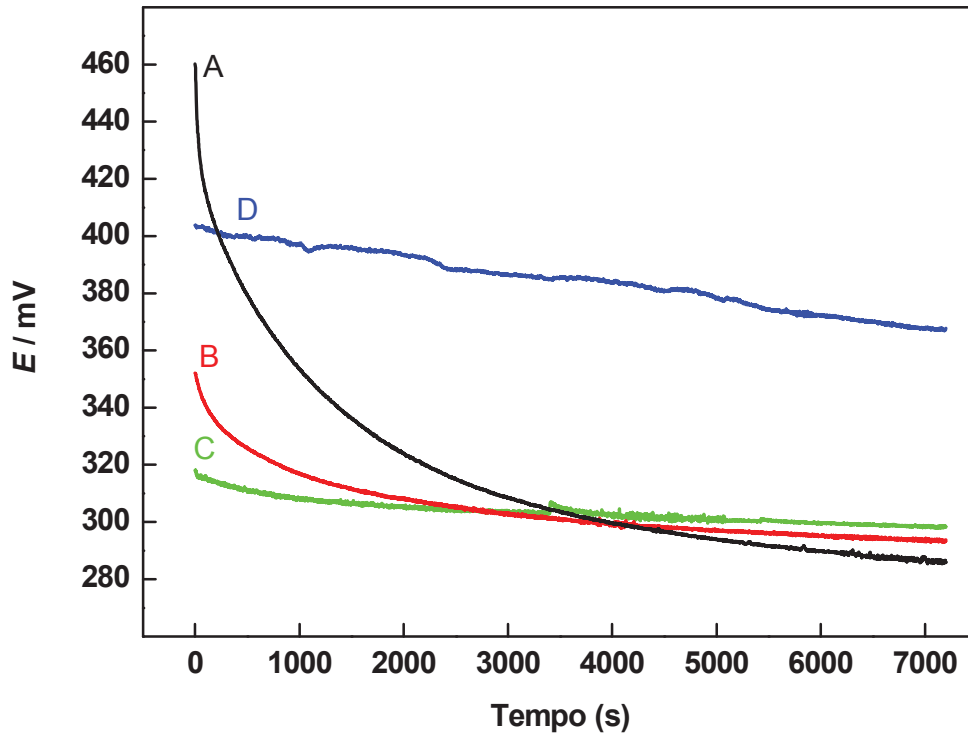


Figura 20: Estudo do tempo de estabilização do potencial do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ vs. tempo, para diferentes concentrações de íons lítio na etapa de ativação, sendo A - $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, B - $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, C - $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e D - $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

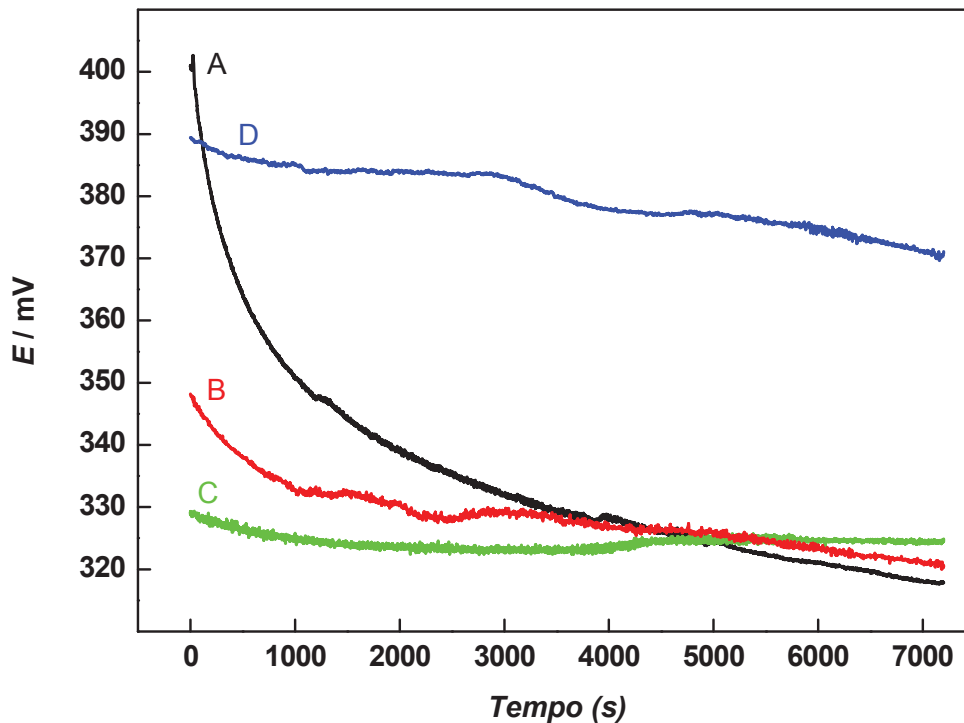


Figura 21: Estudo do tempo de estabilização do potencial do EPCM com $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ vs. tempo para diferentes concentrações de íons lítio na etapa de ativação, sendo A - $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, B - $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, C - $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e D - $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com as Figuras, pode-se observar que o tempo de estabilização está diretamente relacionado à concentração de lítio utilizada na etapa de ativação do sensor (ver Tabela 1).

A estabilização do sensor potenciométrico está relacionada com o equilíbrio entre a quantidade de lítio na matriz porosa e na fase aquosa [62]. Durante a inserção de íon lítio na matriz do óxido durante a etapa de ativação, os íon lítio difundem da solução eletrolítica para a superfície do MnO_2 . O grau de inserção (x) varia localmente durante inserção/extração com a concentração de íons lítio em solução. Efeitos similares tem sido observado em óxido de manganês tipo espinélio [66; 67] e interpretado qualitativamente em termos de coeficientes de difusão no estado sólido com dependência do grau de inserção [68].

O aumento do grau de inserção de íons lítio na óxido de manganês dopado diminui consideravelmente o coeficiente de difusão do íon na matriz porosa, alterando assim o equilíbrio de estabilização na interface sólida/aquosa. Portanto, quanto maior a concentração de íons lítio na matriz porosa do óxido, maior será o tempo de estabilização para o equilíbrio.

Tabela 1: Potencial inicial, potencial de estabilização e tempo de estabilização do eletrodo de pasta de carbono modificado, para cada concentração no processo de ativação.

Dopante	[Li ⁺] de Ativação (mol L ⁻¹)	E _i (mV)	E _{est} (mV)	Tempo (s)*
Gálio	1,0 x 10 ⁻⁴	380	346	> 7200
	1,0 x 10 ⁻³	327	307	~ 700
	1,0 x 10 ⁻²	337	305	~ 1600
	1,0 x 10 ⁻¹	378	302	~ 6800
Gálio e Enxofre	1,0 x 10 ⁻⁴	403	367	> 7200
	1,0 x 10 ⁻³	317	299	~ 5800
	1,0 x 10 ⁻²	351	293	~ 6600
	1,0 x 10 ⁻¹	460	285	> 7200
Gálio e Flúor	1,0 x 10 ⁻⁴	389	370	> 7200
	1,0 x 10 ⁻³	328	324	~ 7000
	1,0 x 10 ⁻²	347	320	> 7200
	1,0 x 10 ⁻¹	403	317	> 7200

*Tempo de estabilização

A curva referente à concentração de 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de íons lítio no processo de ativação apresentou um comportamento específico e diferente das demais concentrações, onde o potencial não apresentou uma estabilização durante os 7200 segundos. A baixa concentração de íons lítio proporciona uma deficiência de cátions na matriz porosa do óxido, indicando que o equilíbrio entre a fase aquosa/sólida não foi atingido.

As magnitudes de potencial de estabilização dos eletrodos modificados foram decrescentes com o aumento da concentração de íons lítio na etapa de ativação. Segundo Ooi e colaboradores [44] que estudaram um eletrodo MnO_2/Pt , o potencial do eletrodo era dependente da proporção de íon lítio na estrutura do óxido de manganês e que os valores de potenciais diminuí com incremento da razão de Li e Mn na estrutura espinélica. Segundo esses mesmos autores, a diminuição do potencial está relacionado com a quantidade de Mn(IV), que era reduzido para Mn(III) na matriz do óxido. Portanto, pode-se afirmar que por se tratar de um fenômeno superficial, a quantidade de lítio que será inserida na matriz do óxido é proporcional ao potencial medido.

Para a estabilização do potencial o processo tende a se deslocar no sentido de um equilíbrio entre a interfase aquosa/sólida do óxido, fazendo com que o potencial tenha um decréscimo até que este equilíbrio seja atingido. Para concentração de íons lítio de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, os tempos de estabilização dos sensores foram superiores a 7200 segundos. Provavelmente, esse comportamento está relacionado com a saturação dos túneis da matriz do óxido pelos íons lítio, dificultando assim a obtenção do equilíbrio na interface eletrodo/solução.

Após análise dos resultados, neste estudo foi determinado como concentração ideal de ativação $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio, a qual apresentou o menor tempo de estabilização e a menor variação de potencial final de estabilização em relação ao potencial inicial.

A dopagem aniônica apresentou mudança significativa na estabilização do potencial, a qual foi responsável pela diminuição do tempo de estabilização do equilíbrio, analisando a concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio no processo de ativação, obedecendo a seguinte ordem ($\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4 < \text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98} <$

$\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$) observou-se que os óxidos de manganês com dopagem aniônica apresentaram menor tempo de estabilização.

4.2.3 - Influência do pH na sensibilidade do sensor.

A influência do pH sobre a sensibilidade do sensor potenciométrico foi analisada variando o pH de 5 a 12 em todas etapas, a curva analítica de cada análise apresentou um coeficiente angular específico tornando possível a construção das Figuras 22, 23 e 24.

