

Diego Ariça Ceccato

**Sensores Eletroquímicos Baseados em Eletrodos de Pasta de Carbono
Modificados pela Adição de Precusores de Silicatos de Bário Dopados com
Európio(III)**

São José do Rio Preto
2011

Diego Ariça Ceccato

**Sensores Eletroquímicos Baseados em Eletrodos de Pasta de Carbono
Modificados pela Adição de Precursores de Silicatos de Bário Dopados com
Európio(III)**

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

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires

São José do Rio Preto
2011

Ceccato, Diego Ariça.

Sensores eletroquímicos baseados em eletrodos de pasta de carbono modificados pela adição de precursores de silicatos de bário dopados com európio(III) / Diego Ariça Ceccato. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2011. 106 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Ana Maria Pires

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química analítica. 2. Eletroquímica - Análise. 3. Eletrodo de carbono. 4. Sol-Gel. 5. Metais de terras raras. I. Pires, Ana Maria. II. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 543.55

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE

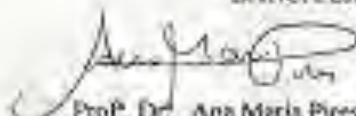
Campus de São José do Rio Preto - UNESP

DIEGO ARIÇA CECCATO

**Sensores Eletroquímicos Baseados em Eletrodos de Pasta de Carbono
Modificados pela Adição de Precursores de Silícios de Bário Dopados com
Európio(III)**

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

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ana Maria Pires
Professora Doutora
UNESP – Presidente Prudente
Orientadora



Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior
Professor Doutor
UFPR – Curitiba



Prof. Dr. Sergio Antônio Marques de Lima
Professor Doutor
UNESP – Presidente Prudente

Presidente Prudente, 29 de Novembro de 2011

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha esposa Aline por todo carinho nos momentos em que me sentia sozinho, por todo seu otimismo nos momentos de desânimo; sua compreensão, quando muito atarefado precisava me ausentar, por horas e horas, no fim de semana, por todo cuidado nos momentos em que me sentia cansado e exausto e por todo seu amor, que me fortalece e me dá ainda mais alegria de viver.

Agradeço a minha orientadora, Ana Maria Pires, por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa; pela paciência em corrigir meus erros e vícios trazidos da graduação, por toda sua dedicação em fazer o melhor para o trabalho, não só meu, mas de todos outros orientandos e por não ter me deixado desistir no momento em que eu tinha certeza que isso era o mais certo a se fazer.

Ao Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira, por ter cedido um espaço em seu laboratório e por toda sua contribuição intelectual para o andamento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima pelas sugestões no exame de qualificação, essenciais para a conclusão do trabalho.

Ao meu pai, pelo seu eterno companheirismo e amizade. Posso dizer, poucos pais são tão amigos quanto ele. À Candida e à Miuxa por cuidarem sempre do meu pai e me deixarem despreocupado.

À minha mãe, que mesmo tão longe tem uma alegria de viver contagiante.

À minha irmã, uma amiga confidente que, mesmo sem ter idéia do que eu pesquiso ouvia atentamente as explicações sobre meu projeto ao telefone.

Por todos integrantes do grupo de pesquisa NAMSOL, pelos momentos de concentração e descontração. Ao Marlon, pelas conversas no laboratório das quais sempre surgiam boas idéias. À Sabrina, por não deixar faltar café e bolachas no laboratório. À Josi, uma desconhecida que virou uma grande amiga e me ajudou muito elaboração do trabalho, sempre com opiniões sobre gráficos e tabelas que beiram ao perfeccionismo.

Aos meus empregadores, Colégio de Ensino Técnico de Presidente Prudente (ETEC) e Colégio Braga Mello pelo apoio e compreensão por minhas ausências devido a viagens, a congressos e simpósios. À Anita, pelos conselhos quase maternos que me ajudaram a enfrentar um período de turbulência da minha vida.

Aos companheiros de mestrado e de viagens para Rio Preto, Iara, Ranulfo, Kátia, e Paulo Raimundo. Ao João (campeão) em especial, um cara batalhador e puro de coração, pelo qual tenho um carinho imenso.

Ao Leôncio, com quem morei tanto tempo e considero um quase irmão.

Ao Jorge e sua família, pelos churrascos e momentos de descontração (pra dizer pouco) que temos em Prudente e Mirandópolis.

Ao meu sogro Toninho e minha sogra Suely por terem me ajudado na reta final do trabalho.

Ao São Paulo, por não jogar nenhuma Libertadores e não chegar a nenhuma final de campeonato durante meu período de mestrado, fazendo com que eu gastasse menos tempo frente à televisão assistindo jogos, sobrando, assim, mais tempo para a elaboração do trabalho.

Um Agradecimento especial ao Paulo Raymundo (Paul Raymond), por toda sua disposição e boa vontade na elaboração deste trabalho, pelas horas intermináveis de análises e discussões de resultados que fazíamos juntos, pela amizade adquirida nesse tempo e, principalmente, por ter contribuído intelectualmente com a frase “é o que tem pra hoje”. Paulo, você foi uma parte muito importante deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a investigação da potencialidade de sistemas luminescentes de matrizes à base de silicatos contendo Ba^{2+} dopados com Eu^{3+} , de serem aplicados na elaboração de eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) para atuarem como sensores eletroquímicos. Para obtenção do material modificador do eletrodo foi desenvolvida uma rota de síntese sol-gel a qual tem como precursor o acetato de bário, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, o tetraetoxissilano, TEOS, como alcóxido para formação da cadeia polimérica e o ácido acético, CH_3COOH , como solvente para dissolução do sal de bário, além de servir como catalisador da reação. Após a obtenção do material na sua forma gel e xerogel (aquecida a 100°C) essas formas foram caracterizadas por análise térmica, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de luminescência. A partir dos resultados, verificou-se que quando o gel produzido é aquecido a 450°C e a 1100°C as fases formadas são o carbonato e silicato de bário, respectivamente. O material na sua fase silicato, aquecido a 1100°C , apresentou melhores propriedades luminescentes quando comparado ao material xerogel, sendo possível detectar na fase silicato um maior número de transições eletrônicas do európio. Conhecendo a estrutura do material em diferentes temperaturas ele foi utilizado para a elaboração de EPCMs, preparados a base de grafite e óleo mineral como aglutinante, no qual uma porcentagem do material modificador desenvolvido foi adicionada. Os modificadores testados foram os materiais na fase xerogel contendo 0,5, 1, 5 e 10% em mol de európio, além dos materiais calcinados a 450°C dopado com 1% de európio. Aquele que apresentou melhor resposta eletroquímica foi o xerogel da amostra dopada a 1% de európio e, a partir desse modificador, realizaram-se diferentes testes de voltametria cíclica para estabelecer as condições mais adequadas, tais como concentração de európio e temperatura de calcinação do material modificador, em que o EPCM apresentasse melhor resposta eletroquímica. Parâmetros como pH e eletrólito suporte foram ajustados para o melhor funcionamento da pasta. O EPCM com o xerogel dopado a 1% de európio foi testado frente a analitos, em uma célula eletroquímica, utilizando como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e um eletrodo de platina como auxiliar, em uma solução de NaCl 0,1 mol/L, com pH igual a 6. O EPCM nas condições descritas se mostrou promissor na detecção de substâncias como a isoniazida e L-Dopa, podendo vir a ser utilizado como sensor eletroquímico de tais substâncias. A rota de síntese proposta para elaboração do modificador, portanto, é simples e versátil, pois a partir dela pode-se obter o material xerogel com grande

aplicabilidade na construção de eletrodos de pasta de carbono modificado, além da possível obtenção de silicato de bário quando calcinado a 1100°C.

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the potential of luminescent systems, based on silicate matrices containing Ba^{2+} and doped with Eu^{3+} to be applied in the preparation of carbon paste electrode modified (CPEM) to act as electrochemical sensors. To obtain the modifier material of the electrode a sol-gel synthetic route was developed whereas it uses barium acetate, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ as precursor, tetraethoxysilane, TEOS as alkoxide to form the polymer chain and acetic acid, CH_3COOH , as a solvent for dissolving the barium salt, as well as to act as a catalyst for the reaction. After obtaining the material in its gel and xerogel forms (heated to 100°C), they were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and luminescence spectroscopy. From the results, it was found that when the gel is heated to 450°C and 1100°C it is formed barium carbonate and silicate phases, respectively. The material in its silicate phase, heated to 1100°C , showed better luminescent properties when compared to the xerogel material and, exhibits a larger number of electronic transitions of europium. Knowing the structure of this material at different temperatures, it was used to prepare CPEMs, based on graphite and mineral oil as a binder, where a percentage of the modifier material developed was added. The modifiers were tested in phase xerogel materials containing 0.5, 1, 5 and 10% of europium, besides, the material calcined at 450°C doped with 1% of europium. The one that showed the best electrochemical response was the xerogel sample doped at 1% europium and from this modifier, different tests were carried out by using cyclic voltammetry to establish the best conditions, such as europium concentration and calcination temperature of the material modifier. Parameters such as pH and electrolyte, were adjusted for optimum operation of the electrode. The CPEM from xerogel doped with 1% europium was tested against the analytes in an electrochemical cell using as a reference electrode a saturated calomel electrode (SCE) and a platinum electrode as an auxiliary in a solution of NaCl 0.1 mol/L , with a pH of 6. The CPEM under the conditions described, has shown promise in detecting substances as isoniazid and L-Dopa and could be used as electrochemical sensor of such substances. Therefore, the synthetic route proposed for the preparation of the modifier is simple and versatile, since from it you can get the xerogel material with wide applicability in the construction of carbon paste electrodes modified, as well as it is possible to yield barium silicate after calcination at 1100°C .

Lista de Figuras

Figura 1. Mecanismo de transferência de elétrons na superfície de um eletrodo quimicamente modificado.....	20
Figura 2. Evolução dos eletrodos quimicamente modificados (Extraído da Referência ¹⁷).....	21
Figura 3. Diagrama de Latimer mostrando os potenciais de redução padrão para os diferentes estados de oxidação do Európio. (Adaptado de Referência)	24
Figura 4. Conversão de energia de excitação em um sólido. (Adaptado de Referência)	25
Figura 5. Mecanismos de luminescência em uma matriz M contendo um Ativador A e um sensibilizador S, com excitação direta no ativador A (a) e com a excitação no sensibilizador S com transferência de energia para o ativador A (b). (Adaptado de Referência ³²).....	26
Figura 6. Níveis de energia e estados radiativos de alguns íons terras-raras representativos. (Adaptado de Referência ³²)	29
Figura 7. Resumo geral das diversas etapas do processo de síntese sol-gel e suas diversas possibilidades. (Extraído de Referência)	31
Figura 8. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b). (Adaptado de Referência ⁴⁹).....	32
Figura 9. Etapas do processo de gelatinização de amostras. Mistura de reagentes e hidrólise (a), condensação e início de formação da cadeia polimérica (b), formação e envelhecimento do gel (c).....	33
Figura 10. Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos. (Extraída da Referência ⁵¹).....	34
Figura 11. Fluxograma da rota de síntese sol-gel utilizada para preparação das amostras.	39
Figura 12. Eletrodo de trabalho de pasta de carbono. (Extraído de Referência).....	41
Figura 13. Esquema de uma célula eletrolítica.....	41
Figura 14. Possíveis espécies presentes na forma xerogel a) inserção do Ba ²⁺ na cadeia polimérica de SiO ₂ ; b) substituição do Eu ³⁺ em sítios antes ocupados pelo Ba ²⁺ (Adaptado de Referência).....	46
Figura 15. Curva TG (cor azul) e DSC (cor verde) do xerogel da amostra SND0	48
Figura 16. Curva TG e DSC do xerogel da amostra SD1	49
Figura 17. Curva TG e DSC dos xerogeis das amostras SND0 e SD1	50
Figura 18. Curva TG e DSC do gel da amostra SD1.....	50

Figura 19. Difratoograma de raios X da amostra SND0 calcinada a 450 °C comparada com o difratograma de raios X do carbonato de bário, estrutura Whiterita, ficha 41-1471, cujos planos hkl coincidentes estão indicados na própria Figura.	52
Figura 20. Difratoograma de raios X da amostra SD0 calcinada a 450 °C em comparação com a ficha 39-145 referente à cristobalita.	54
Figura 21. Difratoograma de raios X da amostra SND calcinada a 1100 °C comparada com o difratograma de raios X do silicato de bário, ficha 70-2113.	55
Figura 22. Esquema de um tetraedro de silício-oxigênio (SiO_4^{4-}). (Adaptado de referência ⁶⁴)	57
Figura 23. Cinco estruturas do íon silicato formadas a partir do tetraedro SiO_4^{4-} . a) Estrutura do tipo Ortossilicato. b) Estrutura do tipo Pirossilicato. c) Estrutura de silicato cíclica do tipo $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ d) Estrutura de silicato cíclica do tipo $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ e) Estrutura de silicatos em cadeia do tipo Piroxênios. (Extraído de Referência ⁶⁴).....	58
Figura 24. Representação genérica de um sistema ortorrômbico cristalino ocupado por tetraedros de silício-oxigênio metal ocupando diferentes sítios de coordenação.(Extraído de referência).....	58
Figura 25. Comparação entre os difratogramas de raios X a) da amostra SD1 calcinada a 450°C e da ficha cristalográfica 86-2476 referente ao óxido de európio, Eu_2O_3 . b) da amostra SD1 calcinada a 1100°C e da ficha cristalográfica 86-2476 referente ao óxido de európio, Eu_2O_3	59
Figura 26. Comparação entre os difratogramas de raios X das amostras SND, SD1 e SD10, a) das amostras calcinadas a 450°C e b) das amostras calcinadas a 1100°C.....	60
Figura 27. Espectros vibracionais de absorção na região do IV para uma amostra de (A) SiO_2 Merck aquecida à 1200°C, 4 horas, atmosfera de H_2/N_2 ; (B) BaCO_3 P.A. Merck; (C) Ba_2SiO_4 via síntese de estado sólido, a 1200° C, 2 horas, atmosfera de argônio ^{36,67} ; (D) SD1 calcinada a 1100°C, 2 horas em atmosfera de O_2 e (E) Xerogel da amostra SD1.	61
Figura 28. Espectros vibracionais de absorção na região do IV de xerogeis em diferentes concentrações a) de 4000 a 500 cm^{-1} e b) de 2000 a 500 cm^{-1}	66
Figura 29. Espectros a temperatura ambiente a) de excitação, fixando-se emissão em 612 nm e b) de emissão, fixando-se excitação em 250 nm e em 392 nm do xerogel da amostra SD1. 67	
Figura 30. Espectros a temperatura ambiente a) de excitação, fixando-se emissão em 612 nm e b) de emissão, fixando-se excitação em 254 nm, da amostra SD1 calcinada a 1100°C.....	68
Figura 31. Espectros a temperatura ambiente a) de excitação, fixando-se emissão em 590 nm e b) de emissão, fixando-se excitação em 254 nm, do xerogel da amostra SD10.....	69

Figura 32. Espectros a temperatura ambiente a) de excitação, fixando-se emissão em 610 nm e b) de emissão, fixando-se excitação em 391 nm, da amostra SD10 calcinada a 1100°C.....	70
Figura 33. Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente para as amostras: SD1 na forma xerogel, SD1 após calcinação a 1100°C, SD10 na forma xerogel e SD10 calcinada a 1100°C, fixando-se excitação em 250, 251, 254 e 391 nm, respectivamente.	71
Figura 34. Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente para as amostras: SD1 na forma xerogel, SD1 após calcinação a 1100°C e SD10 na forma xerogel fixando-se a emissão em 612, 612 e 610 nm.	73
Figura 35. Voltamograma cíclico para EPCM modificado com xerogel precursor de silicato de bário dopado com 1% Eu^{3+} , seco a 100°C, em meio de KCl 0,5 mol / L, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$	75
Figura 36. Influência da constituição do material modificador em um EPCM em meio de KCl 0,5 mol / L, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$	75
Figura 37. Influência da temperatura de preparação do material modificador, em meio de KCl 0,5 mol / L, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$	77
Figura 38. Influência da concentração de európio do material modificado seco a 100 °C, em meio de KCl 0,5 mol / L, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$	78
Figura 39. Comparação da resposta eletroquímica do EPCM com o xerogel dopado a 0,5% e a 1% de Eu^{3+} , em meio de KCl 0,5 mol / L, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$	79
Figura 40. Influência da velocidade de varredura de potenciais no processo redox do EPCM com a amostra SD1 seca a 100 °C, em meio de KCl 0,5 mol / L.	80
Figura 41. Influência da corrente de pico anódico (I_{PA}) e a corrente de pico catódico (I_{PC}) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.	81
Figura 42. Influência do contra íon (cátions alcalinos) no eletrólito suporte para o EPCM com o xerogel da amostra SD1, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$	82
Figura 43. Influência do contra íon (cátions alcalinos terrosos) no eletrólito suporte para o EPCM com o xerogel da amostra SD1, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$	83
Figura 44. Dependência do potencial de pico anódico com (a) a relação carga iônica / raio iônico de metais alcalinos e (b) entalpia de hidratação	84
Figura 45. Dependência do potencial de pico anódico com (a) a relação carga iônica / raio iônico de metais alcalinos terrosos e (b) entalpia de hidratação.	84
Figura 46. Influência do contra íon do eletrólito suporte a) ânions de carga +1 e b) ânions de carga +2 e +3, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$	85
Figura 47. Dependência do potencial de pico anódico com (a) a relação carga iônica / raio iônico (b) entalpia de hidratação	86

Figura 48. Resposta voltamétrica do EPCM em uma solução de NaCl 0,1mol/L como eletrólito suporte variando o pH (a) de 2 a 6 (b) 7 a 12, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$	87
Figura 49. Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de isoniazida empregando o EPCM com 2Ba1Si: Eu^{3+} em uma solução de NaCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6) na ausência e na presença de $1,996 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	89
Figura 50. Proposição do mecanismo geral de oxidação da isoniazida na presença do EPCM com o xerogel BaSi: Eu^{3+} na presença de solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 6,0 ¹⁸	90
Figura 51. Voltamogramas lineares obtidos para o EPCM com BaSi: Eu^{3+} na presença de diferentes concentrações de isoniazida em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV s^{-1} . Em detalhe está ilustrada a curva analítica obtida pelas correntes de pico anódico em função da concentração de isoniazida.....	91
Figura 52. Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de cafeína empregando o EPCM com o material BaSi: Eu^{3+} em uma solução de NaCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6) na ausência e na presença de diferentes concentrações de cafeína, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	92
Figura 53. Voltamogramas de pulso diferencial para o EPCM com BaSi: Eu^{3+} na presença de diferentes concentrações de cafeína em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de potenciais de 20 mV s^{-1} . Em detalhe está ilustrada a curva analítica obtida pelas correntes de pico anódico em função da concentração de cafeína.	93
Figura 54. Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de piridoxina empregando o EPCM com BaSi: Eu^{3+} em uma solução de NaCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6) na ausência e na presença de $1,996 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	94
Figura 55. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPCM com BaSi: Eu^{3+} na presença de diferentes concentrações de piridoxina em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV s^{-1} . Em detalhe está ilustrada a curva analítica obtida pelas correntes de pico anódico em função da concentração de piridoxina....	95
Figura 56. Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de L-dopa empregando o EPCM com BaSi:Eu em uma solução de NaCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6) na ausência e na presença de $1,996 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	96
Figura 57. Voltamogramas de voltametria cíclica obtidos para o EPCM com BaSi: Eu^{3+} na presença de diferentes concentrações de L-Dopa em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV s^{-1} . Em detalhe está ilustrada a curva analítica obtida pelas correntes de pico anódico em função da concentração de L-Dopa.....	97

Lista de Tabelas

Tabela 1. Configuração eletrônica do átomo de európio, da série dos lantanídeos, associada ao íon $3+$	28
Tabela 2. Comparação das características das transições $f \Rightarrow f$ e $d \Rightarrow f$	28
Tabela 3. Características dos reagentes utilizados	36
Tabela 4. Condições reacionais para síntese de silicato de bário via sol-gel utilizando como precursor o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	38
Tabela 5. Condições reacionais para síntese de silicato de bário via sol-gel utilizando como precursor o $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	39
Tabela 6. Diferenças entre as amostras de xerogel utilizadas durante o trabalho	40
Tabela 7. Temperatura de calcinação das amostras que obtiveram a formação da fase gel cujas condições de preparo estão descritas na Tabela 5, item 3.4.	51
Tabela 8. Valores obtidos de d_{hkl} através da Difração de Raios X para a amostra SD0 calcinada a 450°C , bem como suas respectivas atribuições conforme comparação com a Ficha Cristalográfica 44-1487 relativa à fase do carbonato de bário ortorrômbico, BaCO_3	53
Tabela 9. Valores obtidos de d_{hkl} através da Difração de Raios X para a amostra SD0, bem como suas respectivas atribuições conforme comparação com a Ficha Cristalográfica 70-2113 relativa à fase do silicato de bário ortorrômbico, Ba_2SiO_4	56
Tabela 10. Frequências na região do IV (cm^{-1}) dos modos vibracionais de SiO_4 em ortossilicato de bário ⁶⁸ e da molécula $[\text{SiO}_4]^{4-}$. (Retirado de Referência)	62
Tabela 11. Atribuição das bandas observadas nos espectros vibracionais de absorção na região do IV de SiO_2 P.A. Merck tratadas termicamente, Figura 27-A.	62
Tabela 12. Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do IV de BaCO_3 P.A. Merck, Figura 27-B.	63
Tabela 13. Vibrações fundamentais do grupo carbonato ligado covalentemente por um átomo de oxigênio na simetria C_{2v} . (Retirado de Referência)	63
Tabela 14. Intervalos de número de onda de bandas de absorção no infravermelho de carbonatos	63
Tabela 15. Atribuições para os modos vibracionais observados em espectros no infravermelho de compostos de silício. (Retirado de referência)	63

Tabela 16. Atribuições das bandas observadas no espectro no IV, Figura 27, da amostra S1D calcinada a 1100°C	64
Tabela 17. Parâmetros experimentais relativos à aquisição dos espectros de luminescência representados na Figura 29 relativos à amostra SD1 após aquecimento a 100° C e formação do xerogel.	66
Tabela 18. Parâmetros experimentais relativos à aquisição dos espectros de luminescência representados na Figura 30 relativos à amostra SD1 após calcinação a 1100° C.....	68
Tabela 19. Parâmetros experimentais relativos à aquisição dos espectros de luminescência representados na Figura 31 relativos à amostra SD10 após aquecimento a 100° C e formação do xerogel	69
Tabela 20. Parâmetros experimentais relativos à aquisição dos espectros de luminescência com uso de atenuador de 1% representados na Figura 32 relativos à amostra SD10 após calcinação a 1100° C.....	69
Tabela 21. Parâmetros técnicos do fluorímetro utilizado para obtenção dos espectros de luminescência da Figura 34	73
Tabela 22. Valores de raio iônico e entalpia para cátions alcalinos e alcalinos terrosos. Retirado de Marcus, 1988 ⁷⁹ e Smith, 1977 ⁸⁰	84
Tabela 23. Valores de raio iônico e entalpia para ânions de carga 1-, 2- e 3-. Retirado de Marcus, 1988 ⁷⁹ e Smith, 1977 ⁸⁰	86
Tabela 24. Analitos testados para aplicabilidade do EPCM com BaSi:Eu	88

Sumário

CONSIDERAÇÕES INICIAIS	18
1. INTRODUÇÃO	19
1.1 Sensores Eletroquímicos	19
1.1.1 Eletrodos Quimicamente Modificados	19
1.1.2 Evolução dos Eletrodos Quimicamente Modificados.....	21
1.1.3 Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado	22
1.1.4. Eletrodos Quimicamente Modificados Com Precursores de Silicatos Dopados com Európio	23
1.2 Aspectos Gerais da Luminescência.....	24
1.2.1 Propriedades luminescentes dos Íons Terras Raras (TR)	27
1.3 O Processo Sol-Gel	30
1.3.1 Gel Polimérico e Gel Coloidal	31
1.3.2 Reações químicas no processo do sol-gel	32
1.4 Técnicas para deposição de filmes	33
2. OBJETIVOS	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Relação dos reagentes utilizados.....	36
3.2 Metodologia utilizada.....	37
3.3 Síntese do Ba₂SiO₄ utilizando Ba(NO₃)₂ como precursor	37
3.4 Síntese do Ba₂SiO₄ utilizando Ba(CH₃COO)₂ como precursor.....	38
3.5 Síntese do Ba₂SiO₄:Eu³⁺ utilizando Ba(CH₃COO)₂ como precursor.....	39
3.6 Preparação do eletrodo de pasta de carbono modificado.....	40
3.7 Montagem da célula eletroquímica.....	41
4. CARACTERIAÇÃO DOS GÉIS, XEROGÉIS E CALCINADOS.....	42
4.1 Análise Térmica.....	42
4.1.1 Análise termogravimétrica (TG)	42
4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	42
4.2 Difração de Raios X.....	43
4.3 Espectroscopia de Luminescência (EL).....	43
4.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.....	44
4.5 Voltametria Cíclica	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45

5.1 Estudo para a Determinação da Rota Sol-Gel mais adequada	45
5.1.1 Obtenção do silicato de bário a partir do nitrato de bário.....	45
5.1.2 Obtenção do silicato de bário a partir do acetato de bário.....	45
5.2 Caracterização por Análise Térmica.....	47
5.3 Caracterização por Difração de Raios X.....	51
5.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.....	60
5.5 Espectroscopia de Luminescência.....	66
5.6 Elaboração e caracterização eletroquímica do eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM).....	74
5.6.1 Otimização do eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM)	74
5.7 Comportamento Eletroquímico do EPCM	79
5.8 Estudo do efeito do contra íon no eletrólito suporte	81
5.9 Estudo do efeito da variação do pH.....	86
5.10 Testes de Aplicabilidade do EPCM com o xerogel BaSi:Eu³⁺	87
5.10.1 Comportamento eletroquímico do EPCM com xerogel BaSi:Eu ³⁺ em presença de Isoniazida	88
5.10.1.1 Curva analítica em relação ao analito isoniazida.....	91
5.10.2. Comportamento eletroquímico do EPCM com Xerogel BaSi:Eu ³⁺ em presença de Cafeína.....	92
5.10.3 Comportamento eletroquímico do EPCM com Xerogel BaSi:Eu ³⁺ em presença de Piridoxina	94
5.10.4 Comportamento eletroquímico do EPCM com Xerogel BaSi:Eu ³⁺ em presença de L-Dopa.....	95
5.10.4.1 Curva analítica em relação ao analito L-Dopa	96
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	98
7. PERSPECTIVAS.....	100
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A busca de novos materiais, juntamente com o aperfeiçoamento daqueles que já existem é fundamental para aumentar a eficiência e gerar novos conhecimentos no campo científico. Dentro dessa perspectiva, eletrodos quimicamente modificados vêm sendo cada vez mais estudados e desenvolvidos com inúmeros modificadores. Dentre os materiais desenvolvidos para esses eletrodos, muitos são feitos por síntese sol-gel, devido a sua facilidade de obtenção de novos materiais com características controladas.

Dentre as inúmeras possibilidades de materiais para modificação de eletrodos, matrizes inorgânicas a base de silicatos sintetizados via síntese sol-gel vem ganhando espaço no meio científico; no entanto, poucos trabalhos relacionam as propriedades desses materiais às propriedades luminescentes de elementos do grupo dos lantanídeos, que podem gerar materiais luminescentes possíveis de serem aplicados a eletrodos. Materiais luminescentes ou luminóforos são utilizados em vários campos de aplicação, desde materiais básicos até produtos e equipamentos que envolvam alta tecnologia, podendo também serem aplicados em sensores eletroquímicos, objetivo desse trabalho.

Sendo assim, esse trabalho visa à integração de três ramos diferentes da química e terá como fundamentação teórica para seu desenvolvimento uma abordagem sobre sensores eletroquímicos, luminescência e o processo de síntese sol-gel.

Desta forma, no item Introdução, a seguir, foram incluídos tópicos pertinentes a estes três ramos da química para que se forneça ao leitor um conhecimento básico de cada um, o que facilitará o entendimento dos objetivos deste trabalho, assim como os resultados e as discussões.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Sensores Eletroquímicos

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos tem sido estudado em grande escala nos últimos anos, tendo assim um grande número de revisões sobre o assunto na literatura^{1,2,3}. Um sensor eletroquímico é um dispositivo capaz de fornecer propriedades químicas de interesse de uma espécie permitindo o seu monitoramento através de propriedades elétricas. O mecanismo geral de funcionamento de sensores eletroquímicos é basicamente simples, tais sensores utilizam uma camada química seletiva que isola a resposta do analito da sua vizinhança imediata e promove a sua conversão em um sinal detectável por meio de um transdutor⁴.

Sensores voltamétricos são de grande interesse dentro da área da eletroquímica por possuírem um baixo custo e facilidade no manuseio de sua instrumentação. Esses sensores funcionam com a aplicação de um potencial elétrico de varredura entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que ocorra a oxidação ou redução da espécie eletroativa, gerando uma corrente^{5,6} a ser medida por uma instrumentação adequada. O processo além de qualitativo pode ser quantitativo, pois a corrente gerada é proporcional à concentração do analito.

Há inúmeras possibilidades para a confecção do eletrodo de trabalho, mas uma em especial vem ganhando cada vez mais espaço no estudo de sensores eletroquímicos, onde nos eletrodos têm-se a possibilidade de inserção de uma espécie na superfície eletródica com o objetivo de melhorar suas características físico-químicas. Quando essa inserção é feita, classificamos esses eletrodos como eletrodos quimicamente modificados (EQM).

1.1.1 Eletrodos Quimicamente Modificados

A expressão “eletrodo quimicamente modificado” (EQM) foi utilizada inicialmente na eletroquímica por Murray e colaboradores⁷, na década de 70, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas imobilizadas na superfície desse dispositivo. O principal objetivo dessa modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base, favorecendo assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações, desde a catálise de reações orgânicas⁸ e inorgânicas⁹ até a transferência de elétrons em moléculas de interesse¹⁰. Na Figura 1, está representado o mecanismo de transferência de elétron entre um eletrodo quimicamente modificado e um analito.

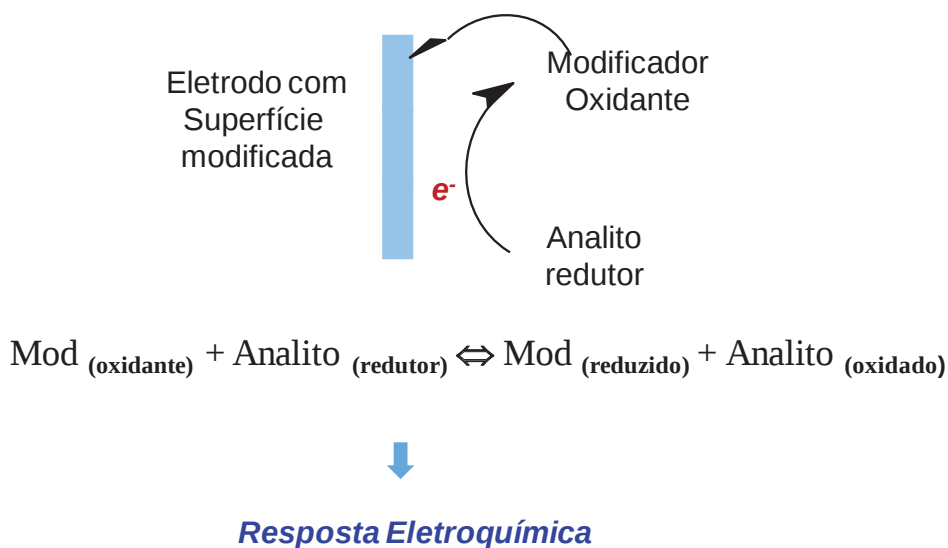


Figura 1. Mecanismo de transferência de elétrons na superfície de um eletrodo quimicamente modificado

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) têm sido muito utilizados para diminuir o sobrepotencial que alguns analitos requerem para se oxidar ou reduzir, na tentativa de minimizar os problemas de interferentes e a estabilidade dos sensores durante as análises¹¹. Dentre os EQM's destacam-se os eletrodos de pasta de carbono¹², pois permitem a incorporação de matrizes inorgânicas (sílicas, zeólitas, argilas), as quais conferem características específicas ao eletrodo¹³.

Em sensores eletroquímicos, o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados tem crescido em interesse na identificação de analitos a partir da sua interação com sistemas modificadores que envolvam mudanças de estado de oxidação¹⁴. Apesar da grande versatilidade e perspectivas apresentadas pelos sensores eletroquímicos, a utilidade de um eletrodo é muitas vezes limitada devido a uma passivação gradual de sua superfície, que é consequência, principalmente, da adsorção dos produtos da própria reação de óxido-redução utilizada na detecção, ou ainda dos subprodutos dessas reações, que podem se polimerizar e se depositar sobre a superfície dos eletrodos. Além disso, a sensibilidade de muitos analitos importantes pode ser prejudicada em função da cinética de transferência de elétrons ser excessivamente lenta entre esses compostos e os materiais dos eletrodos¹⁵. Outra limitação é a dificuldade de discriminar entre compostos alvos que possuam características redox similares¹². Para que o uso de um EQM seja justificado, do ponto de vista analítico, sua sensibilidade e/ou seletividade deve sempre aumentar com a utilização deste dispositivo¹⁶. A

forma de preparação de um eletrodo quimicamente modificado é determinada pelas características analíticas desejadas pelo sensor.

1.1.2 Evolução dos Eletrodos Quimicamente Modificados

Ao longo dos anos diversos estudos foram realizados buscando melhorar o desempenho de dispositivos eletroanalíticos, levando a uma grande evolução desses sensores¹⁷, esquematizada na Figura 2.

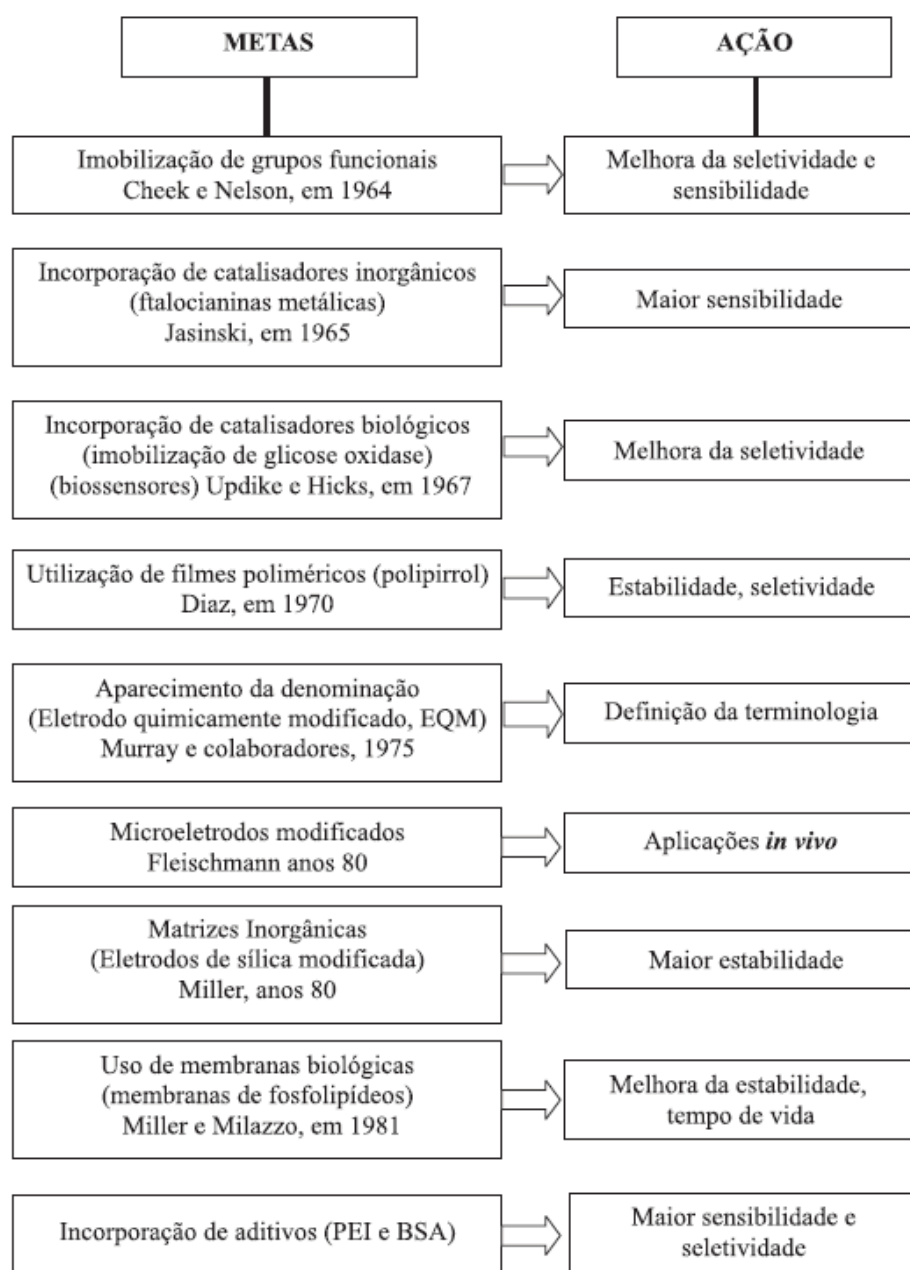


Figura 2. Evolução dos eletrodos quimicamente modificados (Extraído da Referência¹⁷)

1.1.3 Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado

Eletrodo de pasta de carbono é uma mistura de grafite em pó e um líquido orgânico, chamado de aglutinante. No caso de um eletrodo de pasta de carbono modificado, EPCM, um modificador específico é incorporado à pasta a fim de lhe conferir características especiais. A superfície dos eletrodos de pasta de carbono é muito complexa, com muitas possibilidades de interações. O líquido orgânico utilizado na elaboração da pasta é responsável por fixar a pasta ao eletrodo, preencher as cavidades entre as partículas de grafite e "isolar" o mesmo do contato com soluções aquosas. Este líquido deve ser eletroinativo, quimicamente inerte, não conter impurezas e possuir baixa volatilidade¹⁸. Uma das principais vantagens de pasta de carbono para a construção de sensores é que esses eletrodos possibilitam a modificação interna do material eletródico, diferentemente do que ocorre com os eletrodos sólidos convencionais, em que a modificação ocorre apenas na superfície. Isso significa que é possível a co-imobilização de enzimas, cofatores, mediadores, estabilizadores, resultando numa configuração de eletrodo sem a necessidade de adição de reagentes durante a determinação¹⁹. Os eletrodos de pasta de carbono ainda apresentam como vantagens: baixa corrente de fundo, superfície facilmente renovada, facilidade de preparação e ampla faixa de potencial de trabalho¹¹. A faixa de potencial de trabalho de um EPCM em análises voltamétricas é de -1,1 a 0,8 V em soluções ácidas, -1,5 a 0,5 V em soluções alcalinas e -1,5 a 1,5 V em solventes orgânicos²⁰.

A forma simples e rápida de preparo do eletrodo de pasta de carbono é outra grande vantagem em relação a outros eletrodos sólidos. A possibilidade de renovação de superfície do eletrodo a cada medida é uma característica extremamente vantajosa para análises de compostos onde os produtos da reação são adsorvidos na superfície.

Eletrodos de pasta de carbono modificados encontram aplicações nas mais diversas áreas de atuação, como por exemplo, na saúde pública²¹, onde sensores *in vivo* podem ser usados na detecção de drogas. Os sensores também possuem vasta aplicação na indústria de alimentos²² e bioprocessos, onde o monitoramento em tempo real é muito valioso, ou ainda em aplicações ambientais⁹, onde tanto as indústrias, quanto órgãos de vigilância ambiental necessitam de sensores para análise quantitativa de rejeitos industriais.

1.1.4. Eletrodos Quimicamente Modificados Com Precursores de Silicatos Dopados com Európio

O material cuja superfície sofrerá alteração no eletrodo base é um ponto que deve ser muito bem analisado na elaboração de um EQM. Esse material deve apresentar características eletroquímicas apropriadas de acordo com as propriedades que se deseja acrescentar ao material e ao método de imobilização adequado. Várias matrizes inorgânicas têm sido utilizadas como modificadores de eletrodos convencionais, formando até mesmo uma nova categoria de EQM. Matrizes inorgânicas oriundas de silicatos estão sendo atualmente bastante utilizadas. Essas matrizes são chamadas de óxidos mistos e são obtidas através de processos sol-gel, que são sínteses do tipo SiO_2/MO_2 , com M sendo um metal de transição, permitindo com que altas concentrações do metal estejam presentes em uma superfície homogênea e altamente pura¹⁷.

Eletrodos quimicamente modificados envolvendo materiais a base de compostos contendo silício tem atraído recentemente muita atenção no campo da química eletroanalítica, pois são capazes de unir as propriedades atrativas deste tipo de material a um processo redox seletivo²³. Dentre esses materiais, silicatos modificados são considerados materiais promissores no desenvolvimento de aplicações de novas técnicas eletroanalíticas. Materiais baseados em silicatos são interessantes por inúmeras razões. Eles são sólidos inorgânicos robustos, com uma alta área superficial específica ($200 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$) e possuem uma estrutura tridimensional feita de grandes espaços abertos interconectados entre si²³. Isso possibilita a difusão selecionada de analitos alvos, o que constitui um fator definitivo para construções de sensores com uma alta sensibilidade. Além disso, uma gama diversa de compostos orgânicos e inorgânicos com reatividades bem definidas pode modificar a superfície do eletrodo²⁴. Quando aplicados a área de eletroquímica, suas propriedades podem ser vantajosamente exploradas em eletroanálises, devido a sua alta sensibilidade (tanto devido a formação de ligações específicas quanto ao seu reconhecimento preferencial) e também por permitir eletrocatalise em eletrodos modificados.²⁴

A estrutura e propriedades químicas dos silicatos são conhecidas há muito tempo, mas o crescimento nos últimos anos da utilização deste tipo de material em eletrodos quimicamente modificados pode ser explicado pelo grande desenvolvimento de processos do tipo sol-gel na preparação de silicatos. Talvez a grande vantagem desse material seja sua obtenção via síntese sol-gel a temperatura ambiente de maneira simples e rápida a partir da hidrólise e condensação de alcóxidos precursores.²⁵ Outra característica desse material, que vem ganhando grande interesse na área de eletrodos quimicamente modificados, é sua

capacidade de imobilizar espécies com atividades biológicas na rede polimérica da sílica, sem perder sua atividade biológica.²⁵

No caso do desenvolvimento de biossensores, a porosidade desses materiais se torna importante devido à capacidade de reter, por exemplo, no caso de uma enzima, suas características funcionais por um longo tempo²⁶.

Na produção de silicatos dopados com terras raras, mais especificamente o európio(III), as vantagens vão ainda mais longe. Nesse caso, silicatos de metais alcalinos terrosos são ideais para serem ativados com Eu^{2+} a partir da redução do Eu^{3+} . Além das características espectroscópicas inerentes a cada espécie, ou seja, Eu^{2+} e Eu^{3+} as quais indicam se houve ou não a redução do ativador, a variação redox dos estados de oxidação do európio também pode servir para a determinação da transição de um estado de oxidação para outro, embora seja difícil que os valores de potenciais mostrados no diagrama de Latimer, Figura 6, se mantenham qualquer que seja o ambiente químico no qual o európio estará presente. É importante lembrar que, apesar de todas as suas vantagens, a utilização de silicatos, ou no caso deste trabalho, precursores de silicatos, como material modificador em eletrodo apresenta a desvantagem de não serem bons condutores²⁷ de corrente elétrica, limitando assim a ação do eletrodo.

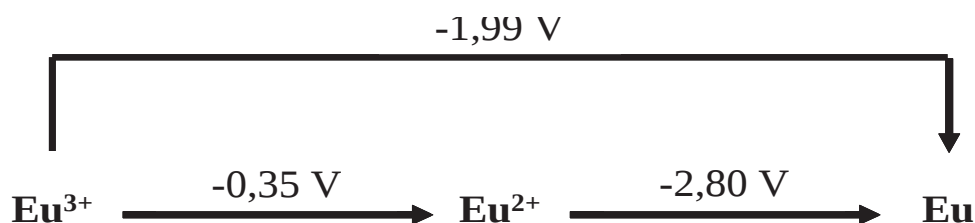


Figura 3. Diagrama de Latimer mostrando os potenciais de redução padrão para os diferentes estados de oxidação do Európio. (Adaptado de Referência²⁸)

1.2 Aspectos Gerais da Luminescência

Luminescência é a denominação dada ao fenômeno relacionado à capacidade que algumas substâncias apresentam em converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, normalmente acompanhada por um excesso de radiação térmica. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ou luminóforo, ocorre usualmente na região do visível, mas pode se manifestar também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta ou infravermelho²⁹. Na Figura 4 está representada a ocorrência do fenômeno de luminescência quando um material exposto a algum tipo de

energia de excitação não térmica, sendo que o material, ou luminóforo, absorve energia e a converte em radiação, exibindo assim uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons³⁰.

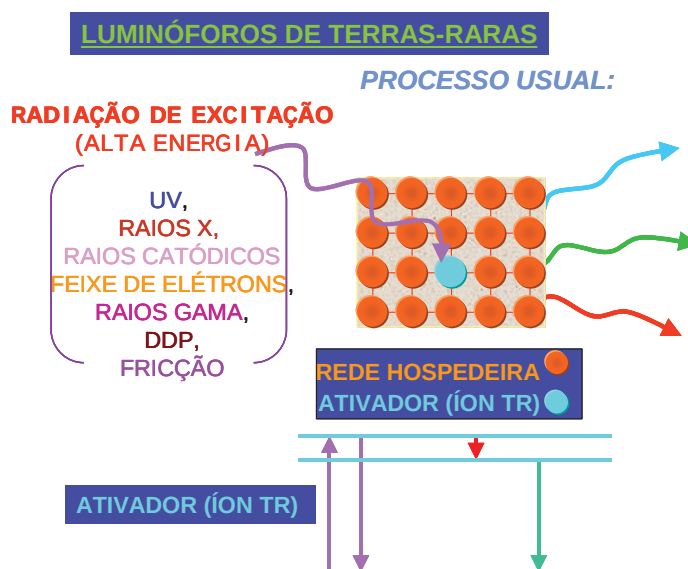


Figura 4. Conversão de energia de excitação em um sólido. (Adaptado de Referência³¹)

Na parte superior da Figura 4 tem-se a representação do processo de luminescência em uma matriz sólida através da absorção de radiação de variados comprimentos de onda por centros ativadores e sequencial conversão de energia para posterior emissão na região do visível. Na parte inferior da Figura 4, tem-se a representação na forma de diagrama de energia simplificado do centro ativador, que pode ser um íon Terra Rara (TR), ao absorver radiação a qual pode ser reemitida sem perdas (setas roxas) ou então ocorrer perdas não radiativas (seta vermelha) seguida de re-emissão com energia mais baixa (seta verde).