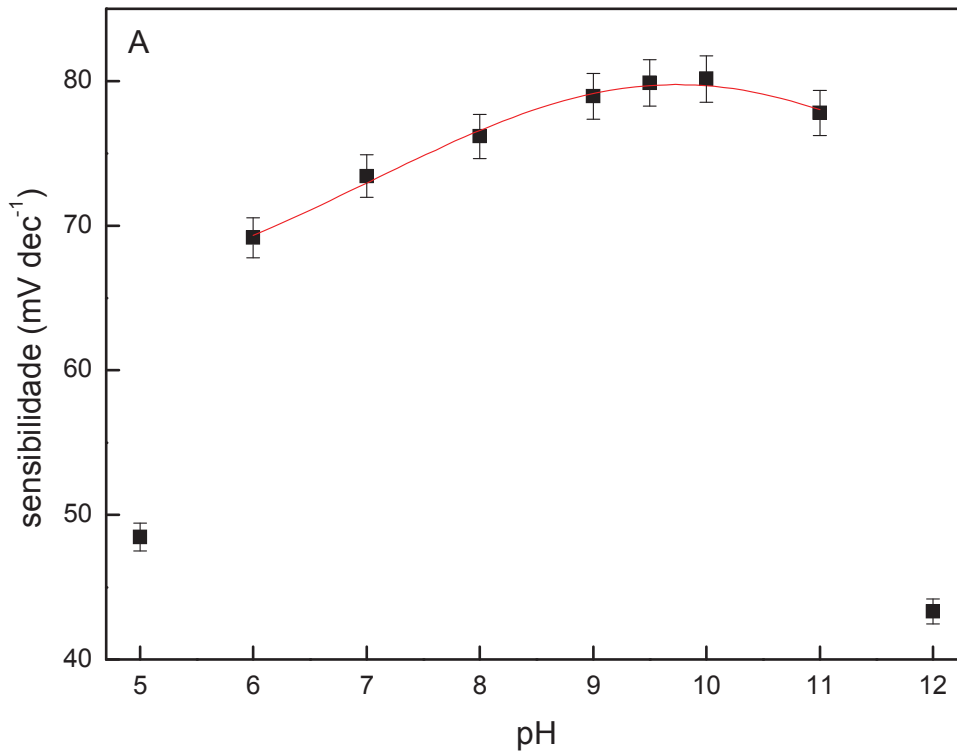


Figura 22: Efeito do pH na resposta potenciométrica do óxido de manganês tipo espinélio dopado ($\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$).

A resposta potenciométrica do sensor pode ser analisada relacionando a sensibilidade do eletrodo em função do pH do meio estudado. Pode-se observar que em pH igual e/ou abaixo de 9,0 a resposta decresce devido ao aumento da concentração de H^+ em solução, o efeito do aumento da concentração hidrogeniônica

propicia um decréscimo na sensibilidade do sensor construídos com óxidos dopados com ânions (Figura 23 e 24).

O óxido de manganês dopado somente com o cátion, a resposta potenciométrica do sensor apresentou uma maior estabilidade no intervalo de pH 6 a 9 (ver Figura 22) frente ao demais óxidos dopados.

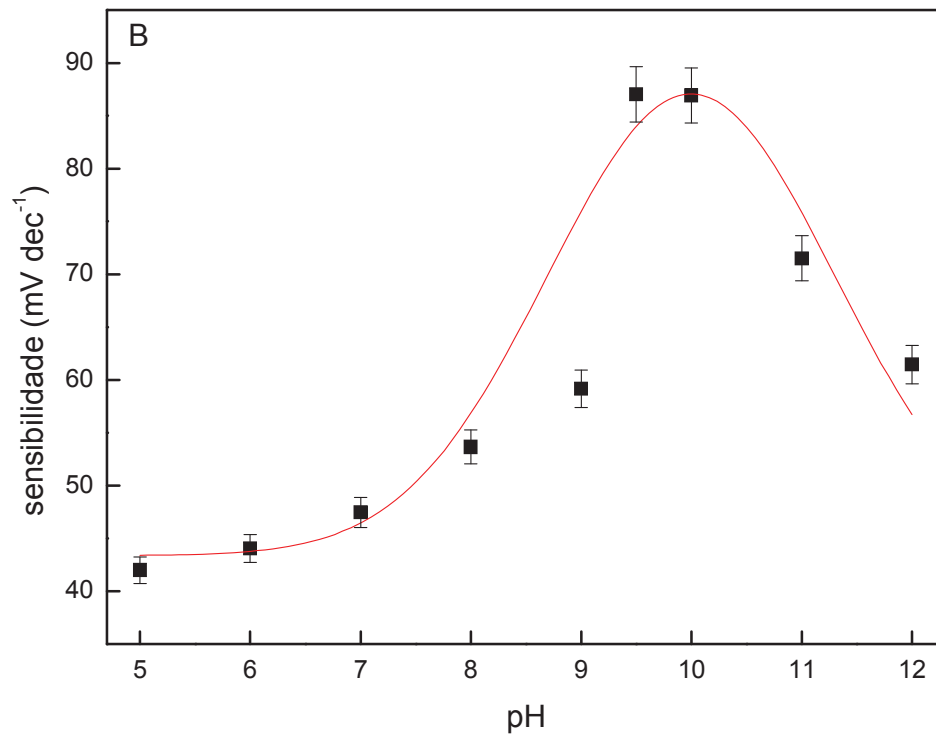


Figura 23: Efeito do pH na resposta potenciométrica do óxido de manganês tipo espinélio dopado ($\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$).

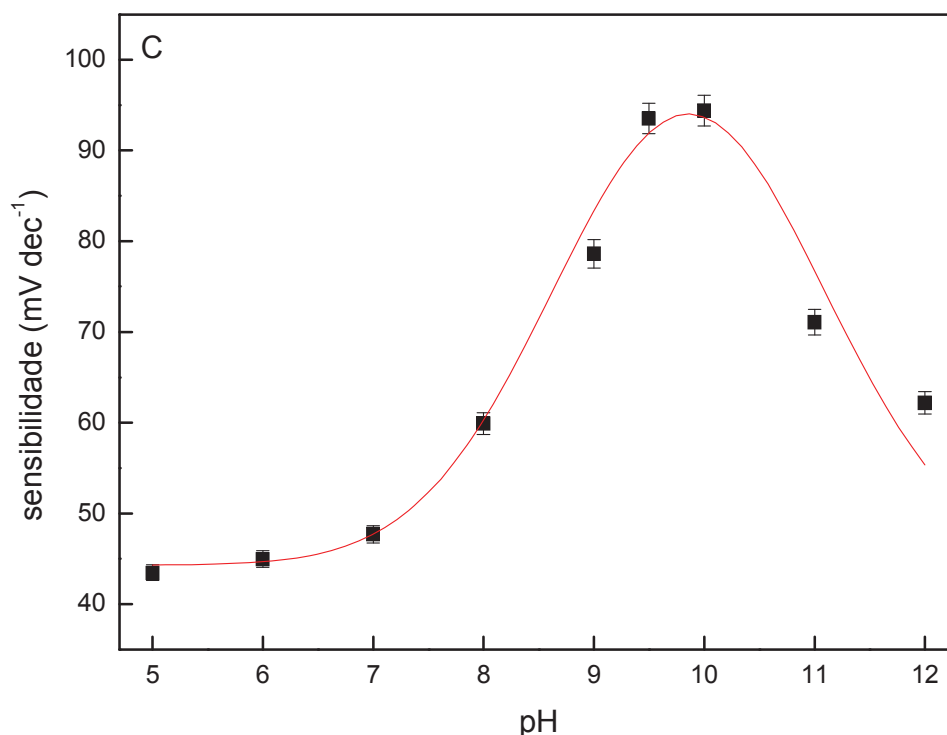
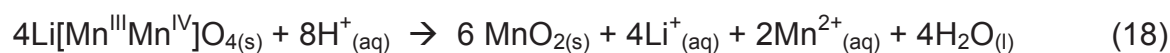


Figura 24: Efeito do pH na resposta potenciométrica do óxido de manganês tipo espinélio dopado ($\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$).

Com base nas Figuras 22, 23 e 24 pode-se observar que os sensores potenciométricos apresentam queda significativa quanto a sensibilidade para meio ácido. O aumento da concentração de H^+ causa um desproporcionamento do manganês presente na estrutura (Equação 17) ocasionando uma diminuição da quantidade de óxido de manganês na superfície do eletrodo [38].



Com relação a valores de pHs maiores que 10,0 foi possível observar uma diminuição na sensibilidade dos eletrodos modificados, o que pode ser explicado pela superfície do sensor se deteriorar nesta faixa de pH, perdendo significativamente a sensibilidade para os íons lítio.

Com base nestes estudos pode-se concluir que o pH ótimo para o melhor desempenho e maior sensibilidade do sensor dopado com gálio foi o pH 10,0 com sensibilidade de $80,16 \text{ mV dec}^{-1}$, com gálio e enxofre foi o pH 9,5, sensibilidade de $87,02 \text{ mV dec}^{-1}$ e para o óxido dopado com gálio e flúor foi o pH 10,0, sensibilidade de $94,39 \text{ mV dec}^{-1}$.

4.2.4 - Avaliação do desempenho potenciométrico.

Após otimizada a concentração de ativação do eletrodo em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio e o intervalo de pH, estudou-se a sensibilidade, tempo de resposta, intervalo linear e limite de detecção dos eletrodos modificados com óxido de manganês tipo espinélio dopado. Este estudo foi realizado por cronopotenciometria (corrente zero), em uma cela eletroquímica contendo dois eletrodos, um eletrodo de referência (ECS), e o eletrodo de trabalho (EPCM). Como eletrólito de suporte foi utilizada uma solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH ótimo para cada eletrodo.

O estudo foi iniciado na ausência de íons lítio, realizando adições de uma solução padrão de cloreto de lítio $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Variou-se a concentração de íons lítio entre $4,99 \times 10^{-6}$ e $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com adições sucessivas, obtendo as curvas representadas nas Figuras 25, 26 e 27.