A luminescência é observada para todas as fases da matéria, ou seja, gasosa, líquida ou sólida; para todas as classes de compostos orgânicos ou inorgânicos, ou mesmo sistemas híbridos. No caso de luminescência que ocorre em materiais sólidos, a emissão está relacionada a um ativador (**A**) que de alguma forma é inserido no retículo do material ou matriz (**M**). Dentre as matrizes mais comuns estão os óxidos, sulfetos, silicatos, oxissulfetos e entre os ativadores mais comuns estão alguns elementos do bloco *f*, ditos terras raras e alguns metais de transição. Mais especificamente, os íons terras raras (TR) são aqueles pertencentes à série dos lantanídeos incluindo o escândio e o ítrio. Em certos casos, outros centros denominados sensibilizadores (**S**) intervêm igualmente no fenômeno. Na Figura 5a,e

5b pode-se observar como funciona o papel do ativador **A** e do sensibilizador **S** no processo de luminescência. Esse processo pode-se dar de duas maneiras diferentes:

Figura 5a: O ativador **A** absorve diretamente a excitação e no seu retorno ao estado fundamental há a liberação de calor (**Q**) e ocorrência do fenômeno de luminescência.

Figura 5b: O ativador **A** é excitado indiretamente pelo sensibilizador **S** e/ou pela matriz **M**; neste caso **S** (e/ou **M**) absorvem a energia de excitação e a transferem para **A** por mecanismos de interações diversas e então no retorno de **A** ao seu estado fundamental ocorre o processo de luminescência. Neste caso também há liberação de energia em forma de calor por parte do ativador **A** e do sensibilizador **S**.

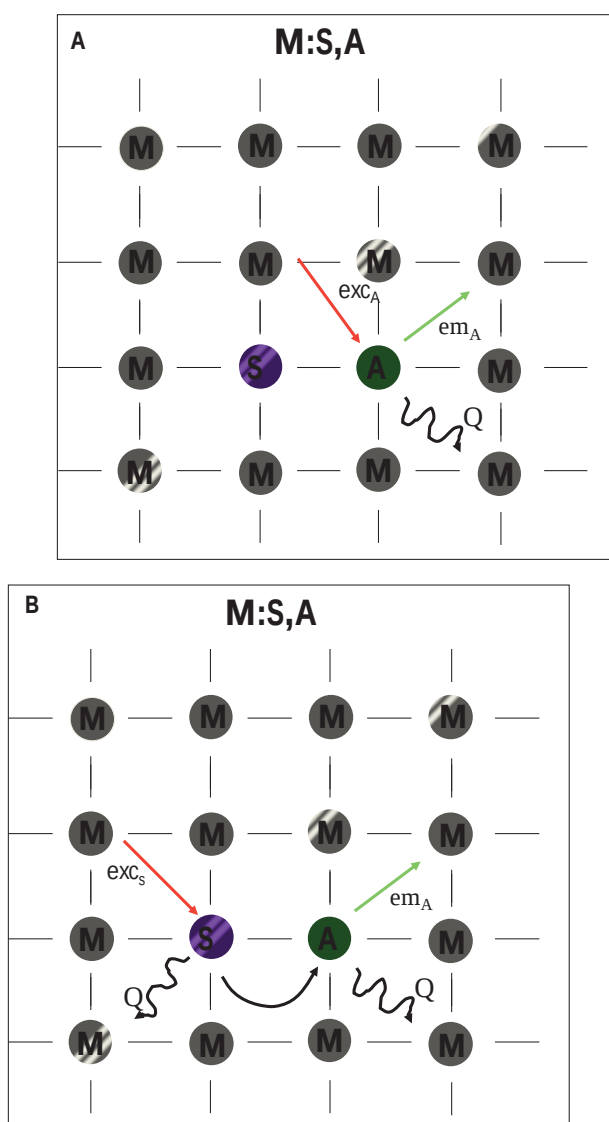


Figura 5. Mecanismos de luminescência em uma matriz **M** contendo um Ativador **A** e um sensibilizador **S**, com excitação direta no ativador **A** (a) e com a excitação no sensibilizador **S** com transferência de energia para o ativador **A** (b). (Adaptado de Referência³¹)

Em ambos os casos citados o ativador retorna ao estado fundamental emitindo uma radiação característica das transições eletrônicas envolvidas. Os luminóforos, então, podem ser caracterizados por: seu espectro de excitação, o qual evidencia a eficiência com que a energia incidente converte-se em energia luminosa; esta última geralmente é expressa por um rendimento de conversão, seja energético ($\eta_E = E_{\text{emissão}}/E_{\text{incidente}}$), seja quântico ($\eta = n^\circ \text{ de fótons emitidos} / n^\circ \text{ de fótons absorvidos}$); seu espectro de emissão, que normalmente é deslocado em relação ao precedente para comprimentos de ondas maiores. Este fenômeno é bem conhecido sob o nome de deslocamento de Stokes e significa que geralmente a energia emitida é inferior à energia de excitação ($h\nu_{\text{em}} < h\nu_{\text{exc}}$).

1.2.1 Propriedades luminescentes dos Íons Terras Raras (TR)

Características espectroscópicas especiais de emissão luminescente apresentada por íons lantanídeos com estado de oxidação 3+ estão relacionadas à existência de inúmeros níveis metaestáveis que levam a transições radiativas desde o ultravioleta até a região do infravermelho próximo. A variação na estrutura local de cada íon lantanídeo, que depende da matriz, faz com que ocorra uma distribuição na posição dos níveis de energia. Essa distribuição leva à emissão radiativa em diferentes comprimentos de onda, cada uma com sua largura intrínseca, tendo como efeito o alargamento da banda observada no espectro de emissão, denominado de não homogêneo^{32,33}.

Quando esses íons estão no estado de valência 3+, perdem seus dois elétrons 6s e o elétron 5d (ou um elétron 4f caso não possua elétron 5d). É preciso enfatizar que o orbital correspondente aos elétrons 4f está mais próximo do núcleo que os orbitais 5s e 5p. Estando estes últimos completos (5s e 5p), os elétrons no orbital 4f são blindados com relação à influência do exterior. As interações entre elétrons induzem uma separação dos orbitais 4f em diferentes níveis de energia. As transições ópticas no visível e infravermelho próximo ocorrem majoritariamente entre esses níveis. A blindagem do nível (4f) significa que as linhas de emissão dos íons terras raras serão muito pouco afetadas quando incluídas em diferentes matrizes³⁴. Normalmente, a emissão dos íons terras raras trivalentes é devido às transições ópticas internas, que ocorrem entre subníveis f. A configuração eletrônica do Európio, elemento utilizado como íon ativador neste trabalho, é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Configuração eletrônica do átomo de európio, da série dos lantanídeos, associada ao íon 3+

Elemento	Configuração Eletrônica	
	Átomo	Íon (3+)
Európio (Eu)	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁶

Dessa forma, visto que os elétrons 4f são internos, estão protegidos de interação com o meio e sofrem fraca influência do campo dos ligantes, consequentemente, as propriedades eletrônicas são pouco afetadas, sendo que seus espectros de emissão das transições *f-f* consistem de linhas estreitas, além de serem transições proibidas por paridade e muitas delas também por *spin*. No entanto, há também a possibilidade de formação de bandas largas devido a transições ópticas 4f – 5d. As bandas largas correspondem a dois tipos de transições eletrônicas: em estados 4fⁿ⁻¹5d, onde um elétron 4f é transferido ao nível 5d (exemplo: em Tb³⁺ ocorre a transição 4f⁸ → 4f⁷5d); em estados de transferência de carga, onde um dos elétrons dos ânions com características do retículo passam para o orbital 4f do íon central de terra rara (Eu³⁺: 4f⁶2p⁶ → 4f⁷2p⁵). Há também a possibilidade da transferência de carga ocorrer do íon central terra rara para o ânion ligante. Neste caso, ocorre um reforço de estabilidade quando se passa a configurações 4fⁿ vazias (n = 0), semipreenchidas (n = 7) ou cheias (n = 14)³⁴.

Pode-se então sistematizar e dizer que, para os emissores de raios (todos os íons terras raras trivalentes: 4fⁿ, n ≠ 0 ou 14, com exceção do Ce³⁺) a repartição espectral da emissão é determinada pelo número e intensidade das diversas transições radiativas, as quais as energias são praticamente independentes da matriz, e sensivelmente influenciados pelo retículo, pela quantidade de ativador e pelo modo de excitação. Por outro lado, com relação aos emissores de bandas (Eu²⁺ e Ce³⁺), a posição espectral associada a uma dada transição varia de uma matriz para outra. O íon Eu²⁺ é particularmente demonstrativo desse efeito, já que a banda 4f⁶5d, além de ser altamente influenciada pela posição do íon na matriz, pode localizar-se suficientemente acima do nível ⁶P_{7/2} de tal forma que se observe emissão f → f à temperatura ambiente. Na Tabela 2, tem-se um sumário das diferenças entre as características das transições f → f e d → f.

Tabela 2. Comparação das características das transições f ⇌ f e d ⇌ f

f ⇌ f	d ⇌ f
Transições proibidas forçadas	Transições permitidas
Energia definida	Energia variável
Tempo de vida de 10 ⁻³ a 10 ⁻⁴ s.	Tempo de vida de 10 ⁻⁷ a 10 ⁻⁸ s.

Na Figura 6 tem-se um diagrama de níveis de energia do íon európio nos estados de oxidação II e III, assim como do íon cério(IV), onde se destacam os níveis excitados emissores.

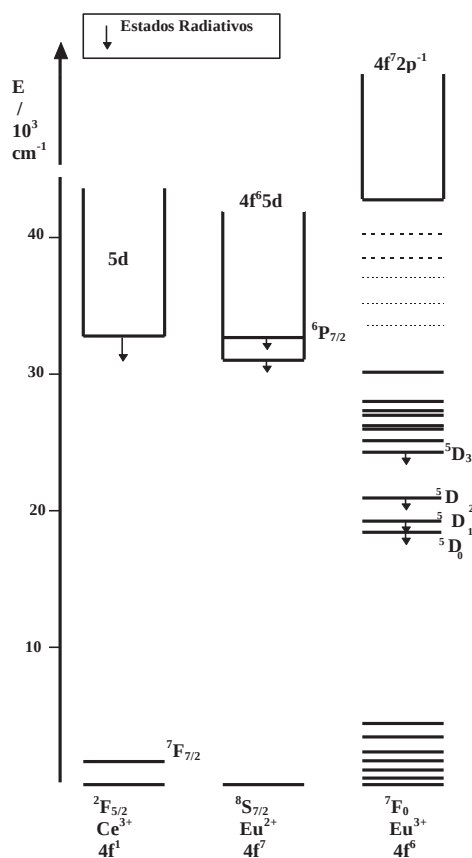


Figura 6. Níveis de energia e estados radiativos de alguns íons terras-raras representativos. (Adaptado de Referência³¹)

Dentre os variados tipos de materiais luminescentes, os silicatos de metais alcalinos terrosos são matrizes adequadas para serem ativadas com íons lantanídeos, em especial o európio, a partir da redução do Eu^{3+} a Eu^{2+} . Devido às diferenças de comportamento espectroscópico entre Eu^{2+} e Eu^{3+} mencionadas anteriormente, a caracterização espectroscópica dos compostos dopados facilmente indica o sucesso ou não da formação da fase, assim como da redução ou não do ativador. Dessa forma, no luminóforo $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, o Eu^{2+} é estabilizado sob atmosfera redutora em sítios do Ba^{2+} , emitindo no azul-esverdeado, e sob atmosfera não redutora permanece no sistema como Eu^{3+} (emissão no vermelho). Nesse caso, ocorre um mecanismo de compensação de carga que gera associados do tipo $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ ³⁵. Como já destacado, as propriedades luminescentes de Eu^{3+} são devido às

transições eletrônicas no orbital $4f^6$ incompleto, o que possibilita o uso desses elementos como sonda estrutural em vários sistemas^{35,36,37,38}.

1.3 O Processo Sol-Gel

O sol-gel é um versátil e conveniente processo de preparação de materiais ópticos a baixas temperaturas, até mesmo a temperatura ambiente³⁹. As propriedades físicas e químicas do material obtido são fortemente influenciadas pela composição do sol assim como a natureza do material dopante. O termo sol é empregado para formação do material que antecede o gel e é definido como uma dispersão de partículas coloidais com dimensão entre 1 e 100 nm e um fluído estável⁴⁰. O processo sol-gel, em especial a preparação de filmes finos, tem atraído a atenção devido à formação de poros em sua estrutura, que podem ser aplicadas no desenvolvimento de sensores químicos e membranas seletivas^{41,42,43}. A preparação de óxidos através do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânicas de alcóxidos de diferentes metais^{44,45}. Uma solução do precursor molecular é convertida por uma reação química em um sol ou um gel que, ao secar, resulta em material sólido. Isso permite a produção de materiais de alta pureza a baixas temperaturas e com diferentes composições, microestruturas entrelaçadas e com maior homogeneidade química. Além disso, podem ser obtidos filmes ou fibras diretamente de sóis ou géis utilizando-se das técnicas como "*dip-coating, spin-coating, spray-drying*"⁴⁶.

A importância do processo sol-gel está baseada em uma variedade de aplicações em diferentes áreas do conhecimento. Precursores de uma série de materiais tais como fibras, filmes finos e vidros podem ser preparados utilizando-se esta técnica. Na Figura 7, tem-se um resumo geral das diversas etapas do processo de síntese sol-gel e suas diversas possibilidades.

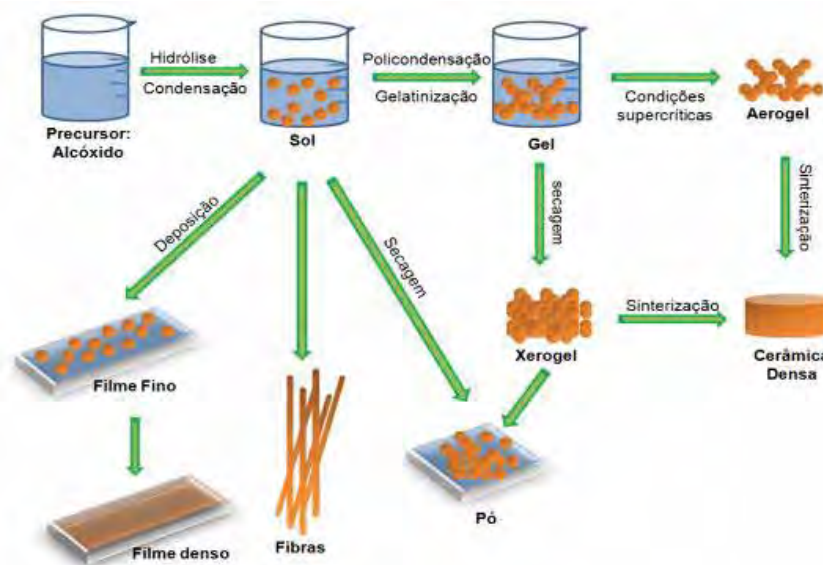


Figura 7. Resumo geral das diversas etapas do processo de síntese sol-gel e suas diversas possibilidades. (Extraído de Referência ⁴⁷)

1.3.1 Gel Polimérico e Gel Coloidal

Existem dois tipos de géis possíveis de serem feitos em sínteses sol-gel, o gel coloidal e o gel polimérico. O termo gel é usualmente empregado para uma estrutura rígida e definida de partículas de colóides (géis coloidais) ou uma estrutura de cadeias poliméricas (gel polimérico, que imobiliza o fluído em seus interstícios)⁴⁸. O gel coloidal possui um estado de agregação linear de partículas primárias. Essa agregação ocorre com a alteração das condições físico-químicas da suspensão (Figura 8a). Já no gel polimérico ocorrem reações de polimerização da solução seguida de interações entre as cadeias poliméricas (Figura 8b).

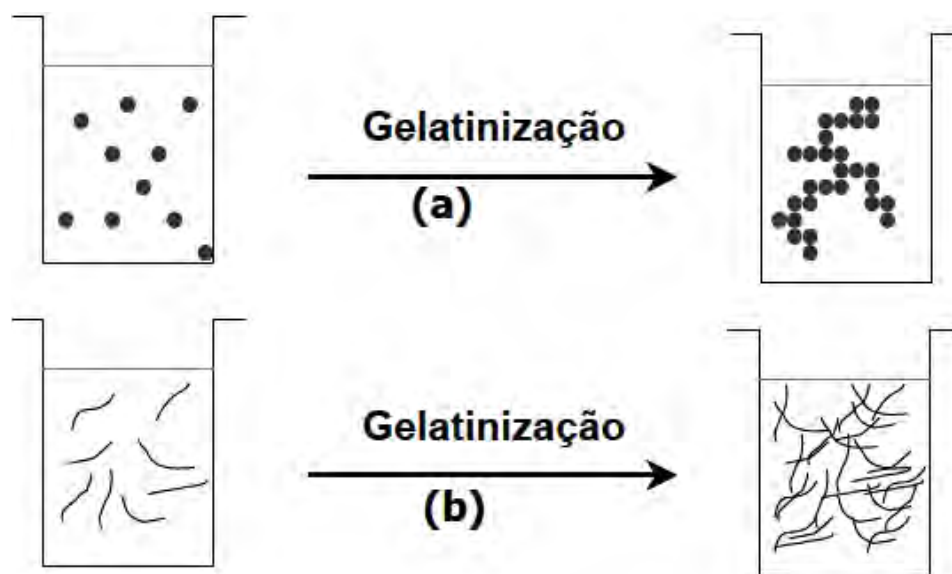


Figura 8. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b). (Adaptado de Referência⁴⁸)

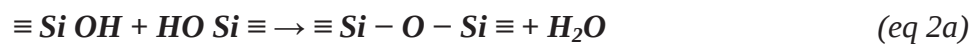
1.3.2 Reações químicas no processo do sol-gel

O processo sol-gel tem como base reações de polimerização inorgânicas, onde soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos são geralmente empregadas como precursores. As reações do processo sol-gel podem ser divididas em duas etapas:

- 1) Hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol



- 2) Condensação entre as unidades reativas que podem levar à eliminação de água ou álcool



ou



A Figura 9 ilustra passo a passo as reações de gelatinização.

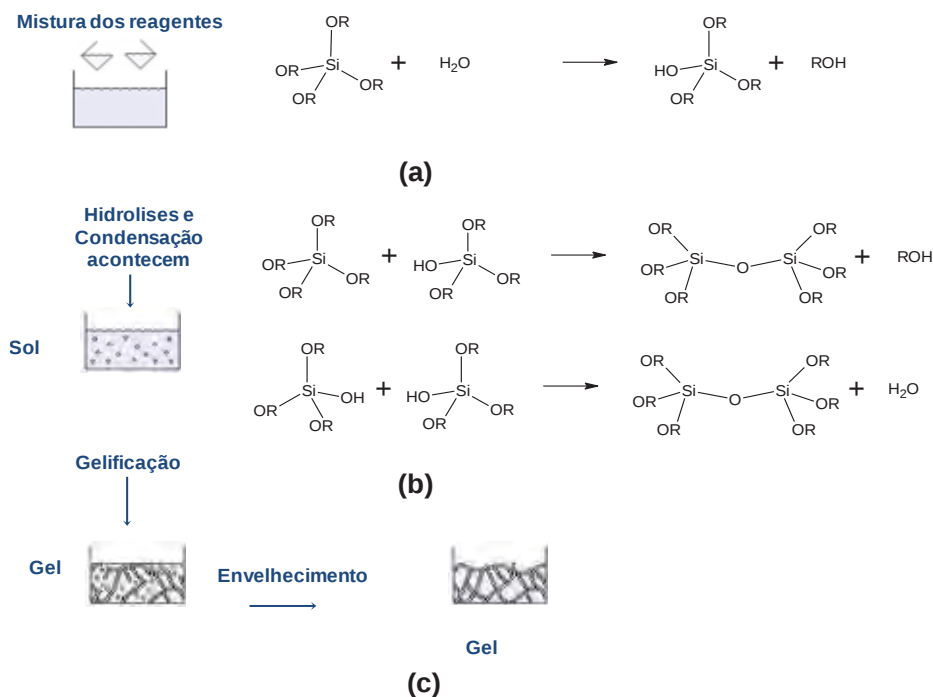


Figura 9. Etapas do processo de gelatinização de amostras. Mistura de reagentes e hidrólise (a), condensação e início de formação da cadeia polimérica (b), formação e envelhecimento do gel (c).

1.4 Técnicas para deposição de filmes

Apesar de no presente trabalho ter sido escolhido o eletrodo de pasta de carbono para ser modificado, é importante mencionar que em outros tipos de modificação de eletrodos, dependendo da metodologia, muitas vezes é necessária a deposição de filmes em substratos para a construção do sensor. A obtenção de materiais na forma de filmes finos, por si só, já corresponde a um desafio científico e tecnologicamente importante, uma vez que filmes sólidos apresentam uma infinidade de aplicações nos mais diferenciados dispositivos⁴⁹. Filmes podem ser depositados através de uma grande variedade de técnicas, classificadas de acordo com a fase do meio contendo seu precursor. Na Figura 10, estão relacionadas algumas técnicas de deposição de filmes a partir de precursores em fase sólida, líquida e gasosa⁵⁰. As técnicas envolvendo deposição em fase líquida geralmente utilizam a dissolução de um precursor em um solvente adequado, seguida de sua deposição na superfície do substrato e subsequente evaporação controlada do solvente e tratamento térmico.

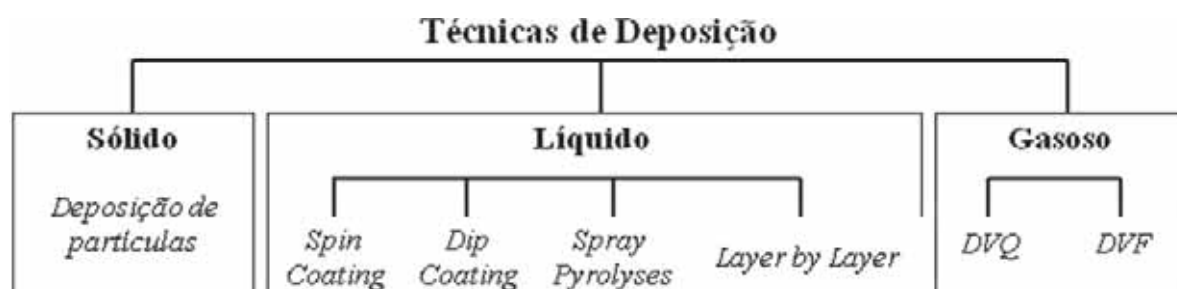


Figura 10. Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos. (Extraída da Referência⁵⁰)

A utilização de precursores em fase líquida apresenta um grande número de vantagens sobre outras rotas de deposição: i) grande variedade de precursores disponíveis; ii) estruturas complexas (ou partículas) podem ser obtidas em solução e depositadas sobre o substrato e iii) os equipamentos necessários para a deposição são mais simples e baratos que os análogos para a deposição a partir de precursores gasosos (como em um processo de deposição química de vapor, DVQ, ou deposição física de vapor, DVF por exemplo)⁵⁰. Assim, a produção de precursores via rota sol-gel é bastante versátil porque gera materiais nas formas sol, gel, ou mesmo xerogel, que podem vir a ser aplicados também na deposição de filmes em suportes específicos e adequados à construção de outros tipos de sensores.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a investigação das propriedades luminescentes de silicato de bário dopado com európio(III) obtido via sol-gel e sua potencial aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Sendo assim, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Desenvolvimento de uma rota de síntese sol-gel para a obtenção do composto ortossilicato de bário dopado ou não com európio(III), seguido da caracterização óptica, estrutural e molecular tanto da fase silicato quanto do xerogel polimérico precursor;
- Construção de eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados com o material obtido com diferentes quantidades de európio a partir da rota sol-gel, tanto na sua forma polimérica quanto na sua forma cristalina;
- Avaliação do seu comportamento eletroquímico e de seu desempenho na detecção de analitos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Relação dos reagentes utilizados

Na Tabela 3 a seguir tem-se a relação de todos os reagentes utilizados no trabalho e suas principais características.