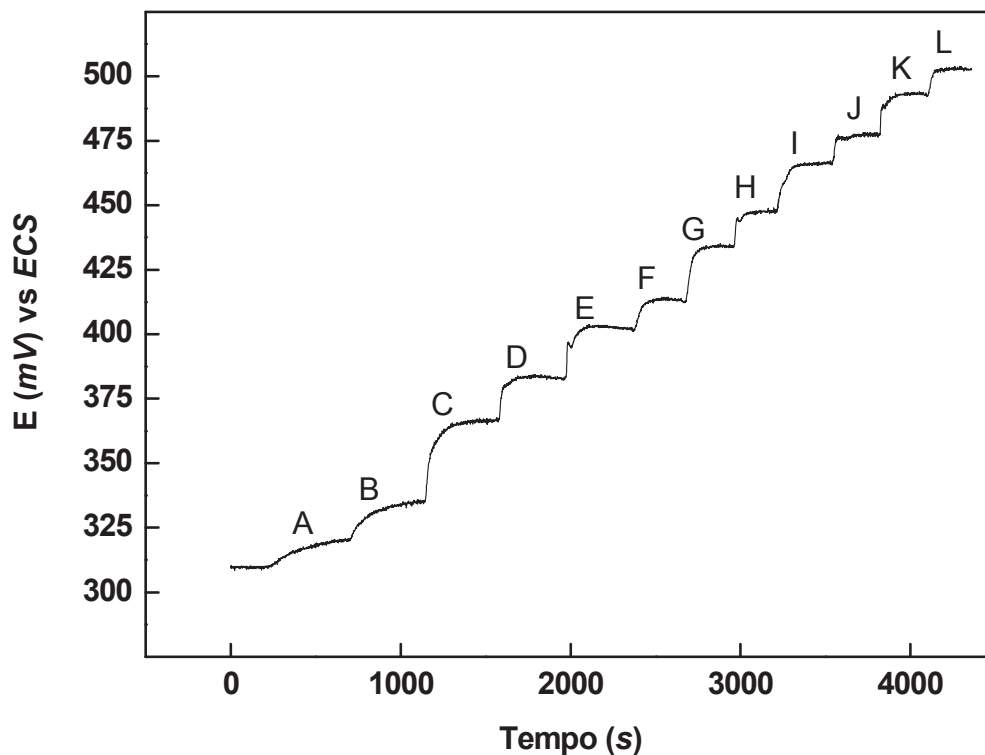


Figura 25: Resposta potenciométrica do sensor dopado com gálio para diferentes concentrações de Li^+ . A) $4,99 \times 10^{-3}$; B) $9,99 \times 10^{-3}$; C) $3,49 \times 10^{-2}$; D) $5,96 \times 10^{-2}$; E) $1,09 \times 10^{-1}$; F) $1,57 \times 10^{-1}$; G) $2,77 \times 10^{-1}$; H) $3,94 \times 10^{-1}$; I) $6,19 \times 10^{-1}$; J) $8,34 \times 10^{-1}$; K) 1,23 e L) 1,62 mmol L^{-1} .

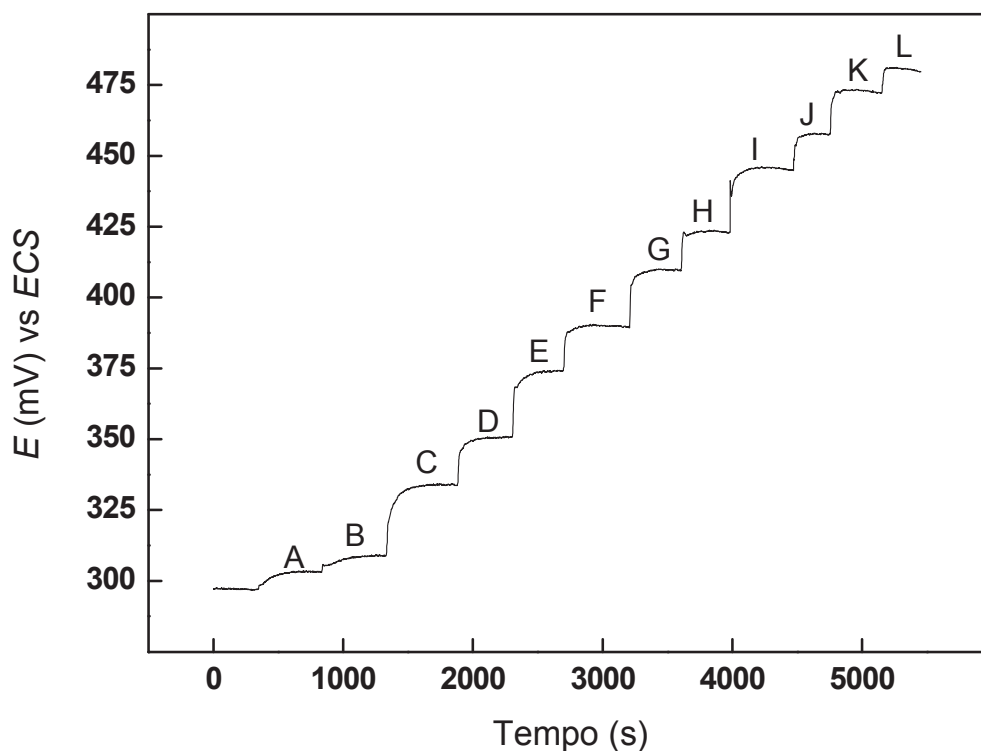


Figura 26: Resposta potenciométrica do sensor dopado com gálio e enxofre para diferentes concentrações de Li^+ . A) $4,99 \times 10^{-3}$; B) $9,99 \times 10^{-3}$; C) $3,49 \times 10^{-2}$; D) $5,96 \times 10^{-2}$; E) $1,09 \times 10^{-1}$; F) $1,57 \times 10^{-1}$; G) $2,77 \times 10^{-1}$; H) $3,94 \times 10^{-1}$; I) $6,19 \times 10^{-1}$; J) $8,34 \times 10^{-1}$; K) 1,23 e L) 1,62 mmol L^{-1} .

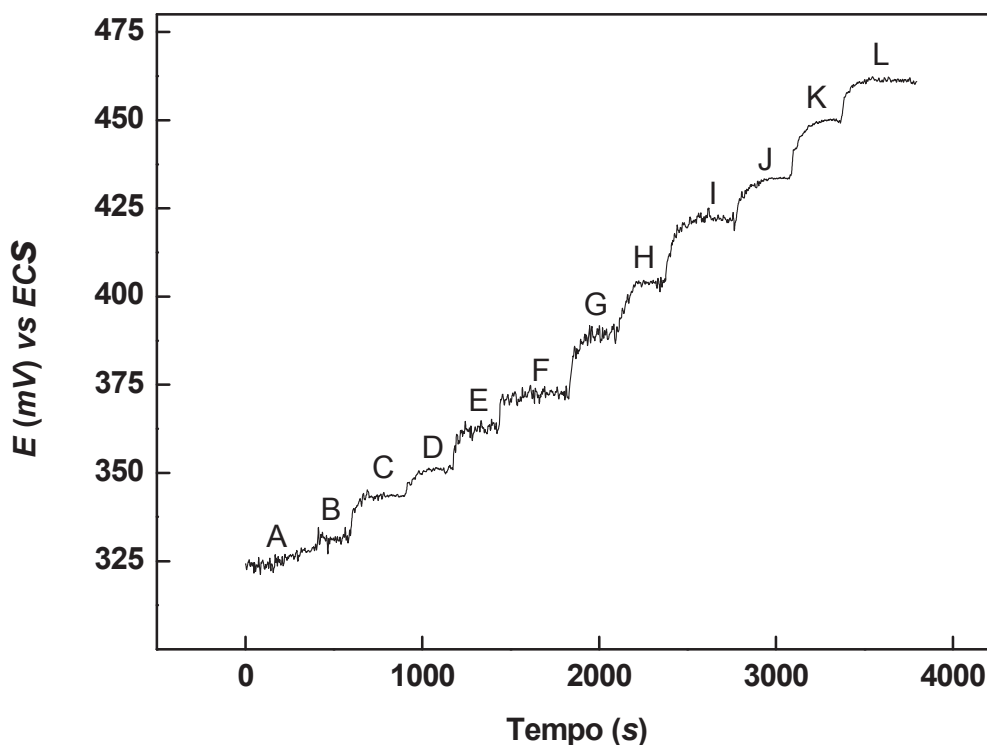


Figura 27: Resposta potenciométrica do sensor dopado com gálio e flúor para diferentes concentrações de Li^+ . A) $4,99 \times 10^{-3}$; B) $9,99 \times 10^{-3}$; C) $3,49 \times 10^{-2}$; D) $5,96 \times 10^{-2}$; E) $1,09 \times 10^{-1}$; F) $1,57 \times 10^{-1}$; G) $2,77 \times 10^{-1}$; H) $3,94 \times 10^{-1}$; I) $6,19 \times 10^{-1}$; J) $8,34 \times 10^{-1}$; K) 1,23 e L) $1,62 \text{ mmol L}^{-1}$.

Com relação o tempo de resposta do sensor seletivo a íons lítio foi possível observar que todos os eletrodos modificados apresentaram uma resposta imediata em relação à adição de íons lítio e um baixo tempo de estabilização do potencial (250 s).

A confirmação do processo de inserção dos íons lítio na estrutura do óxido pode ser observada pelo fato de que após cada adição todos os sensores mantiveram um patamar no valor do potencial.

Com base nos dados obtidos na Figura 25, 26 e 27, construiu-se a curva analítica para cada eletrodo estudado (Figuras 28, 29 e 30).

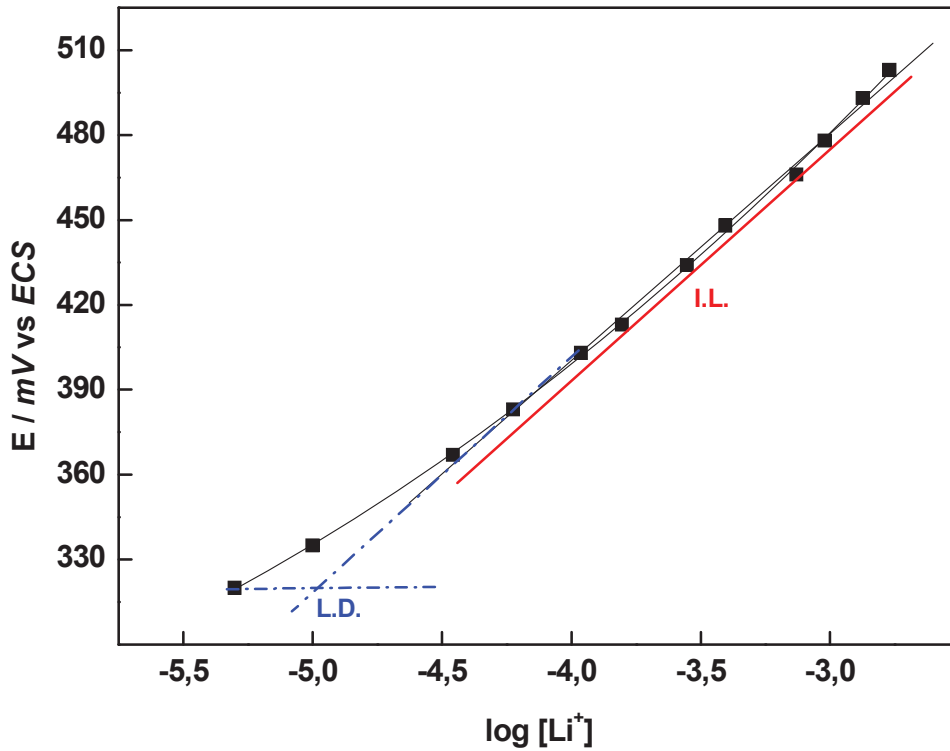


Figura 28: Resposta potenciométrica obtida para o eletrodo modificado dopado $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$, em função do logaritmo da concentração de íons lítio em solução tampão Tris.

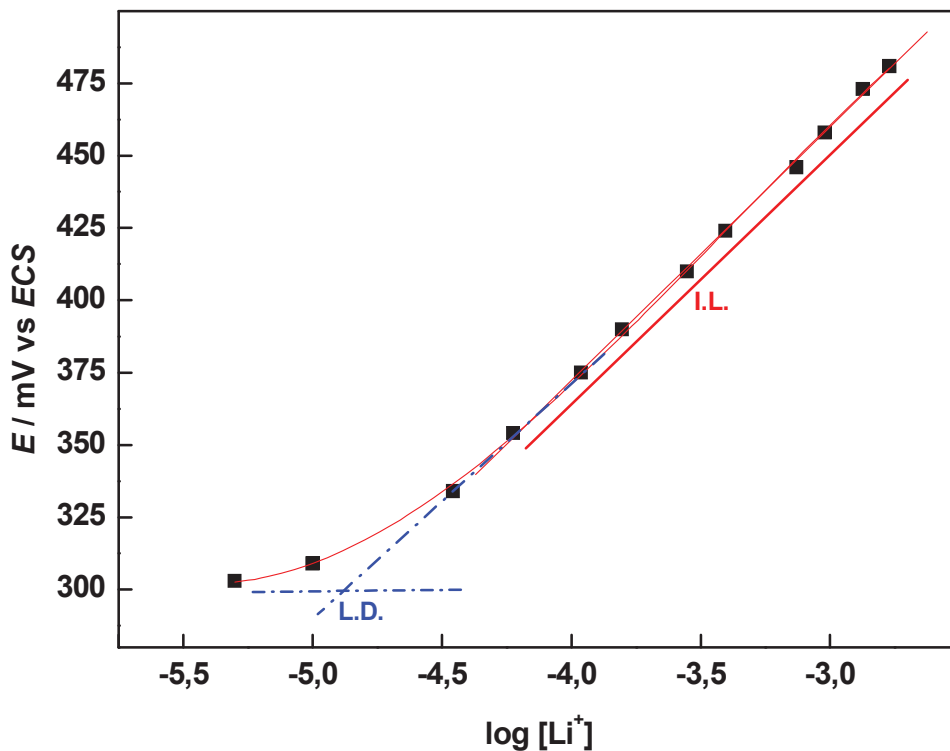


Figura 29: Resposta potenciométrica obtida para o eletrodo modificado dopado $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$, em função do logaritmo da concentração de íons lítio em solução tampão Tris.

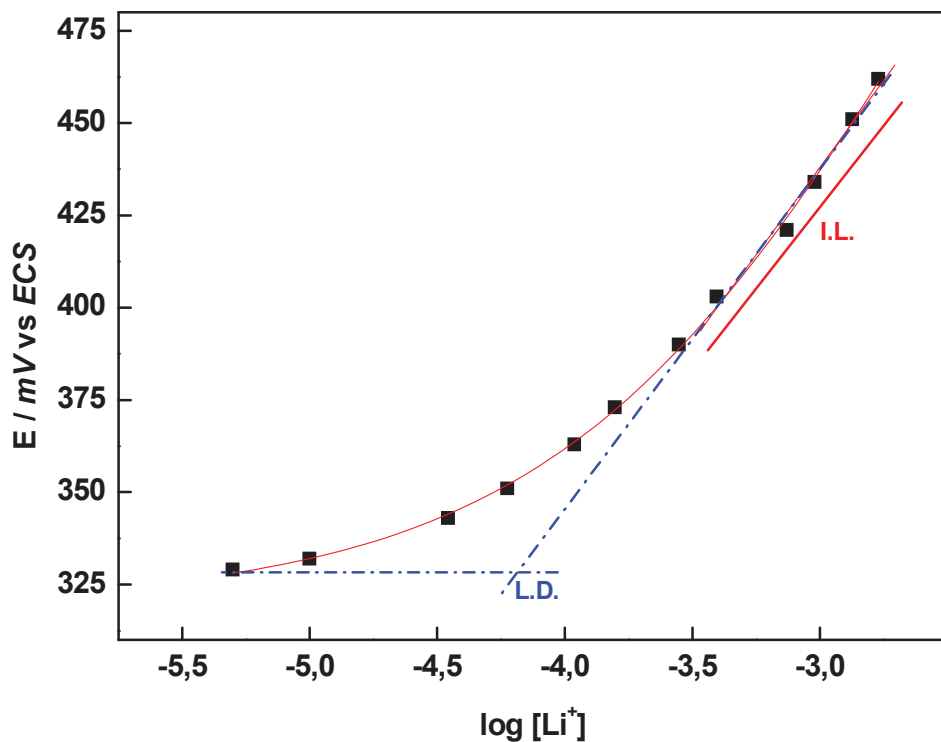


Figura 30: Resposta potenciométrica obtida para o eletrodo modificado dopado $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$, em função do logaritmo da concentração de íons lítio em solução tampão Tris.

O EPCM mostrou-se muito sensível nas condições otimizadas (concentração de ativação e pH), analisando as figuras de mérito foi possível estabelecer os limites de detecção e os intervalos de resposta linear. O desempenho potenciométrico para cada sensor estudado está apresentado na Tabela 2, na qual L.D. é o Limite de Detecção, I.L. é o Intervalo Linear de Resposta, Sens. é a Sensibilidade e R o coeficiente linear.

Tabela 2: Limite de detecção, intervalo linear e sensibilidade dos eletrodos modificados.

Dopantes	L.D. (mol L⁻¹)	I.L. (mol L⁻¹)	Sens. (mV dec⁻¹)	R
Ga	$1,09 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-5}$ a $1,62 \times 10^{-3}$	80,16	0,998
Ga e S	$1,62 \times 10^{-5}$	$5,96 \times 10^{-5}$ a $1,62 \times 10^{-3}$	87,02	0,999
Ga e F	$3,16 \times 10^{-5}$	$2,77 \times 10^{-4}$ a $1,62 \times 10^{-3}$	94,39	0,991

No âmbito que tange o desempenho potenciométrico do sensor seletivo para íons lítio, foi possível observar que a dopagem interfere diretamente no limite de detecção, no intervalo linear de resposta e na sensibilidade.

De acordo com a Tabela 2 foi possível observar que o limite de detecção apresentou variação entre os eletrodos modificados de acordo com a dopagem. Com relação ao limite de detecção foi obtido a seguinte ordem $(\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4) < (\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}) < (\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98})$, apresentando os seguintes valores respectivamente $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1,62 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $3,16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, este comportamento é atribuído ao tamanho dos poros dos óxidos, pois a dopagem altera diretamente o parâmetro de célula unitária diminuindo este valor quando o óxido apresenta a dopagem aniônica, apresentando um valor de $a = 8,231 \text{ \AA}$, para o óxido dopado com gálio, $a = 8,229 \text{ \AA}$, para o óxido dopado com gálio e enxofre e $a = 8,221 \text{ \AA}$, para o óxido dopado com gálio e flúor [58] de acordo com a Figura 31.