Tabela 3. Características dos reagentes utilizados

Nome	Fórmula Molecular	Procedência	Grau de Pureza (%)
Acetato de Bário	$C_4H_6BaO_4$	VETEC	>99%
Álcool Iso-propílico	C_3H_8O	VETEC	>99%
Ácido Acético glacial	CH_3COOH	VETEC	97%
Tetraetoxissilano (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	FLUKA	>99%
Óxido de Európio (III)	Eu_2O_3	ALDRICH	>99%
Carbonato de Bário	$BaCO_3$	FLUKA	>99%
Dimetilformamida	$(CH_3)_2NC(O)H$	VETEC	>99%
Cloreto de Lítio	$LiCl$	SYNTH	98%
Cloreto de Sódio	$NaCl$	QUIMEX	99%
Cloreto de Potássio	KCl	SYNTH	99%
Cloreto de Rubídio	$RbCl$	ALDRICH	>99%
Cloreto de Magnésio	$MgCl_2$	SYNTH	98%
Cloreto de Cálcio	$CaCl_2$	SYNTH	75%
Cloreto de Estrôncio	$SrCl_2$	QUIMEX	98%
Cloreto de Bário	$BaCl_2$	SYNTH	80%
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	SYNTH	80%
Sulfato de Sódio	Na_2SO_4	MERCK	99%
Clorato de Sódio	$NaClO_4$	VETEC	99%
Nitrato de Sódio	$NaNO_3$	SYNTH	98%
Grafite em pó		ALDRICH	99%
Hexano	C_6H_{14}	ALDRICH	99%
Óleo Mineral		ALDRICH	
Isoniazida	$C_6H_7N_3O$	ALDRICH	>99%
Cafeína	$COH_{10}N_4O_2$	ALDRICH	>99%
Nicotinamida	$C_6H_6N_2O$	ALDRICH	>99%
Piroadixina	$C_8H_{11}NO_3$	ALDRICH	>99%
Hidroclorotiazida	$C_7H_8ClN_3O_4S_2$	ALDRICH	>99%
Dipirona	$C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$	ALDRICH	>99%
Acetazolamida	$C_4H_6N_4O_3S_2$	ALDRICH	>99%
Tiocarbendazol	$C_{10}H_7N_3S$	ALDRICH	>99%
L-Dopa	$C_9H_9NO_4$	ALDRICH	>99%

3.2 Metodologia utilizada

Para a obtenção do silicato de bário dopado e não dopado com európio(III) foi desenvolvida uma rota de síntese sol-gel. Para cada gel formado, três formas estruturais diferentes do material foram obtidas, seco a 100°C, calcinado a 450°C e a 1100°C. No decorrer do trabalho, os materiais utilizados foram caracterizados termicamente, estruturalmente e opticamente, sendo que as técnicas de análise térmica diferencial de varredura e termogravimetria foram realizadas para as amostras dopadas com 1% de európio (somente o xerogel) e não dopadas (gel e xerogel); a difração de raios X foi aplicada às amostras não dopadas e dopadas com európio a 1 e 10%, todas calcinadas a 450°C e 1100°C; a espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi utilizada na análise da amostra dopada a 1% de európio e calcinada a 1100°C e para os xerogéis das amostras não dopadas e dopadas a 0,5, 1, 5 e 10% de európio, e a espectroscopia de Luminescência foi feita para as amostras dopadas com 1 e 10% de európio. Após caracterização estrutural dos materiais tratados em diferentes temperaturas e com diferentes porcentagens de európio, estes foram utilizados para construção de um eletrodo de pasta de carbono modificado e submetido a diversas análises de voltamétricas. Com a escolha do melhor material modificador e suas melhores condições de uso, testes em diversos analitos foram analisados por diferentes técnicas voltamétricas.

3.3 Síntese do Ba₂SiO₄ utilizando Ba(NO₃)₂ como precursor

Para a síntese do silicato de bário via sol-gel a partir de Ba(NO₃)₃, utilizou-se 1,760 g de BaCO₃ reagindo com ácido nítrico 1,0 mol/L conforme a reação abaixo:



Após a formação de nitrato de bário, evidenciada pela liberação de CO₂ no sistema, foi adicionado ao meio reacional uma solução de TEOS $2,72 \times 10^{-1}$ mol/L preparada utilizando álcool isopropílico como solvente em uma razão molar de Ba(NO₃)₂ / TEOS = 2.

A reação ocorreu sob constante agitação e aquecimento a 80°C em um béquer com as mais variadas condições reacionais a fim de se obter o material na fase gel. Na Tabela 4 estão as condições de reações que foram utilizadas durante a síntese.

Tabela 4. Condições reacionais para síntese de silicato de bário via sol-gel utilizando como precursor o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Amostra	Solvente	Adição de 10,0 mL TEOS V (mL) / t (min)	Sistema	HNO_3 2:1	H_2O 1:2	*DMF 1:1
1	Álcool Isopropílico	0,13	Fechado com vidro de relógio	Sim	-	-
2	Álcool Isopropílico	0,13	Fechado com vidro de relógio	-	Sim	-
3	Álcool Isopropílico	0,13	Fechado com vidro de relógio	Sim	Sim	-
4	Álcool Isopropílico	Em uma só vez	Aberto	Sim	-	-
5	Álcool Isopropílico	0,13	Refluxo	Sim	Sim	-
6	Ácido Acético	0,13	Refluxo	-	-	Sim
7	Etanol	0,13	Refluxo	Sim	Sim	-
8	Etanol	0,13	Refluxo	Sim	Sim	Sim

*Dimetilformamida

Deve-se enfatizar que todas as quantidades de reagentes foram calculadas de acordo com a estequiometria para obtenção final de 1,0 g de Ba_2SiO_4 .

3.4 Síntese do Ba_2SiO_4 utilizando $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como precursor

O acetato de bário também foi utilizado para a obtenção de géis precursores de silicatos. As condições ideais para que a reação ocorresse foram definidas após a realização de vários testes, chegando-se no procedimento descrito a seguir.

Em um béquer, sob agitação constante a temperatura ambiente, dissolveu-se 1,4070 g de acetato de bário em 10,0 mL de ácido acético glacial. Em seguida foi acrescentado ao meio reacional 5,0 mL de TEOS, $5,5 \times 10^{-1}$ mol/L em uma razão molar de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / TEOS = 2. Após 5 minutos, água deionizada foi acrescentada ao meio reacional para que se pudesse dar início às reações de hidrólise. Essa mistura foi deixada por aproximadamente 18 horas, sob agitação à temperatura ambiente, até que houvesse a formação do gel. A agitação ocorreu em uma chapa de aquecimento com agitação magnética Quimis, modelo Q261A11, 110 V. O procedimento descrito anteriormente é mostrado de maneira esquematizada na Figura 11.

A solução de TEOS foi preparada em álcool isopropílico e todas as quantidades de reagentes utilizadas foram calculadas estequiometricamente para obtenção final de 1,0 g de Ba_2SiO_4 . Até a definição de qual seria a melhor rota de síntese para a formação do material no estado gel, várias condições reacionais foram testadas e estão descritas na Tabela 5, a seguir.

Tabela 5. Condições reacionais para síntese de silicato de bário via sol-gel utilizando como precursor o $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Amostra	Catalisador	H_2O (mL)	$\Delta 50^\circ\text{C}$	Fase gel
BaSi_1	Ác. Acético	0,2	Sim	Não
BaSi_2	Ác. Acético	0,4	Não	Sim
BaSi_3	Água	0,2	Não	Não
BaSi:Eu(X%)*	Ác. Acético	0,4	Não	Sim

* porcentagem de európio igual a 0,5, 1, 5 e 10%

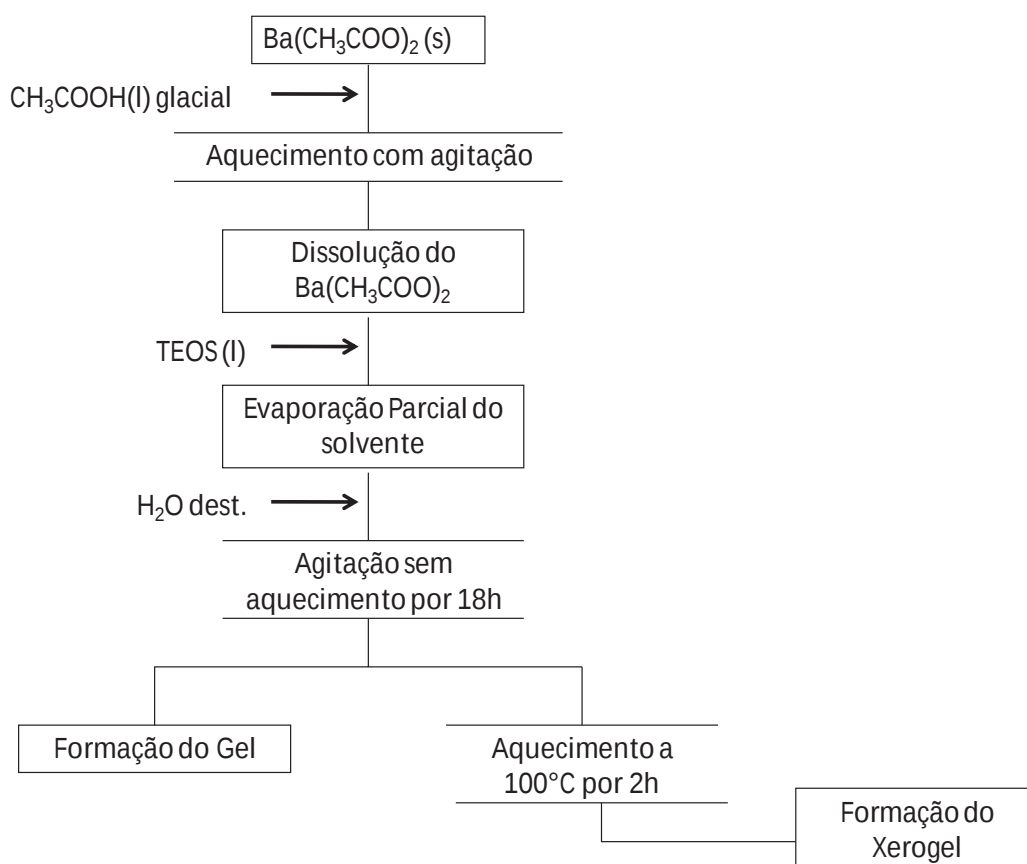


Figura 11. Fluxograma da rota de síntese sol-gel utilizada para preparação das amostras.

3.5 Síntese do $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ utilizando $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como precursor

Tendo em mãos as condições mais adequadas para formação da fase gel, passou-se a realizar sínteses de materiais dopados nominalmente com 1% de európio. Para isso foi utilizada uma solução de acetato de európio preparada a partir de ácido acético glacial, CH_3COOH , e óxido de európio(III), Eu_2O_3 . A quantidade de Eu_2O_3 utilizado foi calculada a partir da proporção de 1% de európio em relação à quantidade molar de bário em uma amostra de 1,0 g de $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}(\text{III})$. A amostra dopada também está citada na Tabela 5. A

rota de síntese descrita para obtenção das amostras na forma gel mostrou-se reprodutível variando-se de 0 a 10% em mol as porcentagens de Eu(III), presentes na amostras. Cinco amostras diferentes foram escolhidas para caracterização, todas elas foram secas a 100°C obtendo a forma xerogel. Na Tabela 6 a seguir estão listadas as diferenças entre essas amostras.

Tabela 6. Diferenças entre as amostras de xerogel utilizadas durante o trabalho

Nome da amostra	Dopagem com Eu(III)
SND0	0%
SD ¹ / ₂	0,5%
SD1	1%
SD5	5%
SD10	10%

3.6 Preparação do eletrodo de pasta de carbono modificado

Após a síntese do silicato de bário dopado e não dopado com európio e de seu precursor xerogel, uma série de análises eletroquímicas foram realizadas com esses materiais com o objetivo final de encontrar as melhores condições para a elaboração de um eletrodo modificado com o material sintetizado. Os eletrodos foram construídos com pasta de carbono e o material modificador. As pastas de carbono foram preparadas utilizando uma proporção de 55% de grafite (m/m), 25% do material modificador e 20 % de óleo mineral (m/m) utilizado como aglutinante. O solvente hexano foi adicionado à mistura e mantida sob agitação até evaporação total do solvente. Uma vez pronta a pasta, esta é utilizada na preparação do eletrodo de trabalho, como representado na Figura 12. Antes de cada medida eletroquímica a superfície do eletrodo é polida para a obtenção de uma superfície renovada. Diversas pastas foram preparadas e a diferença entre os eletrodos de pasta de carbono modificada (EPCM) se deu apenas no material modificador, cada qual com características diferentes que serão abordadas na discussão deste trabalho.

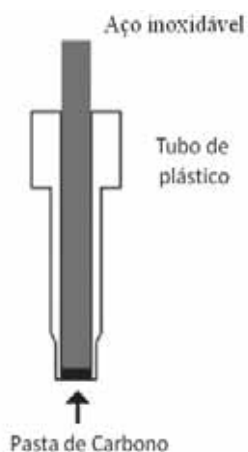


Figura 12. Eletrodo de trabalho de pasta de carbono. (Extraído de Referência⁵¹)

3.7 Montagem da célula eletroquímica

A célula eletroquímica foi constituída contendo três eletrodos, sendo o EPCM o de trabalho (ET), um eletrodo de referência (ER), que foi um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e um eletrodo auxiliar (EA) de platina, conforme esquema da Figura 13.

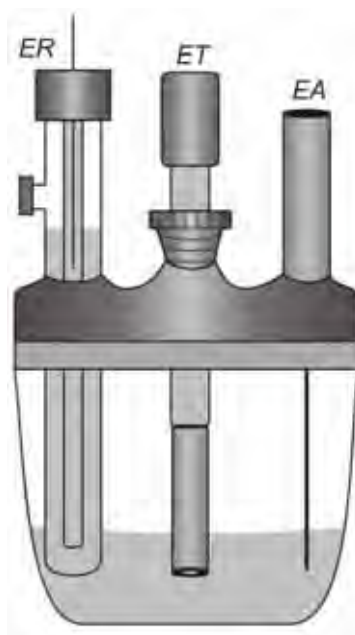


Figura 13. Esquema de uma célula eletrolítica.

4. CARACTERIAÇÃO DOS GÉIS, XEROGÉIS E CALCINADOS

4.1 Análise Térmica

Foram realizadas análises diferenciais de varredura (DSC) e análises termogravimétricas (TG) nas amostras tanto na forma de xerogel como na forma gel, dopadas ou não com európio, a fim de se caracterizar o comportamento do material frente ao aumento de temperatura, assim como descobrir possíveis pontos de cristalização, mudança de fases e outros processos térmicos.

4.1.1 Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida de forma contínua em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma variação controlada de temperatura em atmosfera específica. Esta análise baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação e condensação) ou química (degradação, decomposição, formação e oxidação)⁵². As análises termogravimétricas realizadas nas amostras de silicato foram realizadas sem fluxo de ar, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até uma temperatura de 1200 °C em um aparelho de análise térmica *Universal V45A TA Instruments*, disponível no Laboratório de Pesquisa Coordenado pelo Prof. Silvio Rainho Teixeira, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica derivada da análise térmica diferencial (DTA). Ambas realizam a medição da temperatura de uma amostra e de um material de referência (inerte), à medida que ambos são aquecidos ou resfriados em um forno. Essas medidas nos fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica.⁵² Tais informações podem propiciar uma investigação sobre caracterização e medidas específicas tais como transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, cinética de reação, entre outros. As análises diferenciais de varredura realizadas nas amostras de silicato foram feitas sem fluxo de ar, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até uma temperatura de 1200 °C num aparelho de análise térmica *SDT Q600 T.A Instruments* disponível no Laboratório de

Pesquisa Coordenado pelo Prof. Silvio Rainho Teixeira, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

4.2 Difração de Raios X

A difração de raios X é a interferência entre ondas que ocorre como resultado da presença de um objeto no caminho destas. Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (espalhamento ou dispersão). Após a colisão com o elétron o fóton de raios X muda sua trajetória, contudo, mantém a mesma fase e energia do fóton incidente⁵³.

Através de um difratograma obtido pela análise de raios X é possível que seja feita uma análise qualitativa e quantitativa de diferentes fases cristalinas presentes no material, parâmetro de cela unitária e orientação dos cristais. Desta forma, após as amostras preparadas terem sido calcinadas em um Forno tipo Mufla Maitec/Inti, modelo FT – 1200/H, disponível no laboratório do grupo LaCCeF, estas foram analisadas por difração de raios X em um difratômetro de raios X modelo *XRD-600 Shimadzu* disponível no Laboratório de Pesquisa Coordenado pelo Prof. Silvio Rainho Teixeira, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

4.3 Espectroscopia de Luminescência (EL)

Medidas de Espectroscopia de Luminescência no UV-vis da amostra dopada com Eu(III) foram feitas utilizando o Espectrofluorímetro de bancada PerkinElmer Modelo LS55, o qual é equipado com lâmpada de Xenônio pulsante para análise de Fluorescência e de Fosforescência de 9,9 Watt de potência, com indicador de tempo de deterioração /decaimento. Excitação no intervalo de 200 a 800 nm e emissão no intervalo de 200 a 900 nm com comando de ordem zero selecionável. A detecção do sinal é feita por uma Fotomultiplicadora R928 PMT disponível para toda a escala e sincronicidade de varredura com comprimento de onda constante ou da diferença de frequência incluída. Os espectros de excitação são corrigidos automaticamente. A excitação é variável de 2,5 nm até 15 nm e fenda da emissão de 2,5 nm até 20 nm em 0,1 de incremento de fenda. As velocidades da varredura podem ser selecionadas em incrementos de 1 nm e velocidades de varredura de 10 a 1500 nm/minuto. Está também equipado com uma roda de filtros controlada por software no monocromador de emissão com absorção em 290, 350, 390, 430 e 515 nm nos filtros de interrupção, um atenuador de 1% T e também uma posição de feixe desobstruído. Este equipamento está

disponível no Grupo de Pesquisa coordenado pela Orientadora, Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP, o qual foi adquirido via projeto Jovem Pesquisador FAPESP, Proc. N. 2077/00880-0.

4.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre a região do visível e das microndas⁵⁴. A região de maior interesse para as técnicas de análise química está situada entre 4000 e 666 cm^{-1} ^{55,56}. Os espectros de absorção, de emissão e de reflexão no infravermelho de espécies moleculares podem ser racionalizados supondo-se que todos se originam de diversas variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro⁵⁷.

Muito embora essas radiações sejam específicas das moléculas como um todo, alguns grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência independente da estrutura da molécula. É devido à essas bandas que a espectroscopia no infravermelho fornece por meio de exames simples informações estruturais de moléculas sintetizadas. As análises de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho deste trabalho foram realizadas em um espectrofotômetro de marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1.

4.5 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída geralmente por três eletrodos, o eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos ET e EA, em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma⁵⁸. Neste trabalho os eletrodos quimicamente modificados foram submetidos a análises de voltametria cíclica utilizando-se um potenciostato μ -Autolab Type III acoplado a um computador. A célula eletroquímica é composta por três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o EPCM, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e platina como eletrodo auxiliar.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudo para a Determinação da Rota Sol-Gel mais adequada

Nesta etapa inicial do trabalho foram estudadas as condições reacionais mais adequadas para o desenvolvimento de uma rota de síntese sol-gel para a preparação de silicato de bário dopado com európio.

5.1.1 Obtenção do silicato de bário a partir do nitrato de bário

Na primeira rota de síntese de obtenção do silicato de bário a partir do nitrato de bário não foi possível obter a fase gel do material. Isto porque em quaisquer que fossem as condições de reação mostradas na Tabela 4 não houve a dissolução do nitrato de bário. Posteriormente ao ocorrido, buscando dados na literatura⁵⁹, foi constatado que de fato a solubilidade do nitrato de bário é mais baixa em relação a outros nitratos da família dos alcalinos terrosos. Com o insucesso da rota inicialmente proposta, foi necessária a proposição de um reagente alternativo ao nitrato de bário para viabilizar a obtenção do silicato de bário via síntese sol-gel.

5.1.2 Obtenção do silicato de bário a partir do acetato de bário

Após a realização de testes de solubilidade em diversos solventes, o reagente escolhido para introduzir o metal bário na síntese sol-gel foi o acetato de bário. Dentre os solventes testados, o ácido acético apresentou os melhores resultados, o que representou um facilitador para o trabalho, pois o ácido age também como catalisador da reação. Até se conseguir a formação ideal do gel, diversas condições foram testadas. Primeiramente a reação era deixada sob agitação e aquecimento a 60 °C. Nestas condições o gel não era formado, passando diretamente para a forma de pó. A reação foi conduzida então a temperatura ambiente, obtendo um gel visualmente homogêneo e transparente, mas com a desvantagem do tempo de agitação de formação do gel ser em torno de 18 horas. As primeiras amostras foram então conduzidas à temperatura ambiente e sem o acréscimo de água durante a reação. Testes posteriores mostraram que com o acréscimo de água durante a reação e o aquecimento em seu início para que haja uma evaporação do solvente mais rápida, a formação do gel é acelerada, obtendo-o em torno de 5 a 6 horas de agitação. Esta rota, já esquematizada na Figura 11, foi a utilizada para produção de géis e xerogéis posteriormente caracterizados e aplicados neste trabalho.

Uma vez que o acetato de bário é dissolvido, a formação do óxido pode ocorrer através da hidrólise da água presente no meio, como é representado na Equação 4:



A solvatação, e posterior condensação para formação de óxidos em diferentes metais, depende principalmente dos orbitais ligantes disponíveis no metal ligante e da entalpia de solvatação deste, além do pH do meio reacional. Livage *et al.*⁶⁰, desenvolveram um modelo de carga parcial o qual está baseado na transferência de carga entre os átomos que participam da reação, sendo possível prever para um determinado cátion se a hidrólise será favorecida em meio ácido ou meio básico. Para o bário, a hidrólise pode ocorrer em meio alcalino e também em meio ácido, que é o caso deste trabalho, já que o sal deste metal está sendo dissolvido em ácido acético.

Quando as reações de hidrólise e condensação do tetraetoxissilano, descritas nas Equações 1, 2a e 2b, tiverem início, nem todo bário no meio terá sofrido o processo descrito na Equação 4 e ainda restarão cátions Ba^{2+} presentes no meio reacional. Neste ponto, quando a cadeia polimérica de sílica gel estiver sendo formada, é possível que o Ba^{2+} se instale entre essa rede polimérica, como representado na Figura 14a. Além disso, na fase xerogel ainda há a presença do európio, possivelmente na sua forma iônica. Nesse caso o Eu^{3+} ocuparia parte dos sítios então ocupados pelo Ba^{2+} , como representado na Figura 14b.

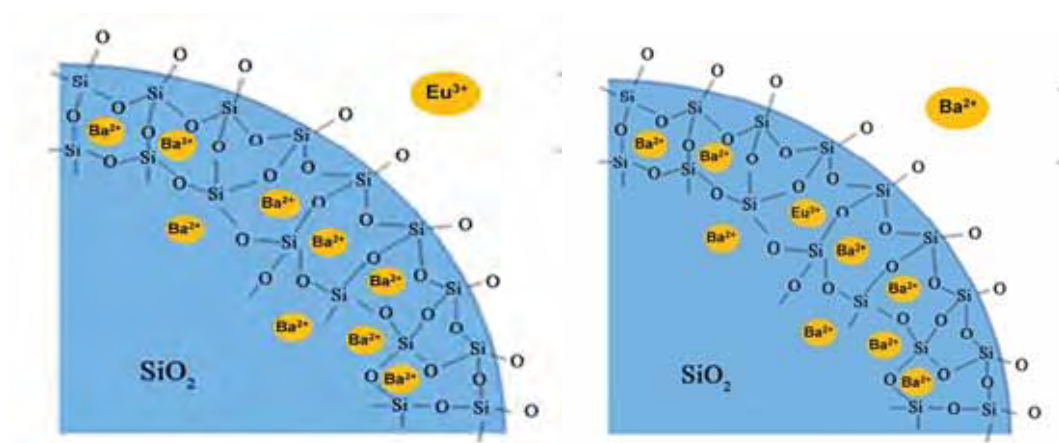


Figura 14. Possíveis espécies presentes na forma xerogel a) inserção do Ba^{2+} na cadeia polimérica de SiO_2 ; b) substituição do Eu^{3+} em sítios antes ocupados pelo Ba^{2+} (Adaptado de Referência⁶¹)

Após a definição de uma rota de síntese adequada para o material, este foi caracterizado estruturalmente e opticamente por diferentes técnicas, a começar por análise térmica, como segue.

5.2 Caracterização por Análise Térmica

A análise térmica das amostras sintetizadas com e sem európio permite averiguar onde ocorrem as principais transformações na estrutura do material. Na Figura 15, têm-se as curvas TG e DSC do xerogel da amostra SND0. A partir da análise das curvas representadas na Figura 15 observamos que em torno de 450 °C há uma perda de massa de 18,03% além de dois ou mais picos de troca de calor exotérmico a esta mesma temperatura. É difícil quantificar a perda de massa nessa temperatura e associar a determinadas espécies, pois partimos da amostra na forma do xerogel, ou seja, já aquecida a 100°C, impossibilitando-nos prever com absoluta certeza quais espécies já se vaporizaram e quais continuam no sistema, já que há a formação de um material de natureza polimérica que pode conter variação na sua porção de natureza orgânica. Deve-se lembrar também que do gel para o xerogel a principal etapa é a perda de solvente, no caso ácido acético, o qual pode ficar ainda parcialmente aprisionado na rede polimérica do xerogel, mesmo após prévio aquecimento a 100° C, o que justificaria a perda de massa de 5,05% observada abaixo de 200° C. Especificamente sobre a perda de massa de 18,03% em torno de 450 °C esta deve corresponder à perda de matéria orgânica e formação de carbonato de bário, fato que deverá ser confirmado com análises de difração de raios X do material calcinado a esta temperatura. Já em 1100°C observa-se um pico de troca de calor endotérmico que se deve provavelmente à formação de uma fase específica do silicato de bário, a qual será também atribuída posteriormente a partir das análises de difração de raios X. A esta temperatura ocorre variação da massa do material de aproximadamente 13%, mas agora, partindo-se do carbonato para chegar ao silicato, é possível prever de onde essa perda de massa é oriunda. A reação que ocorre no processo é descrita na Equação 5.

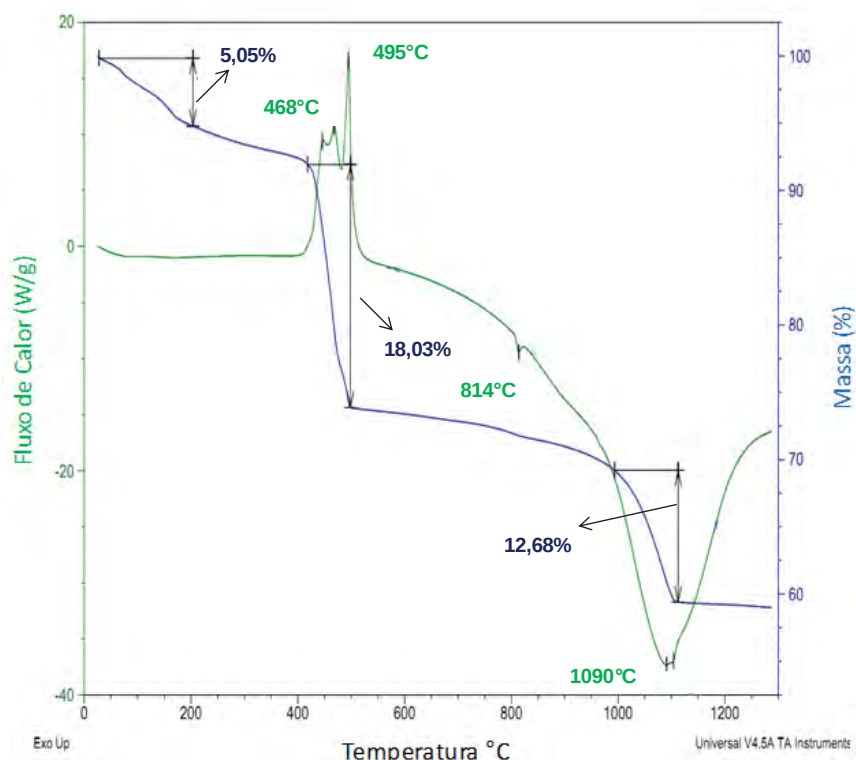
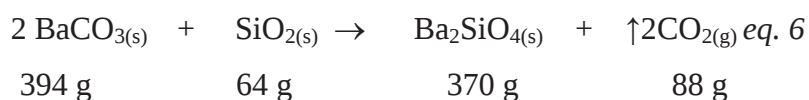


Figura 15. Curva TG (cor azul) e DSC (cor verde) do xerogel da amostra SND0



Assume-se que na temperatura de aproximadamente 450°C o silício deve estar presente na reação na forma de sílica não cristalina, como mostra a Equação 5. Segundos as leis ponderais da química de conservação e proporção de massa, podemos estabelecer que as proporções estequiométricas em relação à massa dos compostos na reação são aquelas demonstradas agora na Equação 6.



Outra suposição para viabilizar as estimativas e atribuições das massas das espécies é de que todo carbono gerado na queima está na forma de CO₂, e se este for retirado 100% do sistema conforme sugere a Equação 5, a perda total de massa nesta etapa da reação seria de 19,21%. Contudo, na Figura 15 percebemos que a perda de massa nesta etapa da reação é de aproximadamente 13%. Essa diferença se deve ao fato de que a 1100°C provavelmente ainda exista uma pequena quantidade de carbonato de bário ainda presente no material, que ainda será confirmada pela análise de espectroscopia de absorção no infravermelho. Além disso,

como a reação ocorre sem fluxo de ar e sem fluxo de oxigênio, pode ser que não ocorra queima completa e na verdade possa estar sendo formada uma mistura de CO_2 e CO . Desta forma, parte do carbono, na forma de carvão pode ficar retido na estrutura cristalina do silicato, o que é totalmente compatível com o aspecto escurecido que a amostra apresentou após o término da análise. Sendo assim, a presença de carbonato e de carbono em sua forma mais reduzida a temperatura de 1100°C explicam a diferença entre a perda de massa obtida teoricamente e a observada experimentalmente.

As curvas TG e DSC relativas ao comportamento térmico do xerogel da amostra SD1 estão na Figura 16. As curvas de perda de massa e troca do calor seguem o mesmo padrão das curvas da amostra não dopada, Figura 15. Para facilitar a comparação, na Figura 17 estão apresentadas as curvas TG e DSC para as duas amostras, dopada e não dopada, ambas na forma xerogel. A partir então da análise da Figura 17, observa-se que na curva DSC da amostra SD1, tanto o pico exo quando endotérmico estão deslocados com relação à amostra não dopada, indicando que a presença de európio influencia na polimerização do material e leva a um abaixamento da temperatura de formação da fase carbonato (436°C) e também silicato (1083°C).

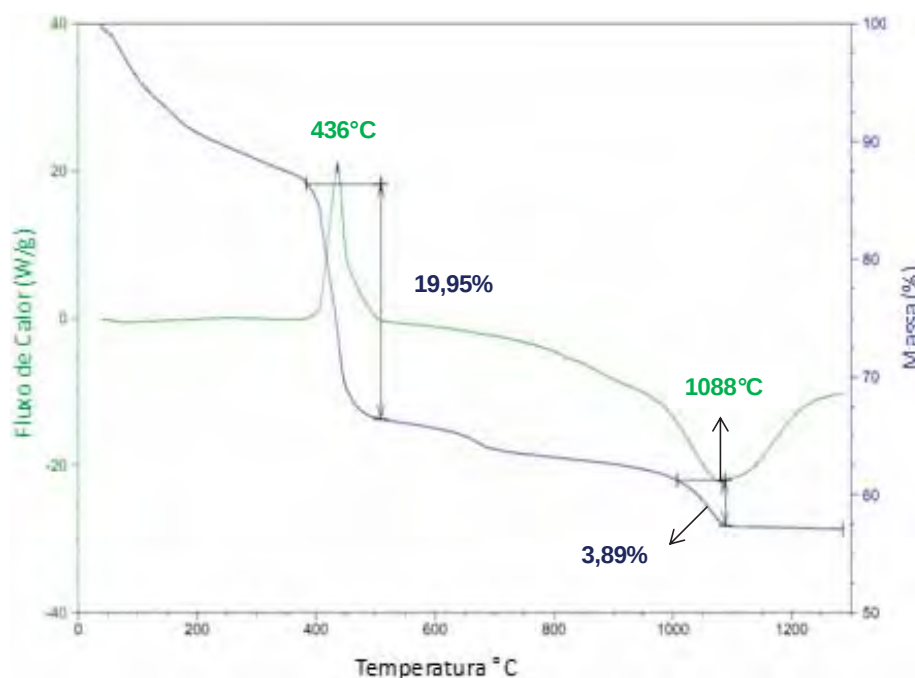


Figura 16. Curva TG e DSC do xerogel da amostra SD1

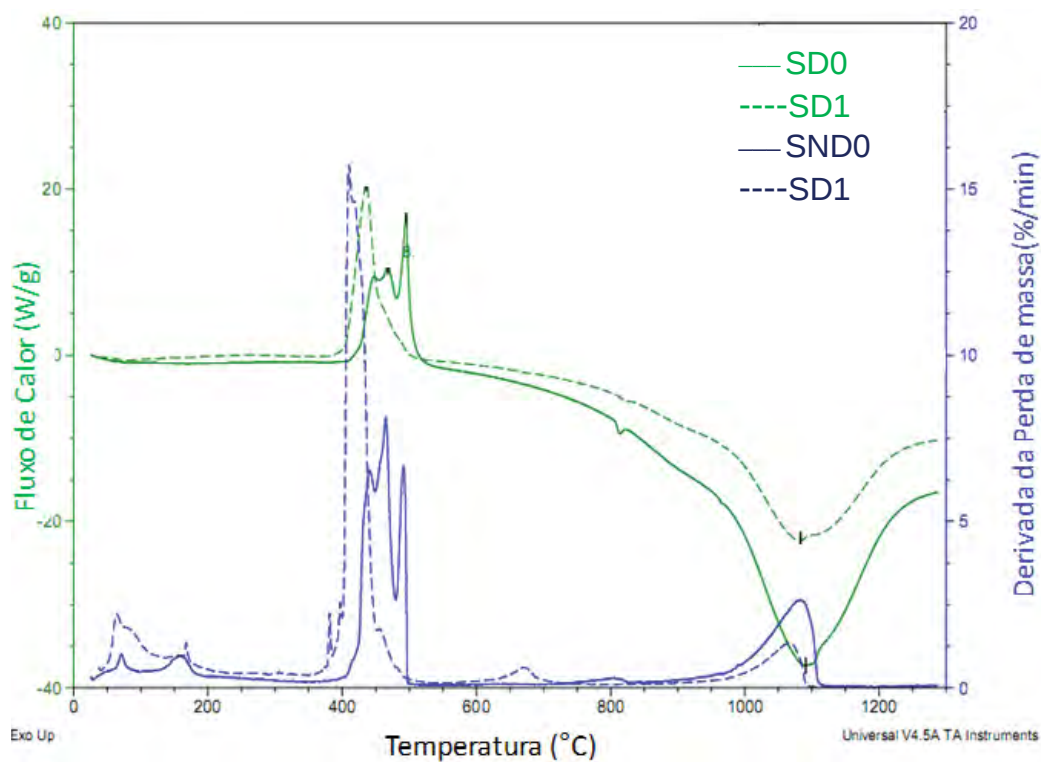


Figura 17. Curva TG e DSC dos xerogeis das amostras SND0 e SD1

O gel obtido durante a síntese também foi submetido à análise térmica e o resultado é mostrado na Figura 18.

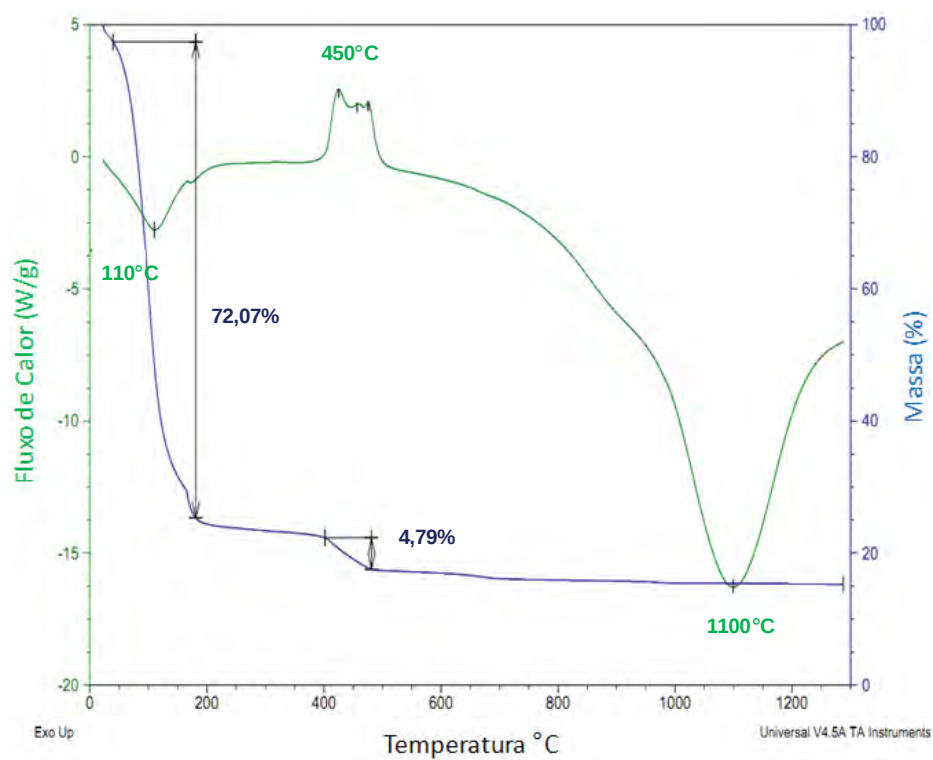


Figura 18. Curva TG e DSC do gel da amostra SD1

Percebe-se que a as mesmas transições de fase que ocorrem na fase xerogel também ocorrem na fase gel. A única diferença entre os termogramas é uma perda de massa em 110°C que ocorre na amostra gel e não ocorre na amostra xerogel, devido à eliminação de solvente nesta temperatura. As demais perdas de massa que ocorrem em 450°C e 1100°C não são as mesmas para a amostra gel. Isto é devido ao fato de que, como aproximadamente 70% da massa do gel já foi perdida na evaporação dos solventes a 110°C, apenas uma pequena quantidade do material permanece no porta-amostra, atingindo portanto, o limite de detecção de massa do aparelho. Desta forma, a partir desta análise fica evidenciado que o aquecimento a 100° C da forma gel leva ao xerogel pela eliminação do solvente, sem iniciar nenhum outro processo de transformação do material.

As temperaturas nas quais ocorrem picos de troca de calor encontrados nas curvas DSC nos levam à temperatura que essas amostras devem ser calcinadas para posterior análise de difração de raios X, já que nessas temperaturas estão ocorrendo transformações importantes na estrutura do material.

5.3 Caracterização por Difração de Raios X

Na Tabela 7 tem-se a temperatura de calcinação das amostras preparadas a partir da rota sol-gel descrita no item 3.4, parte experimental, cujas condições de preparo estão sumarizadas na Tabela 5.

Tabela 7. Temperatura de calcinação das amostras que obtiveram a formação da fase gel cujas condições de preparo estão descritas na Tabela 5, item 3.4.

Amostra	Temperatura de Calcinação
SND0	450°C
SND0	1100°C
SD1	450°C
SD1	1100°C
SD10	450°C
SD10	1100°C

As temperaturas de calcinação não foram escolhidas arbitrariamente, como citado anteriormente, já que os dados de análise térmica indicavam que nas temperaturas de 450°C e 1100°C havia mudanças na estrutura do material. Todas as calcinações foram conduzidas sob atmosfera de gás oxigênio, por duas horas, para evitar que carbono na sua forma de carvão ficasse retido na estrutura do material dando-lhe um aspecto escuro, o que impossibilitaria

futuras análises. Na Figura 19 tem-se o difratograma de raios X da amostra SND0 calcinada a 450°C comparado com o difratograma da ficha 45-1471, relativa à fase BaCO_3 , estrutura do tipo Whiterita.

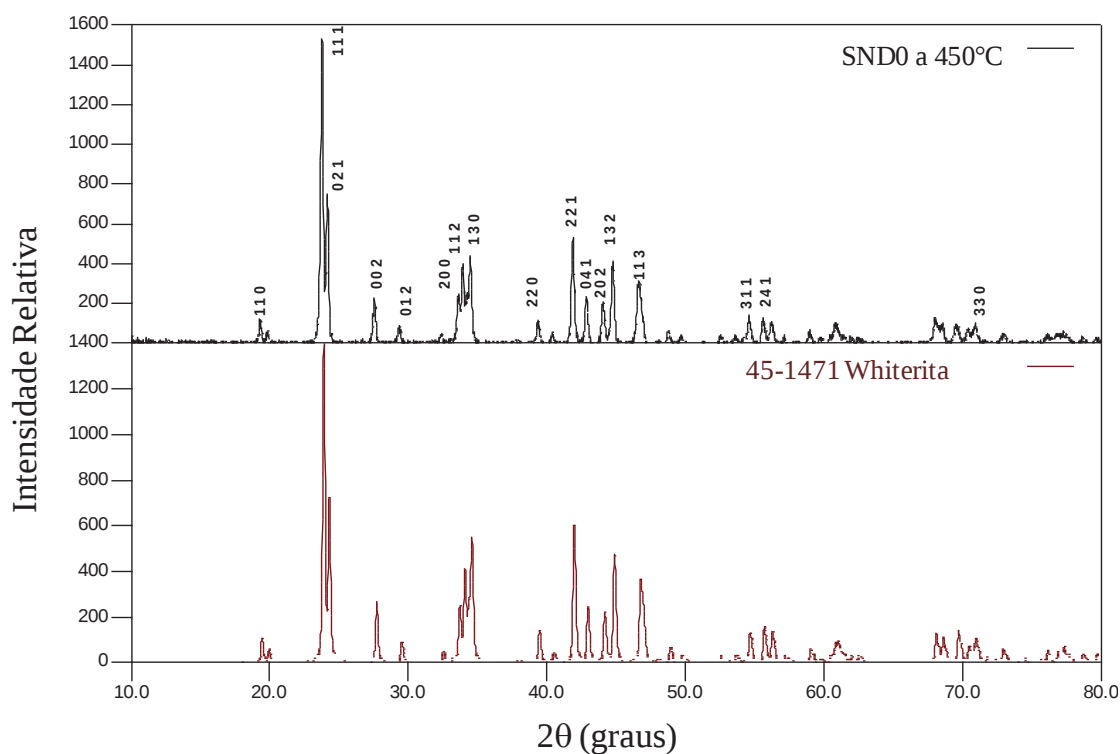


Figura 19. Difratograma de raios X da amostra SND0 calcinada a 450 °C comparada com o difratograma de raios X do carbonato de bário, estrutura Whiterita, ficha 41-1471, cujos planos hkl coincidentes estão indicados na própria Figura.

Por comparação entre os dois difratogramas, verifica-se que a fase formada do material a 450°C corresponde à whiterita, que é o mineral de carbonato de bário, BaCO_3 , cristalizado em um sistema ortorrômbico. A indexação realizada com a ajuda do programa de análise cristalográfica *Crystallographica Search Match* indicou que dos 65 picos presentes na ficha 45-1471, referente ao carbonato de bário ortorrômbico, 52 coincidiram com a posição dos picos de reflexão do difratograma da amostra SND0, ou seja, 80% dos picos coincidentes, confirmando a formação desta fase na temperatura de 450 °C. Na Tabela 8, a seguir, tem-se a comparação entre os valores de distâncias interplanares, d (Å), e intensidade relativa dos picos, I/I_0 , do padrão da ficha 45-1471 comparado com os mesmos parâmetros encontrados para a amostra SND0 calcinada a 450 °C.

Tabela 8. Valores obtidos de d_{hkl} através da Difração de Raios X para a amostra SD0 calcinada a 450°C, bem como suas respectivas atribuições conforme comparação com a Ficha Cristalográfica 44-1487 relativa à fase do carbonato de bário ortorrômbico, $BaCO_3$.

Ficha 44-1487 – Carbonato de Bário					SD0	
h	K	l	d(Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
1	1	0	4,563	9	4,600	10,353
0	2	0	4,454	4	4,478	6,457
1	1	1	3,722	100	3,739	100,000
0	2	1	3,662	47	3,681	50,306
0	0	2	3,217	13	3,233	16,471
0	1	2	3,025	4	3,038	7,747
1	0	2	2,753	2		
0	3	1	2,695	1		
2	0	0	2,656	12	2,664	17,483
1	1	2	2,629	21	2,639	26,821
0	2	2	2,607	14		
1	3	0	2,592	23	2,598	29,750
2	1	1	2,367	1		
2	2	0	2,281	6	2,286	8,903
0	4	0	2,226	2	2,229	5,325
2	2	1	2,150	24	2,155	35,812
0	4	1	2,104	11	2,106	17,127
2	0	2	2,048	9	2,053	15,300
1	3	2	2,018	19	2,021	28,130
1	4	1	1,955	2		
1	1	3	1,941	15	1,945	21,871
0	2	3	1,932	7		
2	3	1	1,892	1		
2	2	2	1,861	3		
0	4	2	1,830	2		
3	1	0	1,737	1		
0	5	1	1,716	1		
2	4	0	1,706	1		
1	5	0	1,688	1		
2	3	2	1,686	1		
3	1	1	1,677	5	1,679	10,456
2	4	1	1,649	5	1,651	9,711
1	5	1	1,633	4	1,634	8,517
0	0	4	1,608	1		
3	2	1	1,595	1		
0	1	4	1,583	1		
2	2	3	1,562	3	1,565	5,883
0	4	3	1,544	1		
3	1	2	1,528	1		
1	1	4	1,517	4		

O silício remanescente proveniente do precursor TEOS, a essa temperatura de 450 °C, ainda deve estar em forma não cristalina, pois não são identificados picos característicos de SiO_2 (sílica cristalina), como pode ser observado na Figura 20.