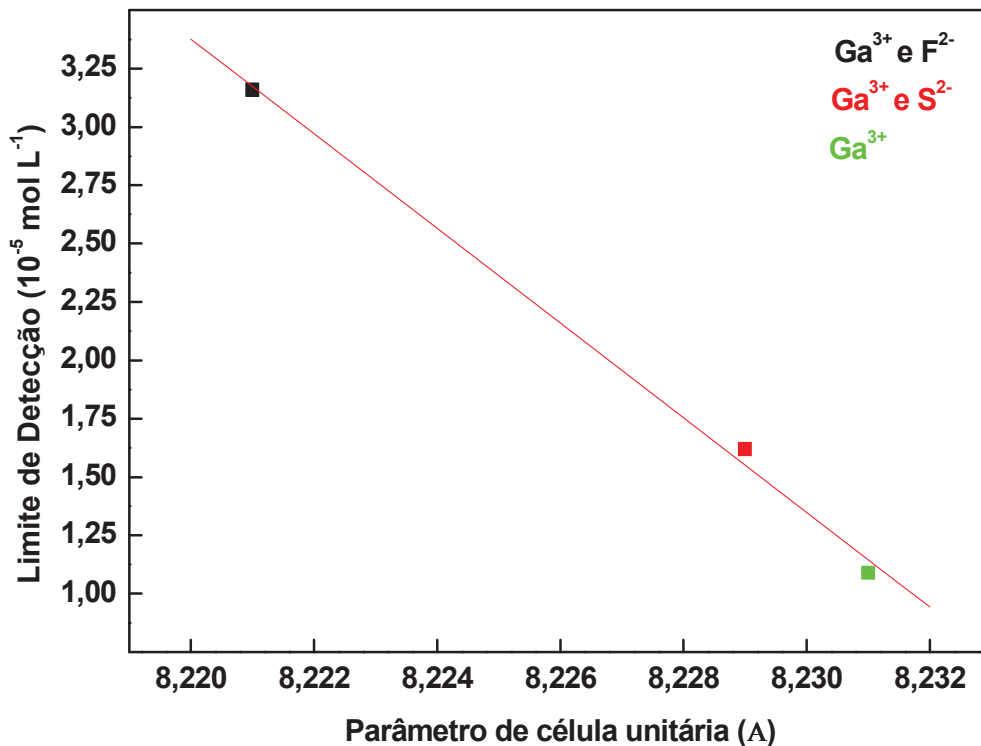


Figura 31: Limite de detecção em função do parâmetro de célula unitária para cada óxido dopado.

O decréscimo do parâmetro de célula unitária exige uma maior energia para a inserção dos íons lítio na matriz porosa do óxido de manganês tipo espinélio. Para a dopagem catiônica este decréscimo é proporcionado pelo menor raio iônico do dopante catiônico frente ao manganês presente na estrutura.

Com relação à dopagem aniônica o comportamento é pela eletronegatividade do ânion, portanto o flúor que possui maior afinidade eletrônica em relação ao enxofre, apresenta maior resistência de inserção aos íons lítio, aumentando assim o limite de detecção conforme observado na Figura 31.

O intervalo linear de resposta para cada óxido dopado foi analisado e pode-se observar que apresentou o mesmo comportamento quando comparado ao limite de detecção.

4.2.4.1 - Sensibilidade

A maior e mais importante influência da dopagem do óxido de manganês tipo espinélio no desempenho potenciométrico para ser aplicado como sensor está no aumento da sensibilidade frente aos íons lítio.

A dopagem catiônica provocou um aumento na sensibilidade do sensor seletivo frente ao óxido não dopado ($78,9 \text{ mV dec}^{-1}$) estudado por Teixeira *et al.* [38], apresentando uma sensibilidade de $80,16 \text{ mV dec}^{-1}$.

A dopagem aniônica ofereceu ao sensor maior sensibilidade em comparação ao óxido dopado apenas com Ga^{+3} , sendo que para o óxido dopado com enxofre foi obtido uma sensibilidade de $87,02 \text{ mV dec}^{-1}$ e para a dopagem com flúor a sensibilidade foi de $94,39 \text{ mV dec}^{-1}$. A Figura 32 apresenta o aumento da sensibilidade com relação a dopagem.

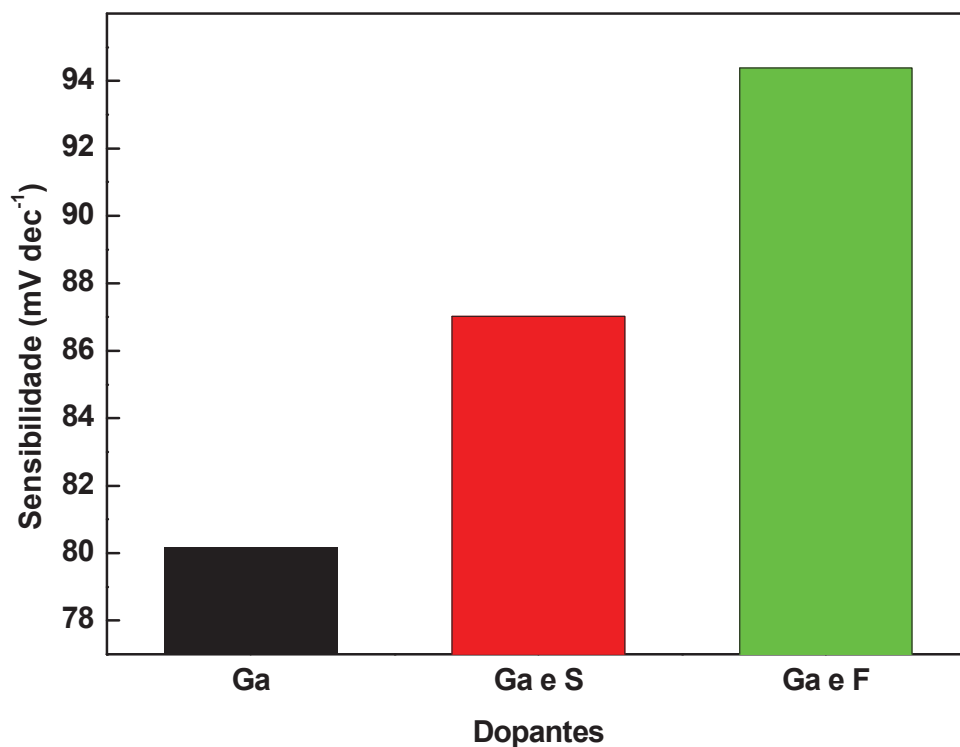


Figura 32: Sensibilidade do sensor potenciométrico em função da dopagem do óxido.

A resposta super nernstiniana está relacionada à um equilíbrio entre dois processos que acontecem simultaneamente na inserção/extração dos íons lítios, na qual a inserção do cátion analíto causa a redução do Mn^{4+} presente na estrutura, sendo mensurado um potencial redox.

Em equilíbrio a este potencial redox está associado um potencial medido pela troca iônica, portanto este equilíbrio fornece a resposta super nernstiniana.

4.2.5 - Estudo do coeficiente de seletividade

A avaliação do coeficiente de seletividade potenciométrica ($K_{Li,X}^{pot}$) dos eletrodos modificados foi realizada de acordo com o método de solução contendo mistura binária, na qual o coeficiente é calculado de acordo com a Equação 19:

$$K_{Li,X}^{pot} = a_{Li} / (a_X)^{Z_{Li}/Z_X} \quad (19)$$

onde a_{Li} é a atividade dos íons lítio em solução, a_X é a atividade do íon interferente, Z_{Li} é a carga do lítio e Z_X é a carga do íon interferente. Este método é baseado na variação da concentração de íons lítio de $4,99 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, mantendo fixa a concentração do íon interferente em $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

As análises foram realizadas por cronopotenciometria (corrente zero), em uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de referência (ECS) e o sensor potenciométrico (EPCM), em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções dos cátions metálicos alcalinos e alcalino terrosos utilizadas nesse estudo foram todos a base do sal cloreto. Os coeficientes de seletividade potenciométrica para cada cátion estão apresentados nas Figuras 33, 34 e 35.

Os valores de coeficiente de seletividade potenciométrica obtidos para os materiais dopados $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$, $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ e $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ foram comparados. As Figuras 32, 33 e 34 apresentam os valores do logaritmo do coeficiente de seletividade ($\log K_{Li,X}^{pot}$) para os eletrodos seletivos estudados. Pelas figuras pode-se observar uma melhora significativa na seletividade potenciométrica dos eletrodos modificados com óxido de manganês dopado em comparação ao óxido espínélico não dopado, conforme Figuras 36 e 37. Esse aumento na seletividade do eletrodo seletivo a íons lítio está relacionado com diminuição do parâmetro de célula unitária do óxido

dopado com gálio e flúor ($\alpha = 8,221 \text{ \AA}$), do óxido dopado com gálio e enxofre ($\alpha = 8,229 \text{ \AA}$) e dopado com gálio ($\alpha = 8,231 \text{ \AA}$) em relação ao não dopado ($\alpha = 8,234 \text{ \AA}$) [58].

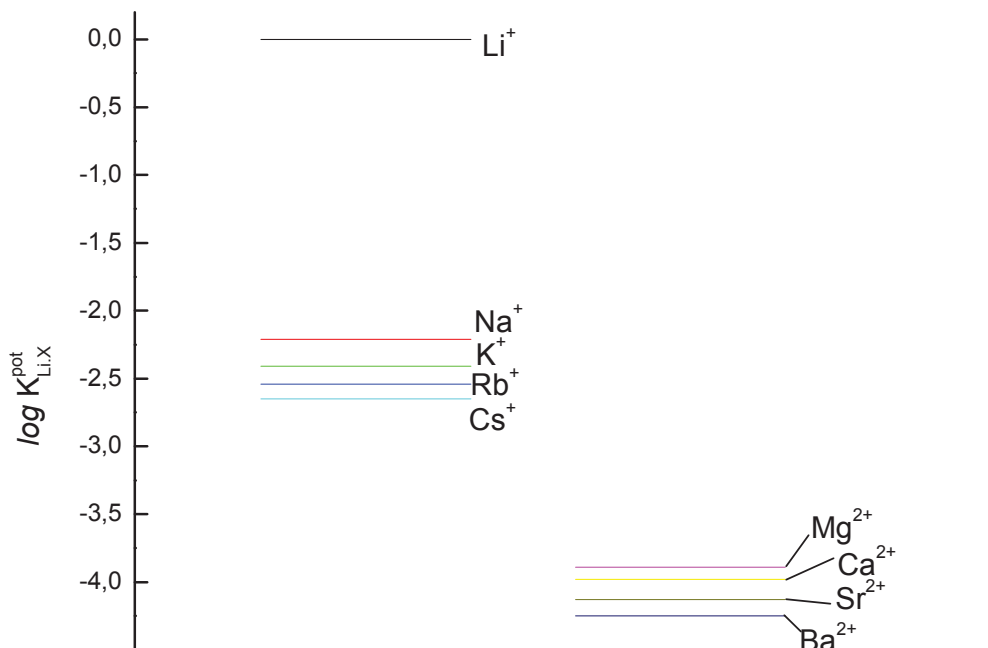


Figura 33: Logaritmo dos coeficientes de seletividade potenciométrica ($\log K_{Li,X}^{pot}$) do $Ga_{0,02}Mn_{1,98}O_4$.