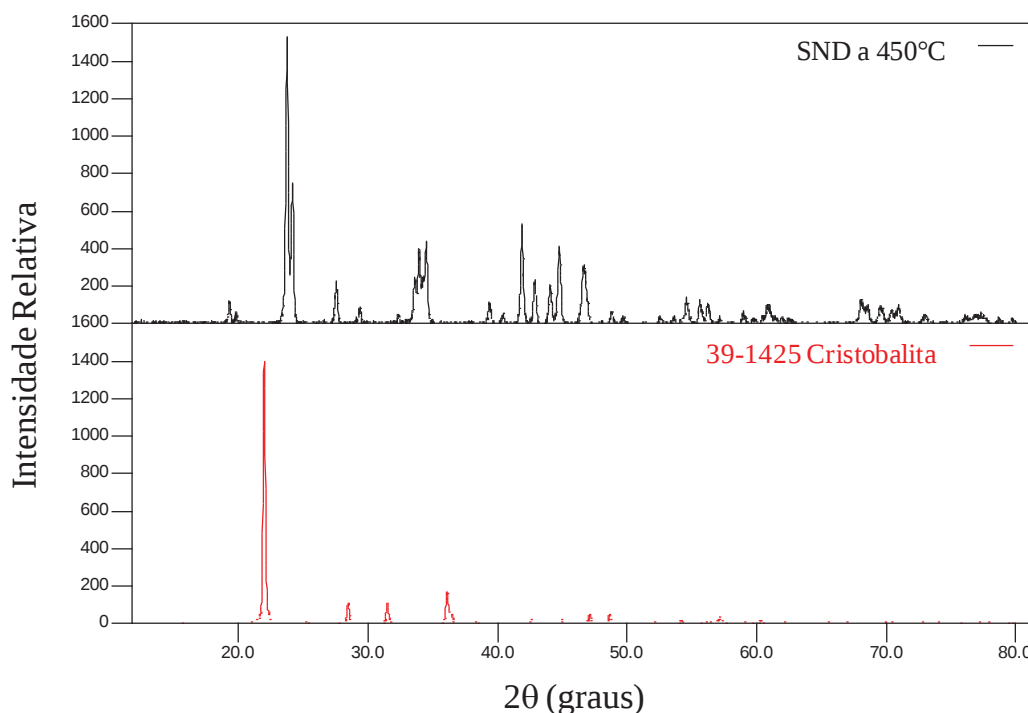


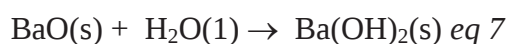
Figura 20. Difratoograma de raios X da amostra SD0 calcinada a 450 °C em comparação com a ficha 39-145 referente à cristobalita.

A partir da indexação realizada na Figura 20 pode-se atribuir a formação da fase de carbonato de bário cristalizado em sistema ortorrômbico à amostra SD0 calcinada a 450 °C, com provável presença de sílica gel, não cristalina. Dessa forma, em determinada metodologia de modificação da superfície de eletrodos, tema central deste projeto, deve-se considerar que se houver a necessidade de tratamento térmico do sistema, a esta temperatura, será preferencialmente estabilizada a fase carbonato.

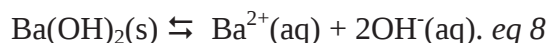
O comportamento de metais alcalino terrosos é bem conhecido e extremamente discutido na literatura. Assim como carbonato de cálcio, carbonato de bário dissocia-se reversivelmente a óxido de bário e dióxido de carbono sob temperaturas de calcinação suficientemente altas⁶².



Esta reação é endotérmica, mas a temperatura não excede normalmente 827°C, podendo ser incompleta. O óxido de bário formado, imediatamente em contato com água leva à formação de hidróxido segundo a reação:



Com excesso de água, pode vir a se dissociar segundo a reação a seguir, tendo solubilidade a 20° C de 3,39 g/ 100 mL de água, ou seja, parcialmente solúvel:



No entanto, pela grande solubilidade de carbonato de bário em meio ácido, o que leva à evolução de CO_2 e formação do sal correspondente ao ácido utilizado, não seria recomendável seu uso na modificação de eletrodos onde o meio a ser analisado é de caráter ácido.

Dessa forma, a calcinação do gel à temperatura mais elevada, como verificada pela análise térmica, deve necessariamente levar à formação *in situ* de óxido de bário o qual irá reagir com a sílica presente e resultar na fase silicato. Na Figura 21 tem-se então o difratograma da amostra SND0 calcinada a 1100 °C comparado com o difratograma do silicato de bário ortorrômbico padrão, ficha 70-2113.

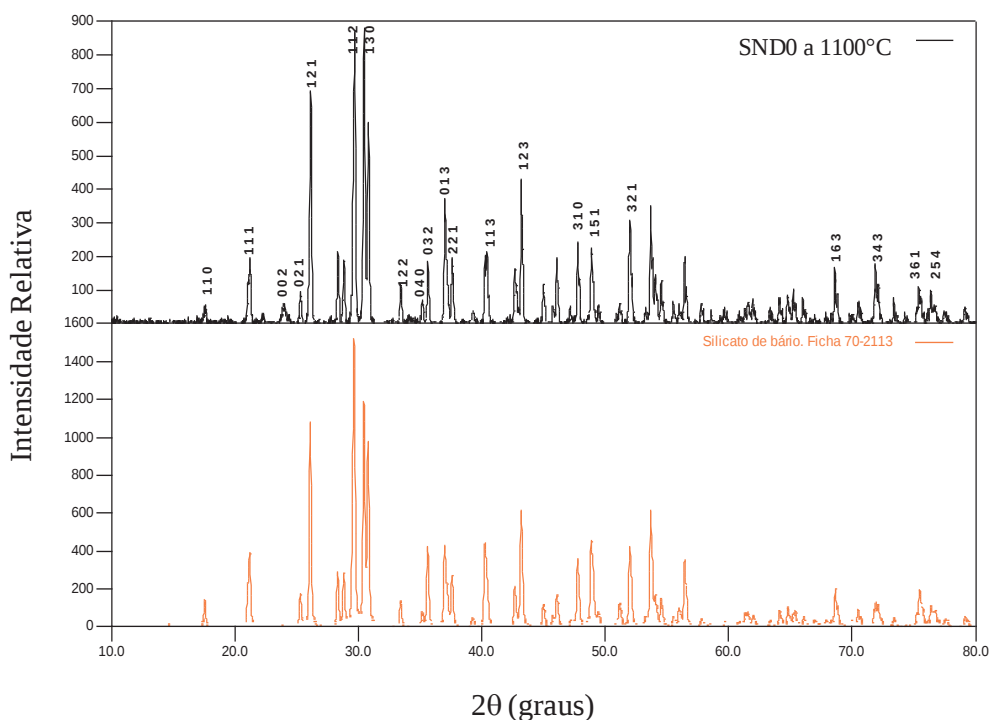


Figura 21. Difratograma de raios X da amostra SND calcinada a 1100 °C comparada com o difratograma de raios X do silicato de bário, ficha 70-2113.

A partir da Figura 21 e da Tabela 09 pode-se atribuir a formação do silicato de bário ortorrômbico quando a amostra é aquecida a 1100 °C. O programa de análise cristalográfica *Crystallographica Search Match* indicou que dos 129 picos presentes na ficha 70-2113, referente ao silicato de bário ortorrômbico, 109 picos coincidiram em posição, com os picos da amostra SD0, ou seja, 84% de picos coincidentes, confirmando a formação da fase desejada na amostra. A Tabela 09 traz uma comparação entre os valores de distâncias

interplanares, d (Å) e intensidade relativa dos picos, I/I_0 do padrão da ficha 70-2113 comparado com os mesmos parâmetros estimados para a amostra SND0 calcinada a 1100 °C.

Tabela 9. Valores obtidos de d_{hkl} através da Difração de Raios X para a amostra SD0, bem como suas respectivas atribuições conforme comparação com a Ficha Cristalográfica 70-2113 relativa à fase do silicato de bário ortorrômbico, Ba_2SiO_4 .

Ficha 70-2113 $\lambda = 1,54060$ Å					SD0	
H	k	l	dÅ	I/I_0	dÅ	I/I_0
1	1	0	5,045	10,010	5,035	10,352
1	1	1	4,186	26,827	4,182	25,196
0	0	2	3,750	0,901	3,711	9,471
0	1	2	3,519	13,013	3,523	13,674
1	2	1	3,412	82,683	3,397	80,913
1	1	2	3,009	100,000	3,007	98,820
1	3	0	2,934	91,191	2,931	100,004
1	2	2	2,680	11,011	2,677	14,686
0	4	0	2,550	6,006	2,548	9,675
0	3	2	2,519	17,618	2,516	22,657
0	1	3	2,428	35,035	2,430	42,855
2	2	1	2,391	22,022	2,388	23,571
1	1	3	2,239	18,519	2,229	25,552
1	2	3	2,093	27,027	2,092	49,567
3	1	0	1,902	16,116	1,902	29,738
1	5	1	1,862	20,020	1,861	27,340
3	2	1	1,757	19,620	1,757	35,636
1	4	3	1,706	28,228	1,706	40,804
3	2	2	1,629	28,228	1,628	23,642
1	6	3	1,366	1,802	1,367	21,574
3	4	3	1,312	2,903	1,312	22,057
3	6	1	1,259	3,203	1,260	13,869
2	5	4	1,246	2,803	1,245	12,768

Com a análise comparativa dos valores listados na Tabela 09 pode-se atribuir a formação da fase de silicato de bário ortorrômbica para a amostra SD0. Na Tabela 09 verifica-se que, apesar de uma coincidência muito grande entre a distância interplanar dos dados da ficha 70-2113 e da amostra em questão, há inversões dos dois maiores picos de reflexão provavelmente em função de orientação preferencial no momento do empacotamento da amostra no suporte para a aquisição do difratograma. Esta inversão levou a uma variação na estimativa da intensidade relativa dos demais planos, já que todos são calculados a partir da comparação com o mais intenso.

De acordo com CALLISTER, 1994⁶³, como silicatos são materiais compostos principalmente de silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre, sua estrutura cristalina em termos de cela unitária é mais convenientemente descrita como vários arranjos de tetraedros de SiO_4^{4-} , conforme representado na Figura 22.

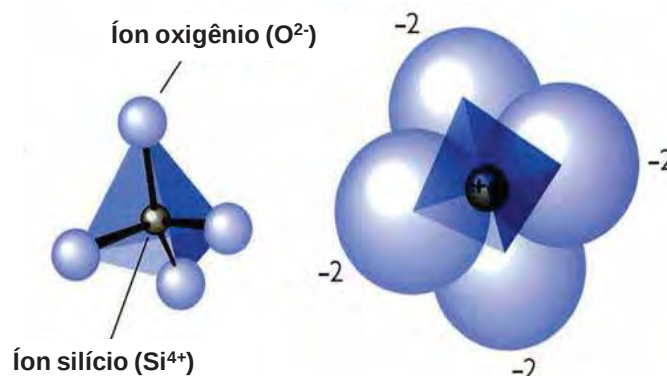


Figura 22. Esquema de um tetraedro de silício-oxigênio (SiO_4^{4-}). (Adaptado de referência⁶³)

Cada átomo de silício está rodeado por quatro átomos de oxigênio, os quais estão situados nos vértices do tetraedro; o átomo de silício está posicionado no centro. Desde que esta é a unidade básica dos silicatos, ela é freqüentemente tratada como uma espécie carregada negativamente. Geralmente os silicatos não são considerados iônicos devido à existência de um caráter significativamente covalente entre as ligações interatômicas Si-O, as quais são direcionais e relativamente fortes. Apesar do caráter de ligação Si-O, existe uma carga -4 associada a todos os tetraedros SiO_4^{4-} , desde que quatro átomos de oxigênio requerem um elétron extra para adquirir uma estrutura eletrônica estável. Nas várias estruturas de silicatos, as unidades SiO_4^{4-} podem combinar-se em arranjos uni, bi ou tridimensionais. Para os vários silicatos minerais, um, dois ou três átomos de oxigênio nos vértices do tetraedro SiO_4^{4-} são compartilhados por outro tetraedro para formar estruturas mais complexas. Alguns destes, representados na Figura 23, possuem as fórmulas SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ entre outras; estruturas de cadeia simples também são possíveis, como representado na Figura 23e. Cátions carregados positivamente tais como Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+} atuam de duas formas. Primeiro, compensam as cargas negativas das unidades SiO_4^{4-} de tal forma que a neutralidade é atingida; em segundo, estes cátions ligam os tetraedros SiO_4^{4-} ionicamente. Especificamente para o caso dos silicatos simples, foco deste trabalho, a estrutura mais simples envolve tetraedros isolados, Figura 23a. Por exemplo, forsterita (Mg_2SiO_4) tem o equivalente de dois íons Mg^{2+} associados com cada tetraedro de maneira que todo íon Mg^{2+} possui seis oxigênios como vizinhos mais próximos. O íon $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ é formado quando dois tetraedros compartilham um átomo de oxigênio, Figura 23b. Akermanita, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, é um mineral que possui o equivalente de dois íons Ca^{2+} e um íon Mg^{2+} ligados a cada unidade $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. Existem ainda os silicatos com estrutura em camadas, aos quais aqui não será dada ênfase por não ser o caso dos materiais relacionados a este trabalho.

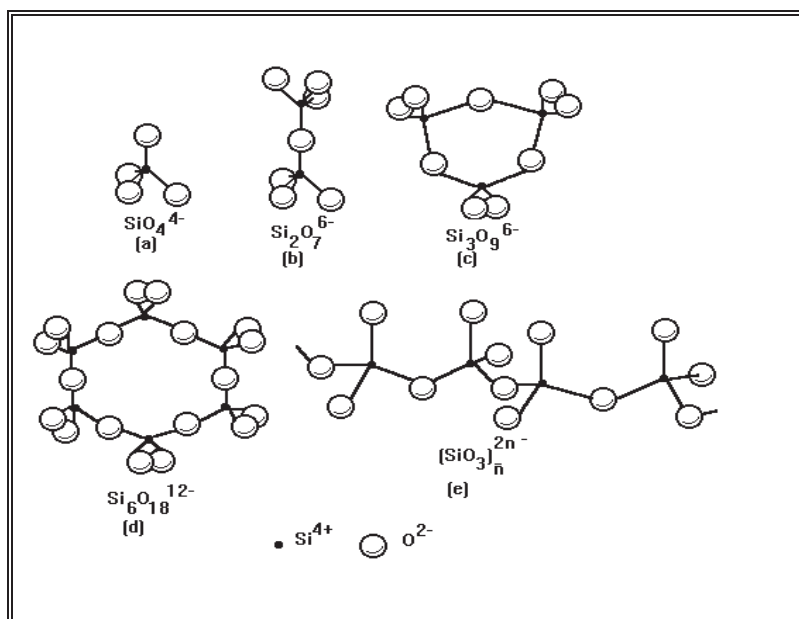


Figura 23. Cinco estruturas do íon silicato formadas a partir do tetraedro SiO_4^{4-} . a) Estrutura do tipo Ortossilicato. b) Estrutura do tipo Pirossilicato. c) Estrutura de silicato cíclica do tipo $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ d) Estrutura de silicato cíclica do tipo $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ e) Estrutura de silicatos em cadeia do tipo Piroxênios. (Extraído de Referência⁶³)

Ortossilicato de bário, fase identificada na amostra produzida, é isomórfico ao $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ ⁶⁴, possuindo sistema cristalino ortorrômbo e grupo espacial Pmcn (Hermann-Mauguin) ou D_{2h}^{16} (Schönflies). Na Figura 24 tem-se um sistema cristalino ortorrômbo, com as representações genéricas do tetraedro silício-oxigênio e um metal ocupando diferentes sítios de coordenação inseridos nesse sistema.

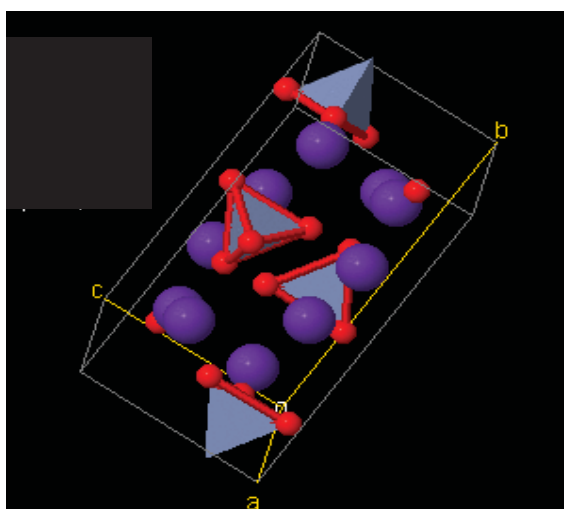


Figura 24. Representação genérica de um sistema ortorrômbo cristalino ocupado por tetraedros de silício-oxigênio metal ocupando diferentes sítios de coordenação. (Reproduzido da referência⁶⁵)

Em sua estrutura o íon Ba^{2+} pode ocupar dois sítios diferentes, um com número de coordenação 10 e o outro 9; já o íon Si^{4+} apresenta-se apenas em um sítio tetraédrico e os íons O^{2-} podem ocupar três diferentes sítios. Pelo fato de silicatos em geral não absorverem na região do visível e serem de fácil obtenção, Ba_2SiO_4 pode ser utilizado como matriz hospedeira em materiais luminescentes, como já mencionado no item Introdução deste trabalho.

Paras as amostras dopadas com európio não houve diferença entre o padrão dos difratogramas obtidos. A análise dos difratogramas das Figuras 25a e 25b indicam que não há evidências da presença de óxido de európio na amostra SD1 qualquer que seja a temperatura de calcinação a qual a amostra foi submetida, pois não houve coincidência entre os picos da amostra e do padrão óxido de európio. Deve-se lembrar que o limite de detecção da técnica está em torno de 1% da fase investigada no material analisado. Portanto, a não observação de óxido de európio neste caso, onde a dopagem nominal foi de 1%, não pode totalmente garantir a não segregação desta fase no material preparado.

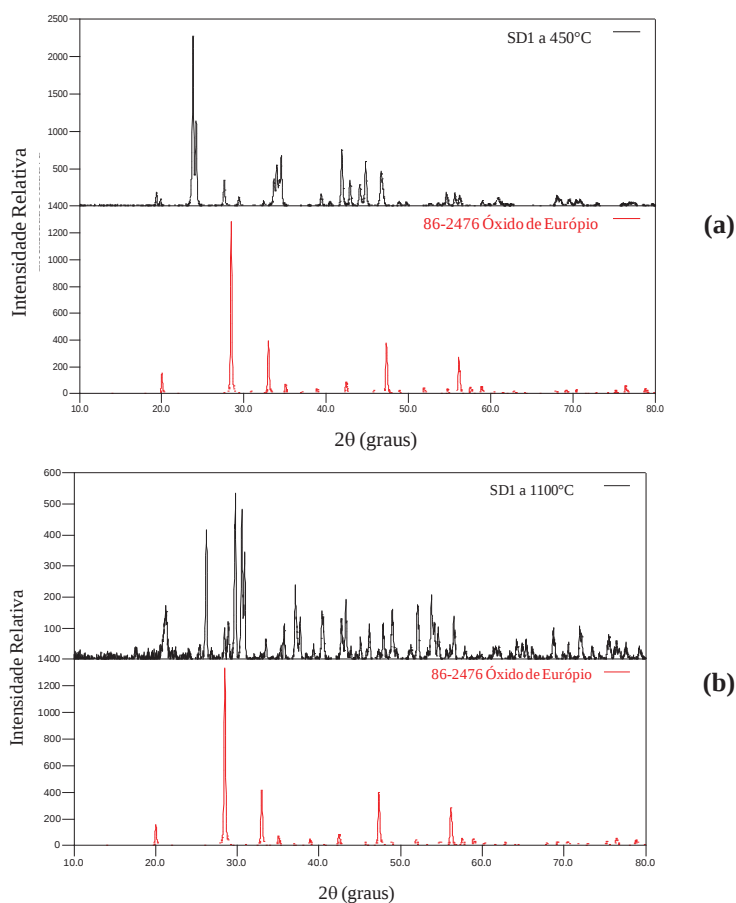


Figura 25. Comparação entre os difratogramas de raios X a) da amostra SD1 calcinada a 450°C e da ficha cristalográfica 86-2476 referente ao óxido de európio, Eu_2O_3 . b) da amostra SD1 calcinada a 1100°C e da ficha cristalográfica 86-2476 referente ao óxido de európio, Eu_2O_3

Nas Figuras 26a e 26b tem-se a comparação das amostras com diferentes porcentagens de európio calcinadas a 450°C e 1100°C, respectivamente. Desta forma é possível verificar que não há diferenças significativas entre os difratogramas, confirmando a reprodutibilidade de formação e atribuição das fases às diferentes temperaturas com diferentes concentrações de íon dopante. É necessário enfatizar que, mesmo a uma dopagem nominal de 10% de európio, não foi observada na amostra SD10 presença de óxido de európio após a calcinação a 1100°C, o que garante a homogeneidade tanto do carbonato quanto do silicato de bário quanto à introdução do íon dopante.

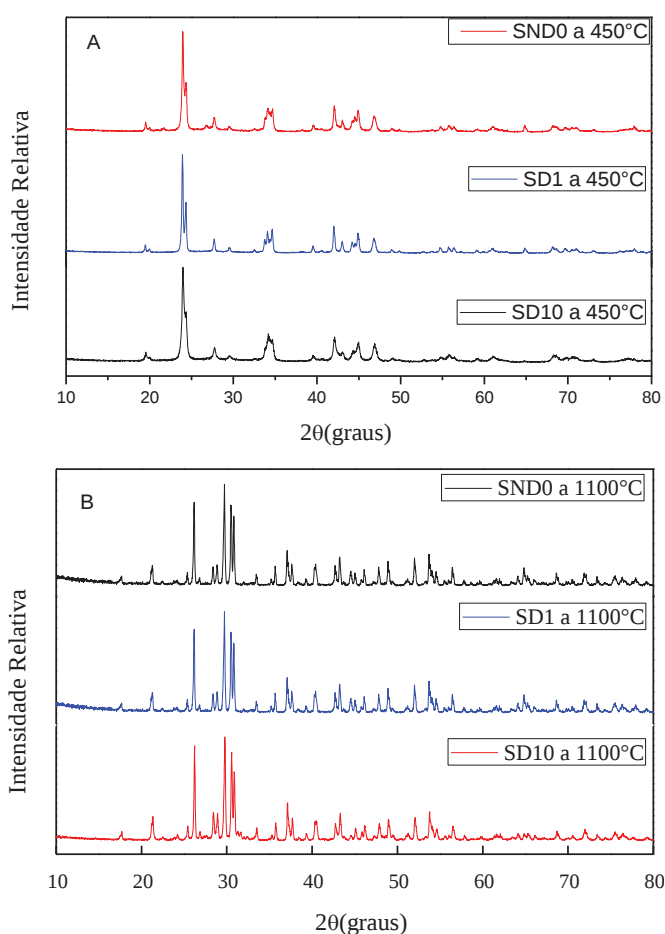


Figura 26. Comparação entre os difratogramas de raios X das amostras SND, SD1 e SD10, a) das amostras calcinadas a 450°C e b) das amostras calcinadas a 1100°C.

5.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Espectros de absorção na região do infravermelho foram medidos a fim de se confirmar a formação da fase de silicato de bário quando a amostra é aquecida a 1100°C e verificar se nesta temperatura não há a permanência do material ainda na forma de carbonato ou sílica. Além disso, espectros no infravermelho são bastante elucidativos na caracterização

do material na forma xerogel, a qual não foi possível com a difração de raios X, devido à ausência de uma estrutura cristalina nessa fase. Desta forma, na Figura 27 foram reunidos os espectros no IV da amostra SD1 na forma de xerogel e após aquecimento a 1100° C, assim como, para auxiliar na atribuição, o espectro de uma amostra de SiO₂ P.A. Merck tratada termicamente a 1200°C, 4h, sob atmosfera de uma mistura verde H₂/N₂; o espectro de uma amostra de BaCO₃ P.A. Merck e o espectro de uma amostra de Ba₂SiO₄ preparada via síntese de estado sólido, a 1200° C por 2 horas, atmosfera de argônio^{35,66}, para efeito comparativo.