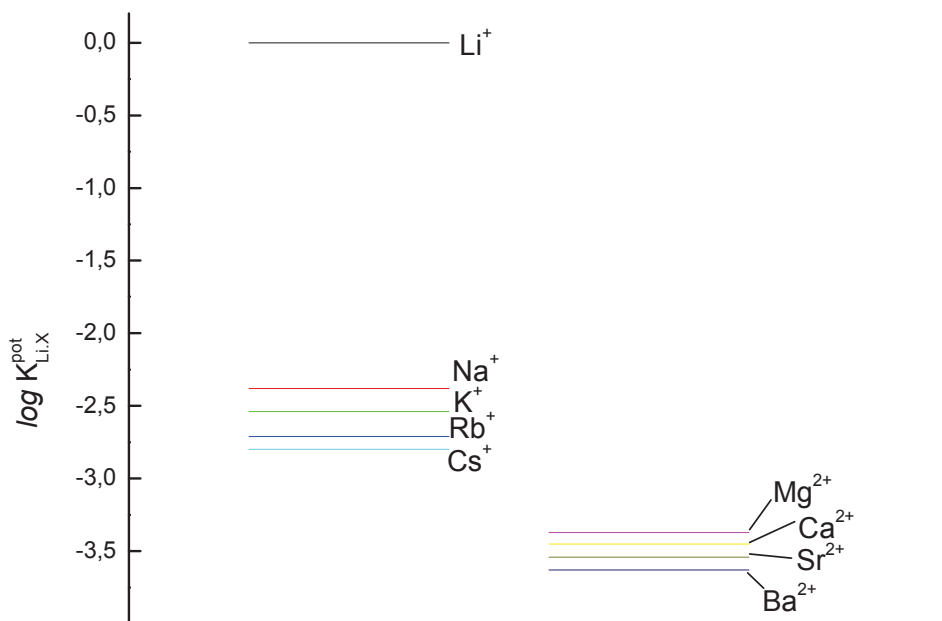


Figura 34: Logaritmo dos coeficientes de seletividade potenciométrica ($\log K_{Li,X}^{pot}$) do $Ga_{0,02}Mn_{1,98}S_{0,02}O_{3,98}$.

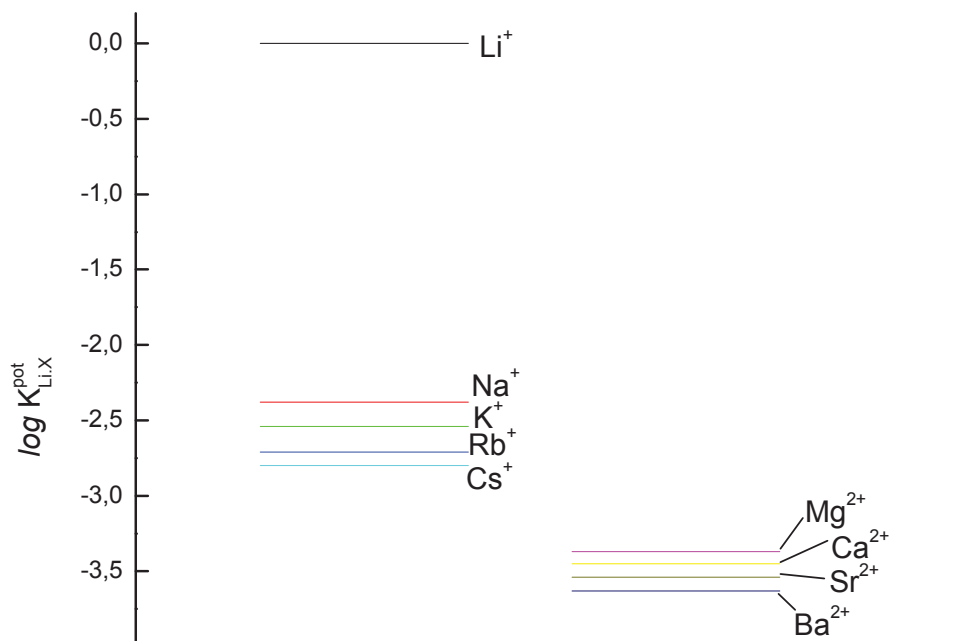


Figura 35: Logaritmo dos coeficientes de seletividade potenciométrica ($\log K_{Li,X}^{pot}$) do $Ga_{0,02}Mn_{1,98}F_{0,02}O_{3,98}$.

Os estudos realizados com metais alcalinos apresentaram uma linearidade, confirmando assim a relação direta da seletividade com o raio iônico do íon interferente conforme Figuras 36.

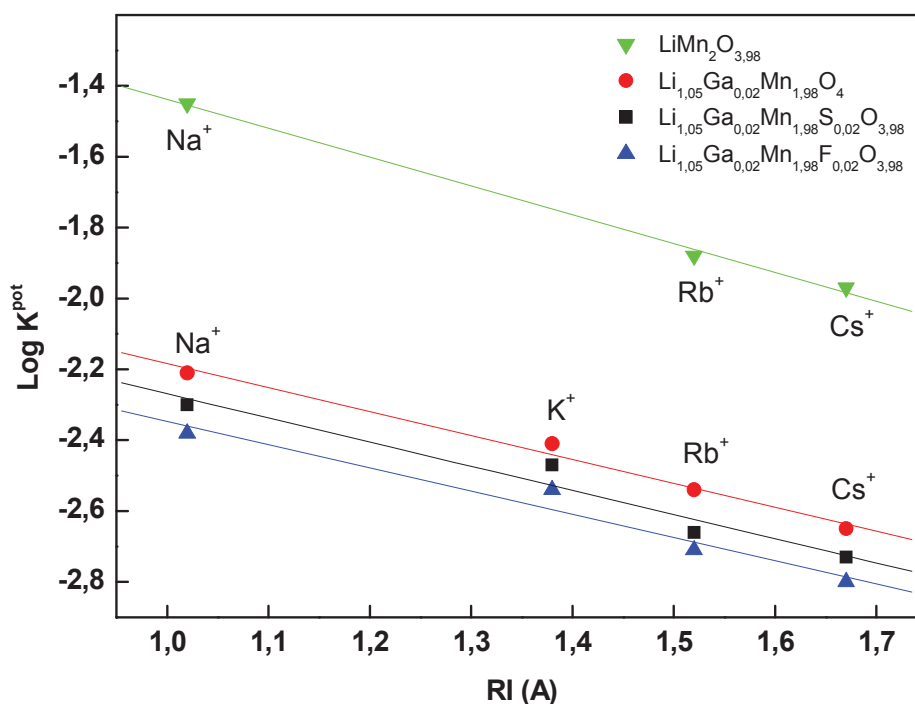


Figura 36: Logaritmo do coeficiente de seletividade potenciométrica ($\log K_{Li,X}^{pot}$) versus raio iônico (RI) para metais alcalinos.

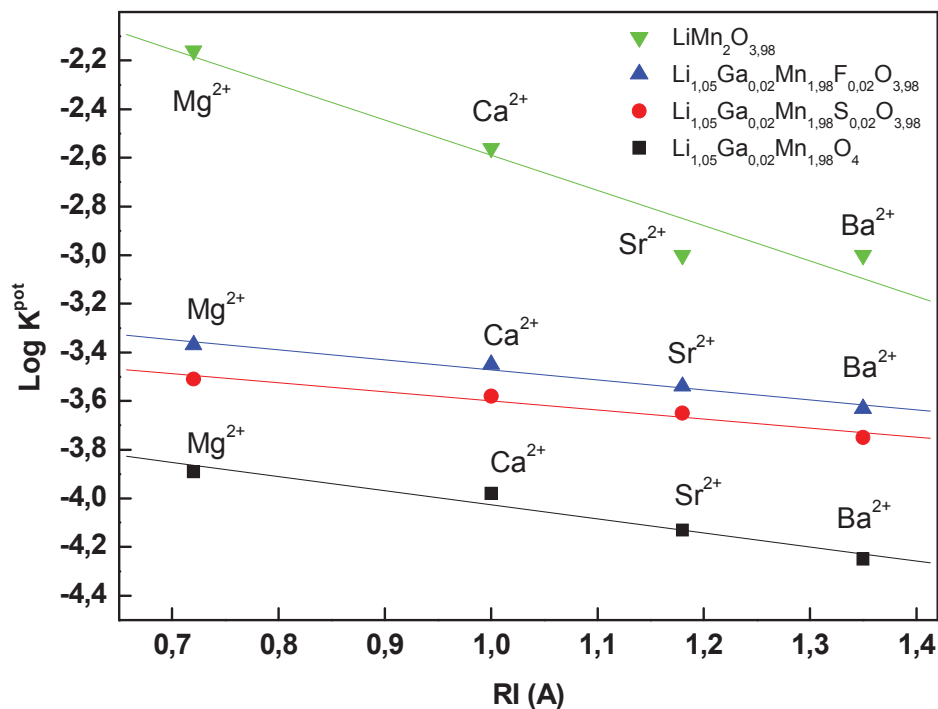


Figura 37: Logaritmo do coeficiente de seletividade potenciométrica ($\log K_{Li}^{pot}$) versus raio iônico (RI) para metais alcalino terrosos.

O coeficiente de seletividade para os metais alcalinos assim apresentou uma resposta proporcional com seu raio iônico. Como explicado anteriormente a dopagem interfere no tamanho do túnel dificultando que os metais com maiores raios possam se inserir na matriz do óxido.

Com relação ao coeficiente de seletividade encontrado para os metais alcalino terrosos houve um decréscimo nos valores do logaritmo do coeficiente potenciométrico de seletividade quando comparado aos alcalinos (Figura 36), devido à camada de hidratação dos íons interferentes da família 2A.

Assim, quando o parâmetro de célula unitária decresce a energia necessária para o rompimento da camada de hidratação (ΔH de desidratação) aumenta, dificultando a inserção dos íons lítio na matriz porosa do óxido de manganês tipo espinélio dopado.

5. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, foi possível concluir que a dopagem do óxido de manganês tipo espinélio tem uma influência direta na sensibilidade do sensor, em comparação com dados obtidos por TEIXEIRA *et al* [38]. Na qual a sensibilidade de um EPCM construído com um óxido de manganês não dopado, apresentou uma sensibilidade de 78.9 mV dec^{-1} para pH 8,3.

O resultado expõe a eficiência da dopagem do LiMn_2O_4 , sendo possível observar um aumento significativo na sensibilidade dos eletrodos potenciométricos, tanto para o óxido de manganês dopado apenas com cátions ($\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$), apresentando uma sensibilidade de $80,16 \text{ mV dec}^{-1}$ em pH 10,0, como também para a dopagem concomitante, sendo para o $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ uma sensibilidade de $87,02 \text{ mV dec}^{-1}$ em pH 9,5 para e $94,39 \text{ mV dec}^{-1}$ em pH 10 para $\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$.

Com relação à dopagem catiônica foi possível concluir que o raio iônico do dopante oferece maior estabilidade à matriz porosa do óxido, tornando-a mais compacta, e apresentando menor sensibilidade ao efeito do aumento da concentração hidrogeniônica do meio estudado.

A dopagem aniônica foi crucial na sensibilidade potenciométrica do sensor, promovendo um incremento na sensibilidade, propiciando também maior estabilidade para a estrutura espinélica devido a maior afinidade eletrônica dos íons dopantes, aumentando as forças de ligações entre os átomos presentes na matriz.

Portanto a dopagem do óxido de manganês tipo espinélio é crucial em relação à eficiência do sensor, aumentando a sensibilidade e, no âmbito estrutural, proporciona maior estabilidade à estrutura, evitando a ação do efeito Jahn-Teller pelo desproporcionamento dos íons Mn^{3+} na rede cristalina.

6. Futuros Trabalhos

Durante o desenvolvimento deste trabalho e após análise dos resultados obtidos, surgiram algumas perspectivas de futuros trabalhos seguindo esta linha de pesquisa.

Existe a perspectiva de estudo de dopagens diferentes, utilizando cátions, como por exemplo, a dopagem com níquel e também cobalto, estudando assim a influência da dopagem catiônica no óxido de manganês tipo espinélio.

A aplicação deste sensor a base de pasta de carbono modificado deve ser explorada na área clínica, tanto para análise de lítio em urina como também em soro sanguíneo.

A utilização de outras técnicas eletroquímicas (voltametria de pulso diferencial e voltametria de redissolução anódica) podem ser estudadas utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de manganês dopado. Propiciando um menor limite de detecção, haja visto que, a sensibilidade destas técnicas são relativamente maiores em relação à potenciometria, sendo possível a determinação de menores concentrações de íons lítio em solução.

A possibilidade de aplicação deste sensor em um sistema de análise por injeção em fluxo com detecção eletroquímica do analito deve ser explorada.

7. Referências bibliográficas

- [1] SCHEFER, U. ; AMMANN, D. ; PRETSCH, E. ; OESCH, U.; SIMON, W. "Neutral Carrier Based Ca-2+-Selective Electrode with Detection Limit in the Sub-Nanomolar Range." **Analytical Chemistry** v. 58(11): 2282-2285.1986
- [2] ROSS, J. W. "Calcium-Selective Electrode with Liquid Ion Exchanger." **Science** v. 156(3780): 1378-&.1967
- [3] MOODY, G. J. ; OKE, R. B.; THOMAS, J. D. R. "Calcium-Sensitive Electrode Based on a Liquid Ion Exchanger in a Poly(Vinyl-Chloride) Matrix." **Analyst** v. 95(1136): 910-&.1970
- [4] DAVIES, J. E. W. ; THOMAS, J. D. R.; MOODY, G. J. "Nitrate Ion Selective Electrodes Based on Polyvinyl-Chloride) Matrix Membranes." **Analyst** v. 97(1151): 87-&.1972
- [5] HIRATA, H.; DATE, K. "Lead Sulfide-Impregnated Silicone Rubber Membranes as Selective Electrodes for Lead Ion." **Analytical Chemistry** v. 43(2): 279-&.1971
- [6] CATTRALL, R. W.; FREISER, H. "Coated Wire Ion Selective Electrodes." **Analytical Chemistry** v. 43(13): 1905-&.1971
- [7] CHEN, Y. ; LIANG, R. N.; QIN, W. "Potentiometric sensor for sensitive and selective detection of heparin." **Chinese Chemical Letters** v. 23(2): 233-236.2012
- [8] MIRSHAFIAN, R. ; NOROUZI, P.; GANJALI, M. R. "Voltammetric Ion-Selective Nanocomposite Carbon Paste Electrode for Determination of Erbium at the Interface Between two Immiscible Electrolyte Solutions." **Electroanalysis** v. 24(2): 433-438.2012
- [9] URMINSKA, J. ; PORHAJASOVA, J.; ONDRISIK, P. "Determination of Cd, Pb and As Concentrations by Flow Electrochemical Methods in Sediments from the Artificial Water Reservoirs of the Banska Stiavnica Region." **Chemicke Listy** v. 104(8): 807-810.2010
- [10] ABU SHAWISH, H. M. ; ABU GHALWA, N. ; HAMADA, M.; BASHEER, A. H. "Modified carbon paste electrode for potentiometric dibromide pesticide in water and urine samples." **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications** v. 32(2): 140-145.2012
- [11] GEMENE, K. L.; BAKKER, E. "Measurement of total calcium by flash chronopotentiometry at polymer membrane ion-selective electrodes." **Analytica Chimica Acta** v. 648(2): 240-245.2009
- [12] ADAMS, R. N. "Carbon Paste Electrodes." **Analytical Chemistry** v. 30(9): 1576-1576.1958

- [13] RUZICKA, J.; TJELL, J. C. "Ion-Selective Electrodes in Continuous-Flow Analysis - Determination of Calcium in Serum." **Analytica Chimica Acta** v. 47(3): 475-&.1969
- [14] RUZICKA, J.; TJELL, J. C. "Liquid-State Ion-Sensitive Electrode - Theory and Experiments with Metal Dithizonates." **Analytica Chimica Acta** v. 51(1): 1-&.1970
- [15] RUZICKA, J.; RALD, K. "Liquid-State, Iodide-Selective Electrode." **Analytica Chimica Acta** v. 53(1): 1-&.1971
- [16] RUZICKA, J.; LAMM, C. G. "New Type of Solid-State Ion-Selective Electrodes with Insoluble Sulphides or Halides." **Analytica Chimica Acta** v. 53(1): 206-&.1971
- [17] RUZICKA, J.; LAMM, C. G. "Selectrode Tm - Universal Ion-Selective Solid-State Electrode .1. Halides." **Analytica Chimica Acta** v. 54(1): 1-&.1971
- [18] MESARIC, S.; DAHMEN, E. A. M. F. "Ion-Selective Carbon-Paste Electrodes for Halides and Silver(I) Ions." **Analytica Chimica Acta** v. 64(3): 431-438.1973
- [19] GUPTA, V. K. "Potentiometric Sensors for Inorganic Anions Based on Neutral Carriers - an Invited Review Article." **Arabian Journal for Science and Engineering** v. 35(2A): 7-25.2010
- [20] 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(1): 5-22.1995
- [21] CRETIN, M. ; ALERM, L. ; BARTROLI, J.; FABRY, P. "Lithium determination in artificial serum using flow injection systems with a selective solid-state tubular electrode based on NASICON membranes." **Analytica Chimica Acta** v. 350(1-2): 7-14.1997
- [22] GRUDA. O Uso do Lítio em Psiquiatria, Disponível em: <www.fenix.org.br/material/FENIX-LITIO.doc>. Acesso em: 13/06/2010
- [23] RAYNER-CANHAM, G. Descriptive inorganic chemistry. New York, W.H. Freeman 1996, p. 422.
- [24] BELMAKER, R. H. "Medical progress: Bipolar disorder." **New England Journal of Medicine** v. 351(5): 476-486.2004
- [25] GAZALLE, F. K.; KAPCZINSKI, F. "Bipolar disorder: building the path of return to the ideas of Kraepelin." **Revista Brasileira De Psiquiatria** v. 28(1): 82-82.2006
- [26] KANAMURA, K. ; TAMURA, H. ; SHIRAISHI, S.; TAKEHARA, Z. I. "Xps Analysis for the Lithium Surface Immersed in Gamma-Butyrolactone Containing Various Salts." **Electrochimica Acta** v. 40(7): 913-921.1995
- [27] CHANGA, M. E. ; SCHERBININ, A. V.; PUPYSHEV, V. I. "Perturbation theory for the hydrogen atom in a spherical cavity with off-centre nucleus." **Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics** v. 33(3): 421-432.2000