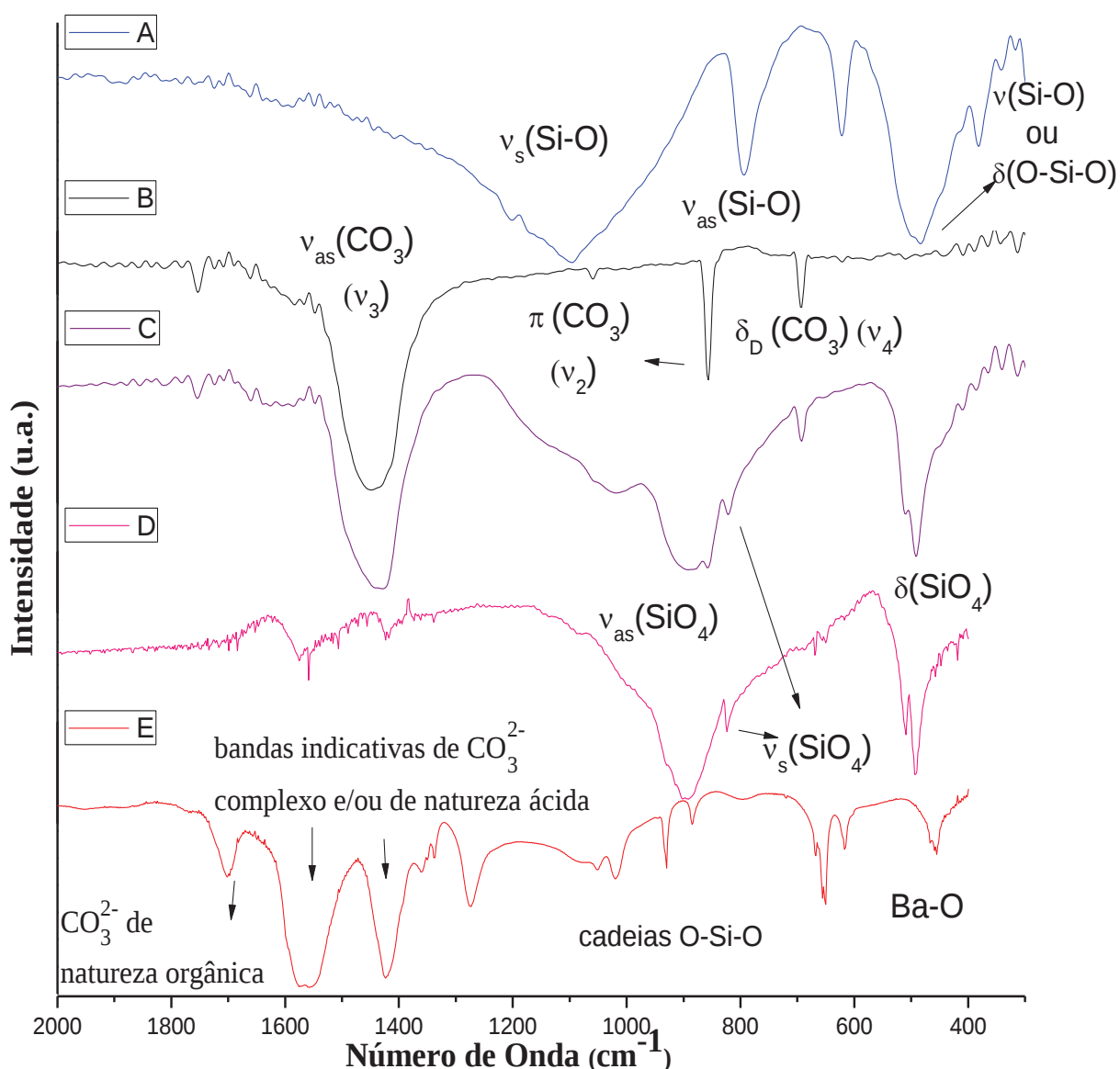


Figura 27. Espectros vibracionais de absorção na região do IV para uma amostra de (A) SiO₂ Merck aquecida à 1200°C, 4 horas, atmosfera de H₂/N₂; (B) BaCO₃ P.A. Merck; (C) Ba₂SiO₄ via síntese de estado sólido, a 1200° C, 2 horas, atmosfera de argônio^{35,66}; (D) SD1 calcinada a 1100°C, 2 horas em atmosfera de O₂ e (E) Xerogel da amostra SD1.

Dados para atribuição das bandas observadas para as diferentes amostras produzidas foram obtidos da literatura, com destaque para o estudo realizado por HANDKE, URBAN, 1982⁶⁷ de espectros na região do IV e Raman de ortossilicatos de metais alcalinos terrosos. Segundo estes autores, na estrutura de ortossilicatos os ânions complexos SiO_4^{4-} isolados estão rodeados por cátions Me^{2+} , sendo que a ligação química entre Si e O é mais forte do que entre os íons Me^{2+} e O^{2-} . Desta forma, as vibrações do tetraedro são aproximadamente independentes das vibrações de rede. Em ortossilicatos os níveis vibracionais da espécie SiO_4^{4-} são desdobrados devido à sua simetria de sítio (desdobramento de campo cristalino) e simetria espacial da cela unitária (desdobramento de Davydov). Considerando-se a teoria dos grupos, o desdobramento de Davydov é dependente principalmente da combinação das vibrações ânion-cátion enquanto que o desdobramento de campo cristalino depende da mudança do campo de força interno do ânion. No estudo destes autores é citado que bandas espectrais são observadas na região entre 400-900 cm^{-1} devido a vibrações internas do ânion SiO_4^{4-} isolado. Estas bandas também são observadas na mesma região no espectro de ortossilicatos cristalinos, e para ortossilicato de bário, na Tabela 10, são dados os valores de frequências dos modos SiO_4^{4-} com as respectivas atribuições.

Tabela 10. Frequências na região do IV (cm^{-1}) dos modos vibracionais de SiO_4 em ortossilicato de bário⁶⁷ e da molécula $[\text{SiO}_4]^{4-}$. (Retirado de Referência⁶⁸)

Modos SiO_4	Estiramento $A_1 (v_1)$ $v_s (\text{SiO}_4)$	Estiramento $F_2 (v_3)$ $v_{AS} (\text{SiO}_4)$	Deformação $F_2 (v_4)$ $\delta (\text{SiO}_4)$	Deformação (v_2) $\delta (\text{SiO}_4)$
Handke, Urban	824	930 903 885	510 492	Inativa
Nakamoto	819	956	527	340

Para possibilitar uma atribuição mais completa, além da Tabela 10, nas Tabelas 11 a 15 estão as atribuições baseadas em dados da literatura dos compostos padrões incluídos na Figura 27 para comparação.

Tabela 11. Atribuição das bandas observadas nos espectros vibracionais de absorção na região do IV de SiO_2 P.A. Merck tratadas termicamente, Figura 27-A.

$\text{SiO}_2/1200^\circ\text{C}/4\text{H}/\text{H}_2$	NÚMERO DE ONDA cm^{-1}		ATRIBUIÇÃO
	$\text{SiO}_2/1200^\circ\text{C}/12\text{H}/\text{AR}$	α -CRISTOBALITA*	
1300-1000	1300-1000	1140	$v_{AS}(\text{Si-O})$
794	794	798	$v_s(\text{Si-O})$
622	622	622	$v(\text{Si-O})$ OU $\delta(\text{O-Si-O})$ (RETÍCULO DE CRISTOBALITA)
475	483	487	$\delta(\text{O-Si-O})$

*Extraído de Referência⁶⁹

Tabela 12. Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do IV de BaCO₃ P.A. Merck, Figura 27-B.

NÚMERO DE ONDA cm ⁻¹		ATRIBUIÇÃO
BaCO ₃ /700°C/4H/AR	CaCO ₃ (CALCITA)*	
2460		$\nu_s(\text{CO}_3) + \nu_{\text{AS}}(\text{CO}_3)$
1753		$\pi(\text{CO}_3) + \pi(\text{CO}_3)$
1444	1492,1504	$\nu_{\text{AS}}(\text{CO}_3) (\nu_3)$
1060	1087	$\nu_s(\text{CO}_3) (\nu_1)$
857	866	$\pi(\text{CO}_3) (\nu_2)$ (DEFORMAÇÃO FORA DO PLANO)
693	706	$\delta_p(\text{CO}_3) (\nu_4)$ (DEFORMAÇÃO NO PLANO)

Tabela 13. Vibrações fundamentais do grupo carbonato ligado covalentemente por um átomo de oxigênio na simetria C_{2v}. (Retirado de Referência⁷⁰)

Tipo	Raman	Infravermelho	Designação	Atribuição
A ₁	ativa	ativa	ν_3	δCO_2
A ₁	“	“	ν_1	$\nu_s\text{CO}_2$
B ₁	“	“	ν_2	νCO
B ₂	“	“	ν_6	rock. não planar
A ₁	“	“	ν_4	ν_{as}
A ₁	“	“	ν_5	rock. planar

Tabela 14. Intervalos de número de onda de bandas de absorção no infravermelho de carbonatos (cm⁻¹). (Retirado de Referência⁷⁰)

Tipo de carbonato	ν_3	ν_1	ν_2	ν_4
Simplex	1470-1420	1090-1047	890-820	750-680
	OH	ν_4	ν_1	ν_2
Básico	3390-3270	1515-1470	1425-1325	1049-1047
Complexo	—	1577-1483	1338-1260	1082-1055
				1050-1021
Ácido	3300-3200	1660-1655	1410-1400	1050-1010
		1630-1620	1370-1295	1000-990
Orgânico	—	1870-1750	1280-1252	1021-969
				793-774

Tabela 15. Atribuições para os modos vibracionais observados em espectros no infravermelho de compostos de silício. (Retirado de referência⁷¹)

Compostos de Silício	Correlação no espectro de FTIR (cm ⁻¹)
Si-O-C ₂ H ₅	1175-1160 m, 1100 s, 1075 s, 970-940 m
Si-O-Si	1130 – 1000
(Si-O-Si) _n	~1020
Si-OH	3690 w (livre), 3400 – 3200 m (ligado), 950 – 830 m

w=fraca, m = média, s = forte.

Desta forma, a partir das informações das Tabelas 10 a 15, foram feitas as atribuições para as bandas observadas nos espectros de absorção na região do IV da amostra S1D antes e

após a calcinação a 1100°C, Figuras 27-D e E, indicadas na própria Figura e também listadas na Tabela 16.

Tabela 16. Atribuições das bandas observadas no espectro no IV, Figura 27, da amostra S1D calcinada a 1100°C

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
~ 1570	v₄ carbonato complexo/ácido	822	ESTIRAMENTO A ₁ (v ₁) v _s (SiO ₄)
~1420	v₁ carbonato complexo/ácido	509	DEFORMAÇÃO F ₂ (v ₄) δ(SiO ₄)
896	ESTIRAMENTO F ₂ (v ₃) v _{as} (SiO ₄)	492	DEFORMAÇÃO F ₂ (v ₄) δ(SiO ₄)

As bandas atribuídas aos modos vibracionais v₃(SiO₄), v₁(SiO₄) e v₄(SiO₄) confirmam a formação do ortossilicato. Já o modo vibracional relativo ao v_{as}(CO₃) (v₃), próximo à 1420 cm⁻¹, observado no espectro da amostra S1D calcinada à 1100°C deve-se a permanência do íon carbonato na rede do ortossilicato ou posterior absorção a partir do CO₂ do ar, lembrando-se que o cátion Ba²⁺ é extremamente sensível à presença deste gás. No entanto essas bandas apresentam intensidades muito pequenas, quase imperceptíveis, indicando apenas uma pequena quantidade desse íon na rede cristalina.

Já no espectro no IV da amostra SD1 xerogel, também representado na Figura 27-E, as principais espécies presentes oriundas do processo sol-gel de polimerização do TEOS devem apresentar principalmente vibrações relativas a grupos Si-O, O-Si-O, Si-OH, entre outros, além de carbonato livre ou complexado. Desta forma, para atribuição da natureza do íon carbonato neste sistema, nas Tabelas 13 e 14 têm-se informações da literatura sobre os modos vibracionais desta espécie. Observa-se, desta forma, que as bandas detectadas no xerogel, Figura 27-E, nas posições 1560, 1420, 1272, cm⁻¹, indicam a presença de carbonato de natureza complexa assim como carbonato ácido, o que concorda com o meio de ácido acético utilizado para a gelificação. A banda em torno de 1720 cm⁻¹ pode também sugerir que há carbonato de natureza orgânica, o que é compatível com a rota sintética utilizada. Já para atribuições da presença de grupos contendo silício os dados de estudos realizados por COLTHUP, N.B. *et al*, 2010⁷¹ listados na Tabela 15, foram bastante elucidativos. Por comparação, verifica-se que as bandas no intervalo de 1130 a 1000 cm⁻¹ do espectro do xerogel, Figura 27-E, estão na região de vibrações relativas a grupos Si-O-Si. Segundo COLTHUP, N.B. *et al*, 2010⁷¹, em casos de formação de cadeias de Si-O-Si há ocorrência de banda especificamente em 1020 cm⁻¹, que de fato é detectada na amostra xerogel SD1, Figura 27-e, sugerindo que a cadeia polimérica de sílica foi formada e parte do TEOS sofreu as duas principais etapas de reações no processo sol-gel, sendo estas hidrólise e condensação. A

ausência de bandas na região de 1175 e 1160 cm^{-1} indica que não há a presença de TEOS na amostra, sendo este totalmente hidrolisado durante a reação. Faltava ainda considerar se há a presença de TEOS hidrolisado, porém não condensado no material. Bandas próximas a 3400 cm^{-1} e no intervalo de 910 a 830 cm^{-1} aparecem no espectro do xerogel da Figura 27-e e são correspondentes a vibrações do grupo Si-OH, evidenciando que na amostra ainda restam moléculas de TEOS hidrolisadas que não sofreram a etapa de condensação para formação da cadeia polimérica. A banda observada no xerogel, Figura 27-E, abaixo de 600 cm^{-1} é característica de vibrações da ligação M-O, que no caso deste trabalho refere-se a ligações Ba-O, indicando que nesta fase há também espécies deste tipo presentes.

Já nas Figuras 28a e 28b têm-se os espectros no infravermelho para xerogéis com diferentes concentrações de európio. É perceptível que a concentração de európio pouco afeta o perfil dos espectros obtidos, o que já era de se esperar, sendo que não são observados deslocamentos nem na região característica de ligação M-O. Vale à pena destacar que a banda em 1720 cm^{-1} , a qual pode indicar a presença de carbonato de natureza orgânica, não é observada nos espectros dos xerogéis com maior concentração de európio, o que seria o único diferencial entre estas amostras. Maior concentração de európio pode inibir a estabilização de carbonato de natureza orgânica, já que o íon európio também tem grande afinidade por este ânion.

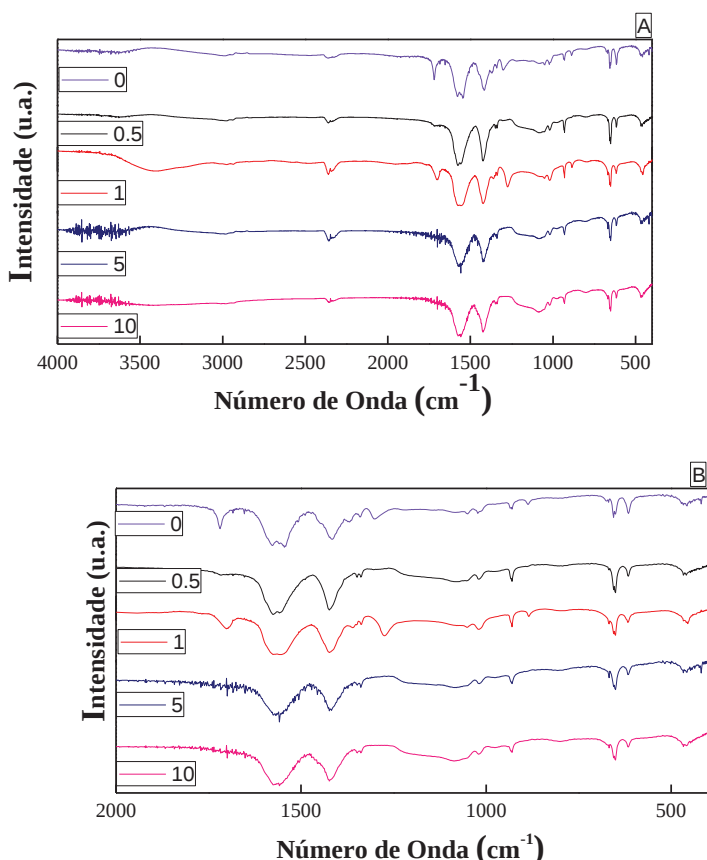


Figura 28. Espectros vibracionais de absorção na região do IV de xerogeis em diferentes concentrações a) de 4000 a 500 cm^{-1} e b) de 2000 a 500 cm^{-1}

5.5 Espectroscopia de Luminescência

A técnica de espectroscopia de luminescência foi utilizada a fim de se estudar as propriedades ópticas das amostras produzidas devido às transições características do íon európio nos diferentes ambientes químicos no qual este se encontra. As amostras investigadas foram a SD1 e SD10, tanto na forma xerogel, seca a 100°C quanto na estrutura de silicato, calcinada a 1100°C. Nas Figuras 29a e 29b têm os espectros de excitação e de emissão do xerogel da amostra SD1, respectivamente. As transições características do európio estão indicadas na própria figura. A Tabela 17 traz informações técnicas sobre os parâmetros utilizados para obtenção dos espectros da Figura 29. O filtro utilizado e a velocidade de varredura da análise foram os mesmos para obtenção de todos os espectros, sendo eles 515 nm e 10 nm/s, respectivamente.

Tabela 17. Parâmetros experimentais relativos à aquisição dos espectros de luminescência representados na Figura 29 relativos à amostra SD1 após aquecimento a 100° C e formação do xerogel.

Amostra	$\lambda_{\text{emissão}}$	$\lambda_{\text{excitação}}$	Fenda de	Fenda de
---------	----------------------------	------------------------------	----------	----------

	(nm)	(nm)	Emissão (nm)	Excitação (nm)
SD1	612	-	5,0	2,5
SD1		250	5,0	2,5
SD1		392	2,5	2,5

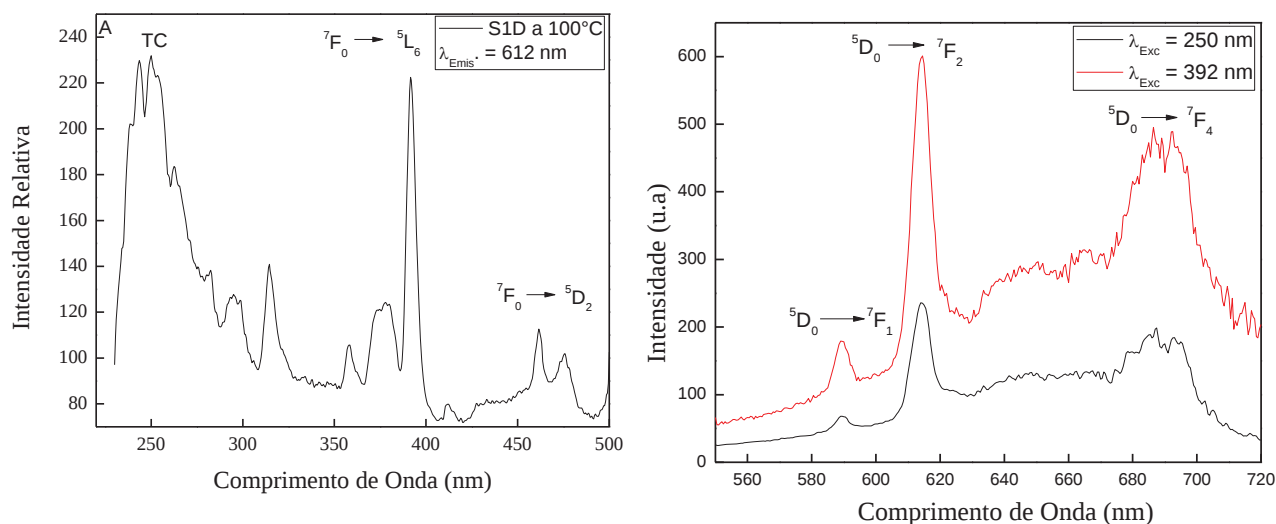


Figura 29. Espectros a temperatura ambiente a) de excitação, fixando-se emissão em 612 nm e b) de emissão, fixando-se excitação em 250 nm e em 392 nm do xerogel da amostra SD1.

No espectro de excitação, Figura 29a, observa-se uma banda larga com máximo em aproximadamente 260 nm atribuída à transferência de carga oxigênio-európio, além de linhas finas relativas às transições internas $f-f$ do íon Eu^{3+} cujas atribuições estão inseridas na própria figura. Os espectros de emissão, Figura 29b, registrados a partir tanto da excitação direta na transição $f-f$ do Eu^{3+} , ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, como na banda de transferência de carga, apresentam a série de transições características do Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,4}$. Para o európio, número atômico 63, no estado de oxidação +3 as principais emissões observadas na região do visível ocorrem a partir do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ para os de menor energia, ${}^7\text{F}_{0-6}$, podendo ser observadas também as transições a partir do estado ${}^5\text{D}_{1,2,3}$. Como era de se esperar, nem todas as transições citadas são observadas na Figura 29a, sendo de fácil observação as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$. O espectro de emissão destas transições apresenta linhas geralmente finas e sensíveis ao campo cristalino ao redor dos íons metálicos. Com $J=0$ no estado excitado, pode-se observar as bandas de emissão por dipolo elétrico forçado com $\Delta J=0, 2, 4, 6$. Dentre elas, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é geralmente a mais intensa nos complexos sólidos (região de 610 nm), chamada de hipersensitiva, ou seja, é bastante sensível ao ambiente em que se encontra o íon európio. Sua intensidade, porém, pode ser alterada em até 100 vezes devido a diferentes interações químicas ao redor do centro metálico⁷². A transição com $\Delta J=1$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) é

permitida por dipolo magnético, por isso, não sofre alteração de intensidade e está presente no espectro na região de 590 nm, sendo praticamente independente do campo ligante formado. Assim, estabelecendo-se uma relação entre a intensidade destas duas bandas na emissão do sistema é possível prever o ambiente químico em que o íon Eu(III) está associado, bem como a simetria existente. Assim, o fato da intensidade relativa da transição 0-2 na Figura 29b ser muito maior que a intensidade da transição 0-1 indica que o Eu(III) se encontra em um ambiente de baixa simetria e que não possui centro de inversão, como já era esperado já amostra há presença de material não cristalino. O alargamento dos picos detectados, com a ressalva de que a resolução máxima do equipamento é de 2,5 nm de fenda, também sugere um ambiente pouco simétrico e de baixa cristalinidade. Desta forma, é possível verificar que mesmo na concentração utilizada, o íon Eu(III) está com uma emissão facilmente detectável.

A aquisição de espectros de luminescência também foi feita para a amostra calcinada, a qual foi comprovada pelas técnicas anteriormente discutidas como tendo a fase ortossilicato de bário, para constatar diferenças da excitação e da emissão do Eu(III) em comparação com sua forma xerogel. Assim, nas Figuras 30a e 30b têm-se os espectros de excitação e de emissão, respectivamente, para a amostra SD1 calcinada a 1100°C. Na Tabela 18 estão listados os parâmetros experimentais de aquisição dos espectros representados na Figura 30.

Tabela 18. Parâmetros experimentais relativos à aquisição dos espectros de luminescência representados na Figura 30 relativos à amostra SD1 após calcinação a 1100° C.

Amostra	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)	$\lambda_{\text{excitação}}$ (nm)	Fenda de Emissão (nm)	Fenda de Excitação (nm)
SD1	612	-	5,0	2,5
SD1		254	10,0	2,5

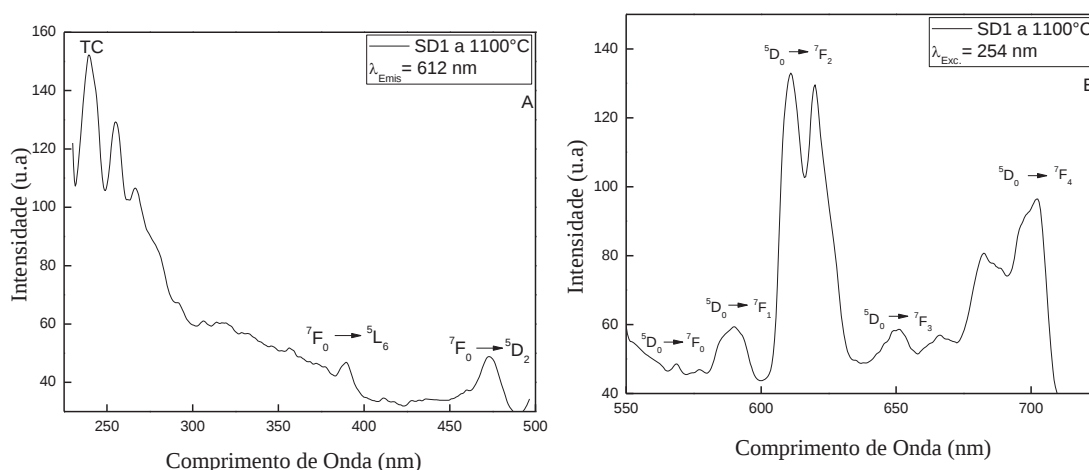


Figura 30. Espectros a temperatura ambiente a) de excitação, fixando-se emissão em 612 nm e b) de emissão, fixando-se excitação em 254 nm, da amostra SD1 calcinada a 1100°C.