- [28] OKUMURA, F. ; CAVALHEIRO, E. T. G.; NOBREGA, J. A. "Simple flame photometric experiments to teach principles of atomic spectrometry in undergraduate analytical chemistry courses." **Quimica Nova** v. 27(5): 832-836.2004
- [29] AMARAL, J. A. D. S. ; TAMADA, R. S. ; ISSLER, C. K. ; CAETANO, S. C. ; CERRI, G. G. ; DE CASTRO, C. C.; LAFER, B. "A (HMRS)-H-1 study of the anterior cingulate gyrus in euthymic bipolar patients." **Human Psychopharmacology-Clinical and Experimental** v. 21(4): 215-220.2006
- [30] AMARAL, J. A. M. S. ; LAFER, B. ; TAMADA, R. S. ; ISSLER, C. K. ; CERRI, G. G.; DE CASTRO, C. C. "A H-1-MRS study of the anterior cingulate gyrus in euthymic bipolar patients taking lithium." **Biological Psychiatry** v. 51(8): 87s-87s.2002
- [31] THOMAS, J. D. R. "Ionophores Containing Ethoxylate Units for Ion Sensing." **Electroanalysis** v. 7(9): 871-876.1995
- [32] KANG, Y. R. ; LEE, K. M. ; NAM, H. ; CHA, G. S. ; JUNG, S. O.; KIM, J. S. "Lithium ion-selective electrodes employing tetrahydrofuran-based 16-crown-4 derivatives as neutral carriers." **Analyst** v. 122(11): 1445-1450.1997
- [33] SUN, L. X. ; OKADA, T. ; COLLIN, J. P.; SUGIHARA, H. "PVC membrane lithium-selective electrodes based on oligomethylene-bridged bis-1,10-phenanthroline derivatives." **Analytica Chimica Acta** v. 329(1-2): 57-64.1996
- [34] CRETIN, M. ; FABRY, P.; ABELLO, L. "Study of $\text{Li}^+ \text{XAl}_2 \text{X}(\text{PO}_4)_3$ for Li^+ Potentiometric Sensors." **Journal of the European Ceramic Society** v. 15(11): 1149-1156.1995
- [35] CRETIN, M.; FABRY, P. "Characterizations of conductive ceramics for ionic lithium potentiometric sensors." **Annales De Chimie-Science Des Matériaux** v. 20(7-8): 433-438.1995
- [36] CRETIN, M.; FABRY, P. "Detection and selectivity properties of Li^+ -ion-selective electrodes based on NASICON-type ceramics." **Analytica Chimica Acta** v. 354(1-3): 291-299.1997
- [37] KANO, H. ; FENG, Q. ; MIYAI, Y.; OOI, K. "Equilibrium Potentials of Spinel-Type Manganese Oxide in Aqueous-Solutions." **Journal of the Electrochemical Society** v. 140(11): 3162-3166.1993
- [38] TEIXEIRA, M. F. S. ; CAVALHEIRO, E. T. G. ; BERGAMINI, M. F. ; MORAES, F. C.; BOCCHI, N. "Use of a carbon paste electrode modified with spinel-type manganese oxide as a potentiometric sensor for lithium ions in flow injection analysis." **Electroanalysis** v. 16(8): 633-639.2004
- [39] FREITAS, B. H. ; AMARAL, F. A. ; BOCCHI, N.; TEIXEIRA, M. F. S. "Study of the potentiometric response of the doped spinel $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ for the optimization of a selective lithium ion sensor (vol 55, pg 5659, 2010)." **Electrochimica Acta** v. 56(6): 2769-2769.2011

- [40] JOHNSON, C. S.; THACKERAY, M. M. "Ammonia- and lithia-doped manganese dioxide for 3 V lithium batteries." **Journal of Power Sources** v. 97-8: 437-442.2001
- [41] BROCK, S. L. ; DUAN, N. G. ; TIAN, Z. R. ; GIRALDO, O. ; ZHOU, H.; SUIB, S. L. "A review of porous manganese oxide materials." **Chemistry of Materials** v. 10(10): 2619-2628.1998
- [42] MANTHIRAM, A.; KIM, J. "Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries." **Chemistry of Materials** v. 10(10): 2895-2909.1998
- [43] CLEARFIELD, A. "Role of Ion-Exchange in Solid-State Chemistry." **Chemical Reviews** v. 88(1): 125-148.1988
- [44] OOI, K. ; MIYAI, Y.; KATOH, S. "Ion-Exchange Properties of Ion-Sieve-Type Manganese Oxides Prepared by Using Different Kinds of Introducing Ions." **Separation Science and Technology** v. 22(7): 1779-1789.1987
- [45] SHEN, X. M.; CLEARFIELD, A. "Phase-Transitions and Ion-Exchange Behavior of Electrolytically Prepared Manganese-Dioxide." **Journal of Solid State Chemistry** v. 64(3): 270-282.1986
- [46] SHEN, Y. F. ; SUIB, S. L.; OYOUNG, C. L. "Effects of Inorganic Cation Templates on Octahedral Molecular-Sieves of Manganese Oxide." **Journal of the American Chemical Society** v. 116(24): 11020-11029.1994
- [47] CAO, H.; SUIB, S. L. "Highly Efficient Heterogeneous Photooxidation of 2-Propanol to Acetone with Amorphous Manganese Oxide Catalysts." **Journal of the American Chemical Society** v. 116(12): 5334-5342.1994
- [48] NITTA, M. "Characteristics of Manganese Nodules as Adsorbents and Catalysts, a Review." **Applied Catalysis** v. 9(2): 151-176.1984
- [49] KANO, H. ; OOI, K. ; MIYAI, Y.; KATOH, S. "Selective Electroinsertion of Lithium Ions into a Pt/Lambda-MnO₂ Electrode in the Aqueous Phase." **Langmuir** v. 7(9): 1841-1842.1991
- [50] MIYAZAKI, K. ; HIEDA, M.; KATO, T. "Development of a novel manganese oxide-clay humidity sensor." **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 36(1): 88-91.1997
- [51] MIYAZAKI, K. ; XU, C. N.; HIEDA, M. "A New Potential-Type Humidity Sensor Using Emd-Based Manganese Oxides as a Solid-Electrolyte." **Journal of the Electrochemical Society** v. 141(4): L35-L37.1994
- [52] MIURA, K. ; YAMADA, A.; TANAKA, M. "Electric states of spinel Li_xMn₂O₄ as a cathode of the rechargeable battery." **Electrochimica Acta** v. 41(2): 249-256.1996
- [53] GUYOMARD, D.; TARASCON, J. M. "The Carbon Li_{1+x}Mn₂O₄ System." **Solid State Ionics** v. 69(3-4): 222-237.1994

- [54] MIKHEL'SON, K. N. "Electrochemical sensors based on ionophores: Current state, trends, and prospects." **Russian Journal of General Chemistry** v. 78(12): 2445-2454.2008
- [55] LEVI, M. D. ; GAMOLSKY, K. ; AURBACH, D. ; HEIDER, U.; OESTEN, R. "Evidence for slow droplet formation during cubic-to-tetragonal phase transition in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel." **Journal of the Electrochemical Society** v. 147(1): 25-33.2000
- [56] SUN, Y. K. ; JEON, Y. S.; LEE, H. J. "Overcoming Jahn-Teller distortion for spinel Mn phase." **Electrochemical and Solid State Letters** v. 3(1): 7-9.2000
- [57] YAMADA, A. "Lattice instability in $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$." **Journal of Solid State Chemistry** v. 122(1): 160-165.1996
- [58] AMARAL, F. A. ; BOCCHI, N. ; BROCCENSCHI, R. F. ; BIAGGIO, S. R.; ROCHA, R. C. "Structural and electrochemical properties of the doped spinels $\text{Li}_{1.05}\text{M}_0.02\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$ (M = Ga^{3+} , Al^{3+} , or Co^{3+} ; N = S^{2-} or F^-) for use as cathode material in lithium batteries." **Journal of Power Sources** v. 195(10): 3293-3299.2010
- [59] DAS, S. R. ; MAJUMDER, S. B.; KATIYAR, R. S. "Kinetic analysis of the Li^+ ion intercalation behavior of solution derived nano-crystalline lithium manganate thin films." **Journal of Power Sources** v. 139(1-2): 261-268.2005
- [60] LUCAS, P.; ANGELL, C. A. "Synthesis and diagnostic electrochemistry of nanocrystalline $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ powders of controlled Li content." **Journal of the Electrochemical Society** v. 147(12): 4459-4463.2000
- [61] AMARILLA, J. M. ; DE VIDALES, J. L. M.; ROJAS, R. M. "Electrochemical characteristics of cobalt-doped $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.66$) spinels synthesized at low temperature from $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ precursors." **Solid State Ionics** v. 127(1-2): 73-81.2000
- [62] LEE, J. H. ; HONG, J. K. ; JANG, D. H. ; SUN, Y. K.; OH, S. M. "Degradation mechanisms in doped spinels of $\text{LiM}(0.05)\text{Mn}(1.95)\text{O}_4$ (M = Li, B, Al, Co, and Ni) for Li secondary batteries." **Journal of Power Sources** v. 89(1): 7-14.2000
- [63] CHUNG, K. Y. ; RYU, C. W.; KIM, K. B. "Onset mechanism of Jahn-Teller distortion in 4 v LiMn_2O_4 and its suppression by $\text{LiM}_0.05\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ (M = Co, Ni) coating." **Journal of the Electrochemical Society** v. 152(4): A791-A795.2005
- [64] WAKIHARA, M. "Lithium manganese oxides with spinel structure and their cathode properties for lithium ion battery." **Electrochemistry** v. 73(5): 328-335.2005
- [65] AMARAL, F. A. (2007). Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélios de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio, UFSCar: 149.
- [66] KASHIWAGI, T. ; NAKAYAMA, M. ; WATANABE, K. ; WAKIHARA, M. ; KOBAYASHI, Y.; MIYASHIRO, H. "Relationship between the electrochemical behavior

and Li arrangement in $\text{Li}_x\text{MyMn}_{2-y}\text{O}_4$ (M = Co, Cr) with spinel structure." **Journal of Physical Chemistry B** v. 110(10): 4998-5004.2006

[67] THIRUNAKARAN, R. ; SIVASHANMUGAM, A. ; GOPUKUMAR, S. ; DUNNILL, C. W.; GREGORY, D. H. "Studies on chromium/aluminium-doped manganese spinel as cathode materials for lithium-ion batteries-A novel chelated sol-gel synthesis." **Journal of Materials Processing Technology** v. 208(1-3): 520-531.2008

[68] AMATUCCI, G. G. ; PEREIRA, N. ; ZHENG, T. ; PLITZ, I.; TARASCON, J. M. "Enhancement of the electrochemical properties of $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ through chemical substitution." **Journal of Power Sources** v. 81: 39-43.1999

Obrigado meu Senhor Deus, por mais esta etapa concluída †.