Já nas Figuras 31a e 31b estão os espectros de excitação e de emissão da amostra SD10 dopada com 10% de Eu na sua forma xerogel, respectivamente. Da mesma forma, foram obtidos os espectros de excitação e de emissão para a amostra SD10 calcinada a 1100°C, os quais estão representados nas Figuras 32a e 32b, respectivamente. Nas Tabelas 19 e 20 estão os detalhes sobre os parâmetros de aquisição dos espectros das Figuras 31 e 32 respectivamente. É importante ressaltar que para a amostra calcinada a 1100°C dopada com 10% de európio foi utilizado para a obtenção dos espectros de luminescência um atenuador de 1%, já que a intensidade das transições observadas, tanto no espectro de excitação quanto de emissão, ultrapassava demasiadamente o limite recomendado, acima do qual pode haver danos na fotomultiplicadora.

Tabela 19. Parâmetros experimentais relativos à aquisição dos espectros de luminescência representados na Figura 31 relativos à amostra SD10 após aquecimento a 100° C e formação do xerogel

Amostra	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)	$\lambda_{\text{excitação}}$ (nm)	Fenda de Emissão (nm)	Fenda de Excitação (nm)
SD10	590	-	2,5	2,5
SD10		254	2,5	2,5

Tabela 20. Parâmetros experimentais relativos à aquisição dos espectros de luminescência com uso de atenuador de 1% representados na Figura 32 relativos à amostra SD10 após calcinação a 1100° C

Amostra	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)	$\lambda_{\text{excitação}}$ (nm)	Fenda de Emissão (nm)	Fenda de Excitação (nm)
SD10	610	-	2,5	2,5
SD10		391	2,5	2,5

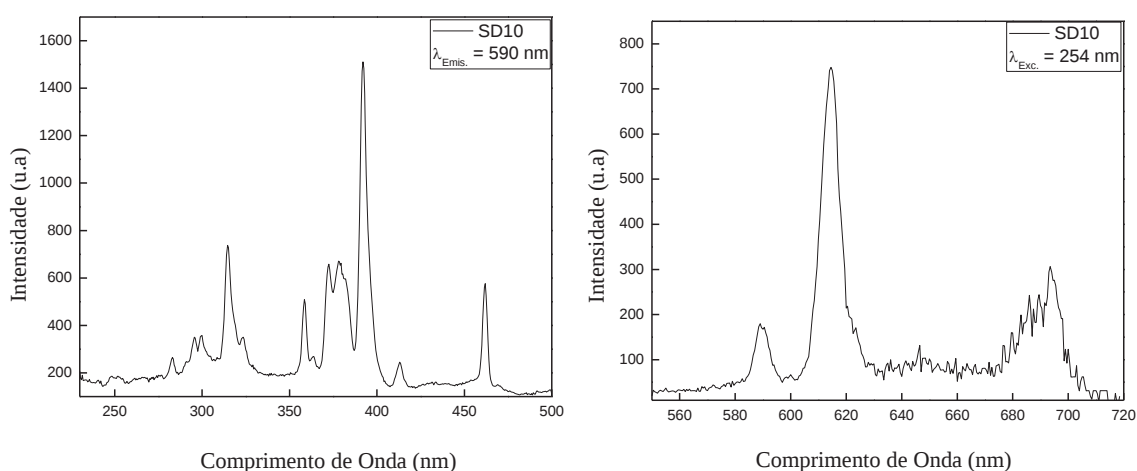


Figura 31. Espectros a temperatura ambiente a) de excitação, fixando-se emissão em 590 nm e b) de emissão, fixando-se excitação em 254 nm, do xerogel da amostra SD10.

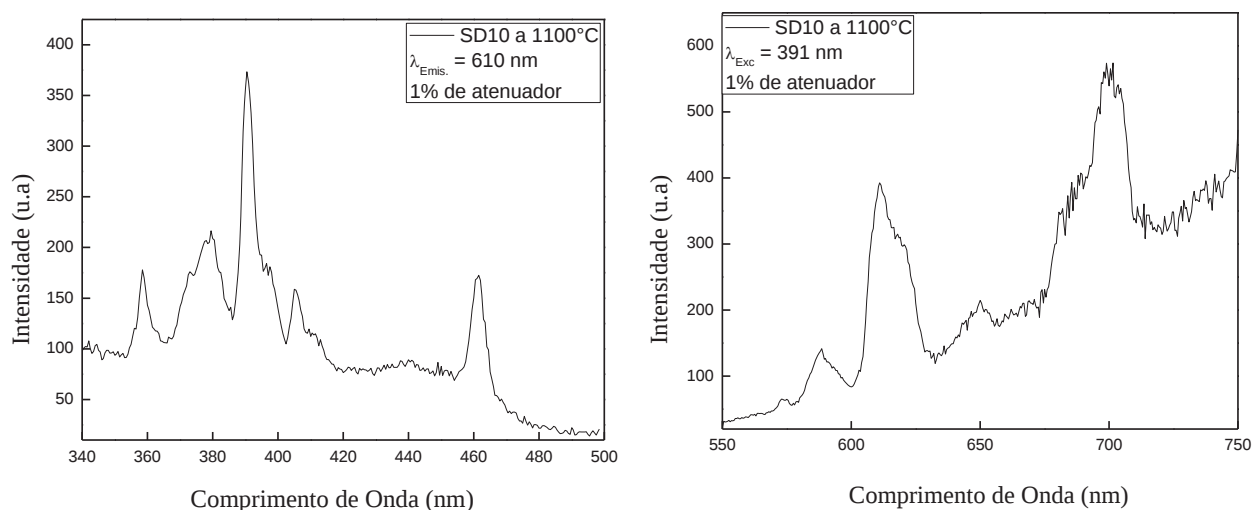


Figura 32. Espectros a temperatura ambiente a) de excitação, fixando-se emissão em 610 nm e b) de emissão, fixando-se excitação em 391 nm, da amostra SD10 calcinada a 1100°C.

Para facilitar uma melhor comparação entre o perfil espectroscópico observado para cada amostra, na Figura 33 foram reunidos os espectros de emissão apresentados anteriormente das amostras SD1 e SD10, tanto na forma de xerogel quanto na fase ortossilicato de bário, após calcinação a 1100°C.

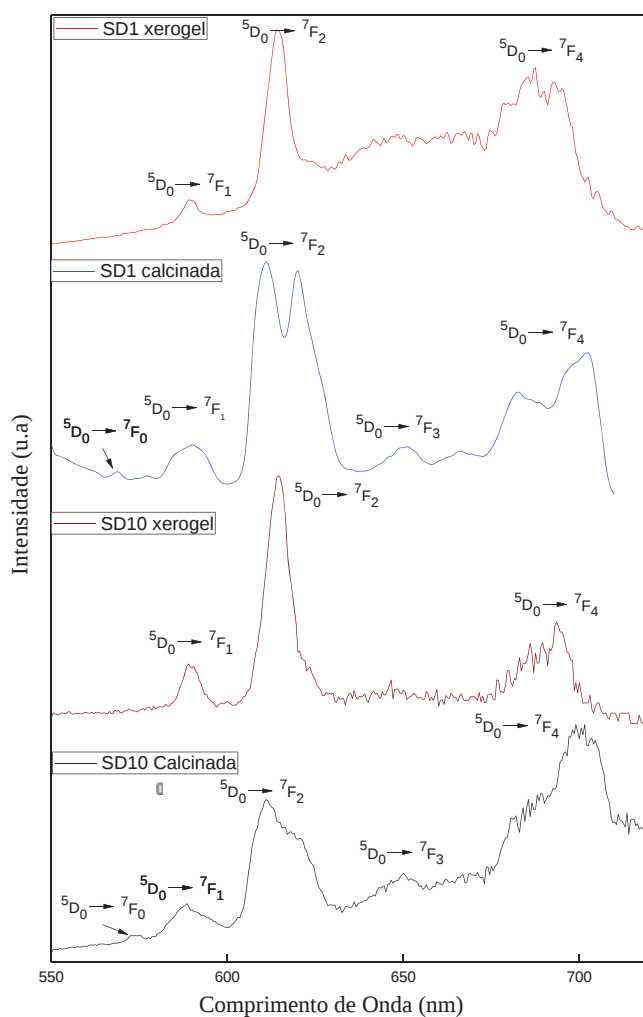


Figura 33. Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente para as amostras: SD1 na forma xerogel, SD1 após calcinação a 1100°C, SD10 na forma xerogel e SD10 calcinada a 1100°C, fixando-se excitação em 250, 251, 254 e 391 nm, respectivamente.

Comparando os espectros de emissão das Figuras 30a e 30b, juntamente com o espectro da Figura 33, vemos que para a amostra SD1 calcinada a 1100°C é possível observar as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, as quais não são detectadas no espectro da fase xerogel. Isso é atribuído ao fato de que, após a calcinação, ocorre a formação da fase cristalina ortossilicato de bário ortorrômbica, grupo espacial D_{2h}^{16} (Schöenflies), conforme discutido anteriormente nos dados referentes à técnica de difração de raios X. Deve-se lembrar que, nesta estrutura, o íon Ba^{2+} pode ocupar dois sítios diferentes, um com número de coordenação 10 e o outro 9, e que, tendo o íon Eu^{3+} na sua composição, este pode vir a substituir os diferentes sítios de bário. Desta forma, a estrutura do silicato representa um sistema muito mais organizado à longa distância do que a fase xerogel. Assim, o aumento desta cristalinidade influi no sentido de que algumas das transições que não eram observáveis no

espectro da Figura 29a, quando a amostra foi analisada na forma xerogel, o são agora em função do aumento da intensidade de emissão e da simetria dos sítios ocupados pelo íon Eu^{3+} na rede do silicato. É interessante comentar que a linha que correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ agora observada nas amostras calcinadas indica que o íon Eu(III) se encontra em ambiente que não possui centro de inversão^{73,74}, já que é permitida apenas nos grupos de simetria C_{nv} , C_n ou C_s . A transição entre dois níveis de $J=0$ não deve apresentar nenhum desdobramento devido ao efeito do campo cristalino. Qualquer assimetria no contorno desta linha é atribuída à presença de mais de um sítio de Eu(III) emissor⁷⁵. Também na amostra calcinada observa-se um desdobramento bastante efetivo do pico atribuído à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Para essa transição, com $J = 2$, o número máximo de desdobramentos possíveis é de $2J+1 = 5$, para um único sítio, em um ambiente de baixa simetria. Assim, na Figura 30b, para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, dos cinco desdobramentos possíveis, pelo menos o máximo relativo a dois deles podem ser observados, lembrando da limitação do equipamento com relação à resolução espectral. Analisando a Figura 33, percebemos que não há diferença no número de transições observadas entre as amostras xerogel SD1 e SD10. No entanto, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ possui uma maior resolução na amostra SD10 do que na amostra SD1, isto devido à maior concentração de európio na matriz, o que levou a um aumento significativo da intensidade de emissão. Comparando as amostras calcinadas, Figura 33, percebe-se novamente que não há diferenças entre as transições observadas nos espectros das amostras SD1 e SD10. Porém, enquanto na amostra calcinada SD1 as duas componentes relativas à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresentam máximos bem definidos em 610 e 620 nm, e de intensidade relativa próxima, na amostra dopada com 10% de európio observa-se uma perda de definição destas componentes. O máximo em torno de 610 nm permanece, mas a componente em 620 nm perde intensidade, levando a uma assimetria da banda. Este fato pode indicar a ocupação preferencial de sítios, já que a amostra SD10 é dez vezes mais concentrada do que a SD1. Tem-se que ressaltar que, apesar desta alta concentração de európio, não foi observado supressão da luminescência nestas condições, o que indica que a rota sintética realmente promove uma distribuição homogênea do dopante, sem que haja segregação de fase.

Analisando todos os espectros da Figura 33 percebe-se que a calcinação das amostras provoca um alargamento nas bandas relativas às transições do Európio. Em rápida e irreflexiva análise esse alargamento de banda sugere a ocupação de sítios menos simétricos do Eu(III) o que pode parecer contraditório, já que a amostra calcinada possui uma maior organização que as amostras na forma xerogel. No entanto é preciso lembrar, como já citado no texto, que no material cristalizado na forma ortorrômbica, o Eu(III) pode vir a substituir o

Ba^{2+} em dois sítios diferentes, um menos simétrico que o outro. Como a resolução do aparelho é baixa, as bandas de emissão do Eu(III) em diferentes sítios se juntam, ocasionando o alargamento das mesmas. Para a amostra calcinada SD1 a fenda de emissão utilizada foi de 10 nm, o que justifica ainda mais o alargamento das bandas no espectro dessa amostra.

Na Figura 34 tem-se agora a comparação entres os espectros de excitação das amostras SD1 e SD10 calcinadas e em sua forma xerogel. A amostra SD10 calcinada pois possui um intervalo diferentes de varredura para se evitar a excitação próximo a 250 nm referente a transferência de carga Eu-O. Na Tabela 21 têm-se os parâmetros experimentais utilizados na aquisição dos espectros da Figura 34.

Tabela 21. Parâmetros técnicos do fluorímetro utilizado para obtenção dos espectros de luminescência da Figura 34

Amostra	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)	Fenda de Emissão (nm)	Fenda de Excitação (nm)
SD1 (xerogel)	612	5,0	2,5
SD1 (calcinado 1100° C)	612	5,0	2,5
SD10 (xerogel)	610	2,5	2,5
SD10 (calcinado 1100° C)*	610	2,5	2,5

*Atenuador de 1%.

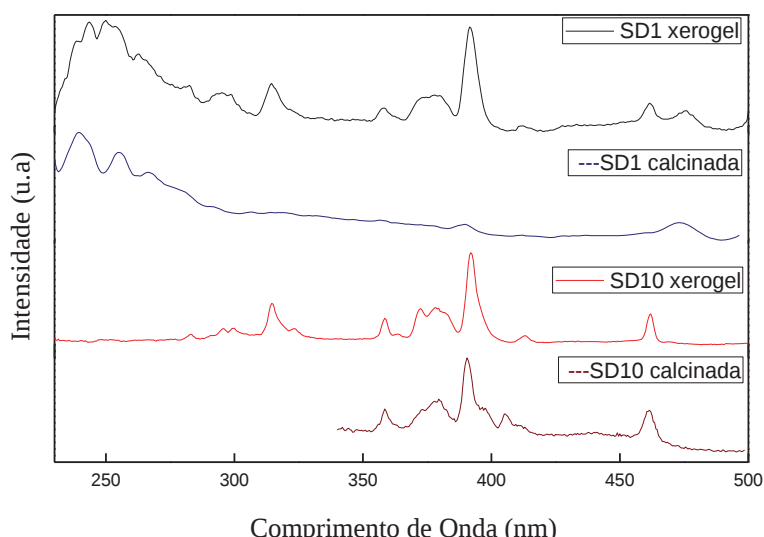


Figura 34. Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente para as amostras: SD1 na forma xerogel, SD1 após calcinação a 1100°C e SD10 na forma xerogel fixando-se a emissão em 612, 612 e 610 nm.

Observa-se na Figura 34 que para a amostra SD10 xerogel a banda de transferência de carga perto de 250 nm não é observável, sendo somente as transições $f-f$ do Eu^{3+} . Este comportamento pode ser atribuído à maior concentração de európio na amostra SD10, a qual

favorece as transições relativas ao Eu^{3+} . Na amostra SD10 calcinada a 1100°C , devido à necessidade do uso do atenuador de 1%, o que impossibilita o posicionamento simultâneo de um filtro para cortar o harmônico em 306 nm devido à janela de emissão estar fixa em 612 nm, não foi possível monitorar a região abaixo de 340 nm.

5.6 Elaboração e caracterização eletroquímica do eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM)

5.6.1 Otimização do eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM)

Diversos eletrodos de pasta de carbono modificado (EPCM) foram preparados variando-se a constituição ou a estrutura do material modificador. Da mesma forma, diversos testes voltamétricos foram realizados variando-se a concentração de európio bem como a temperatura de preparo do material modificador empregado na pasta de carbono. Os resultados detalhados desses estudos estão apresentados separadamente nos tópicos a seguir.

5.6.1.1 Estudo do efeito da dopagem com Eu^{3+} no material modificador

Para estudar o comportamento do par redox $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ o primeiro passo foi preparar um EPCM utilizando como material modificador o precursor do silicato de bário dopado com 1% de európio, amostra SD1 seca a 100°C (xerogel) e submetê-lo a voltametria cíclica em um intervalo de varredura de potencial de -0,5 a + 0,5 V vs ECS a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. O voltamograma da Figura 35 ilustra o comportamento do par redox $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ com o potencial de pico anódico ($E_{\text{PA}} = +0,082\text{ V}$) e o potencial de pico catódico ($E_{\text{PC}} = -0,181\text{ V}$). A partir desse voltamograma já podemos dizer que o material como um todo apresenta um processo redox do tipo quase reversível. No entanto, ainda não é possível afirmar, sem variar condições de preparação do material modificante, se o processo redox observado na Figura 35 é devido à presença de európio no xerogel. Dois novos EPCM foram preparados, um deles utilizando agora o xerogel precursor do silicato de bário não dopado com európio, e outro utilizando como material modificador apenas o óxido de európio. As demais condições de preparação do eletrodo e parâmetros da análise foram mantidas. Na Figura 36 tem-se um comparativo dos voltamogramas dos EPCM contendo as amostras dopadas, não dopada e com a presença apenas do Eu_2O_3 .

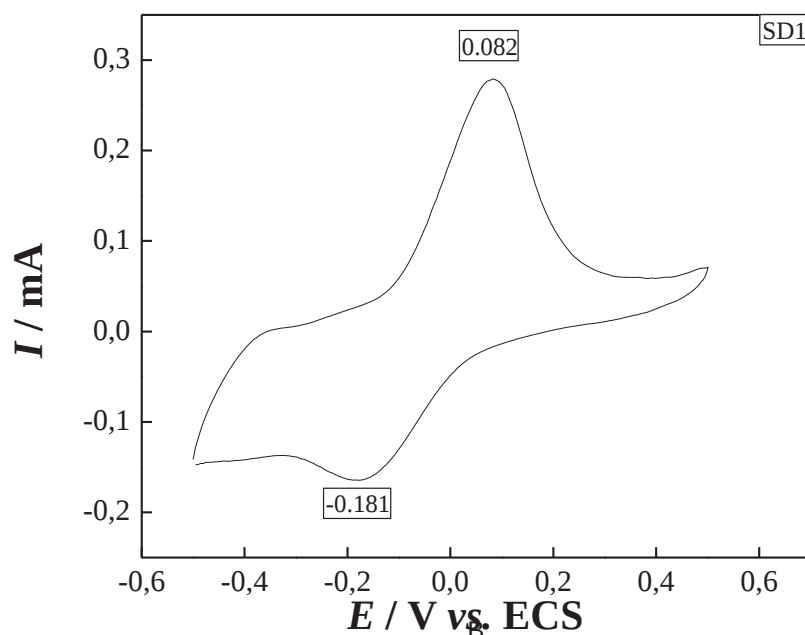


Figura 35. Voltamograma cíclico para EPCM modificado com xerogel precursor de silicato de bário dopado com 1% Eu^{3+} , seco a 100°C , em meio de KCl 0,5 mol / L, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$.

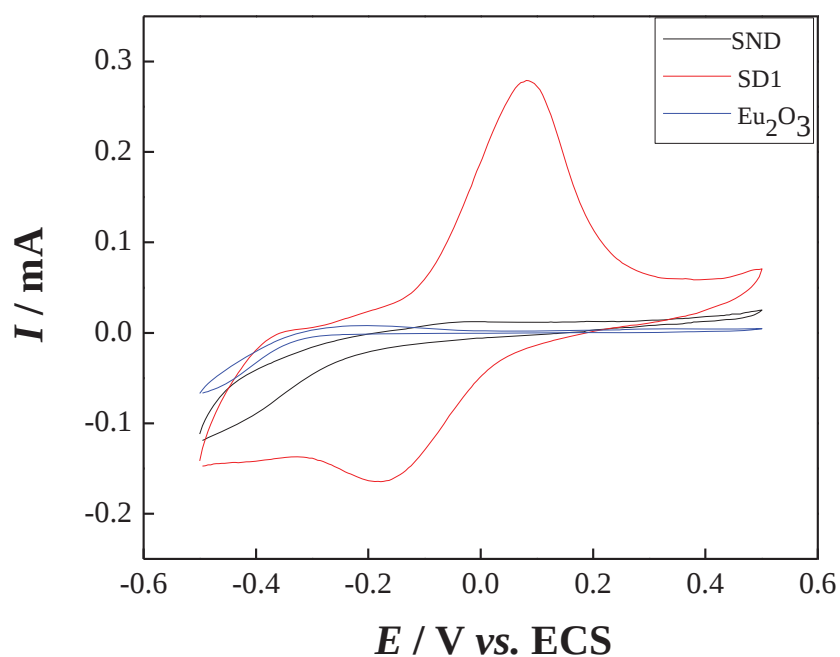


Figura 36. Influência da constituição do material modificador em um EPCM em meio de KCl 0,5 mol / L, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$.

A partir da análise do voltamograma da Figura 36 verifica-se que na ausência do európio no material modificador o processo de oxidação e redução deixa de ocorrer comprovando que o padrão mostrado na Figura 35 deve-se ao par redox $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$. No entanto é preciso ainda considerar a possibilidade de que a simples presença do Eu^{3+} em qualquer que fosse a matriz existente faça com que o processo redox ocorra. Para esclarecer

este ponto, como já descrito, um EPCM foi preparado sem o material precursor do silicato de bário dopado com Eu^{3+} , utilizando como material modificante apenas o Eu_2O_3 solubilizado em ácido acético glacial. Na Figura 36 observa-se que somente na presença do európio como material modificador também não há a ocorrência do processo redox detectado no voltamograma da Figura 35. Desta maneira fica evidente que para o eletrodo de pasta de carbono modificado com o xerogel precursor do $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ o processo redox se dá não apenas pela simples presença de európio na pasta e nem somente pela matriz utilizada, mas sim pela presença do európio na matriz xerogel, justificando a síntese via sol-gel desse material.

5.6.1.2 Estudo do efeito da variação da temperatura de tratamento do material modificador no processo redox do EPCM

Nesta fase do trabalho, diferentes EPCM foram preparados com o modificador obtido via síntese sol-gel dopado com 1% de Eu^{3+} . Desta forma, porções dessa mesma amostra de gel dopado a 1% foram aquecidas a temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C e 400°C e então utilizadas na preparação do EPCM, mantendo-se as condições e proporções de montagem do eletrodo já descritas no item 3.6. Assim, os quatro EPCM montados foram submetidos a análise de voltametria cíclica utilizando como eletrólito suporte solução de KCl 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50mV/s. Na Figura 37 tem-se uma comparação dos voltamogramas cíclicos destes EPCM com os materiais modificadores tratados a diferentes temperaturas.

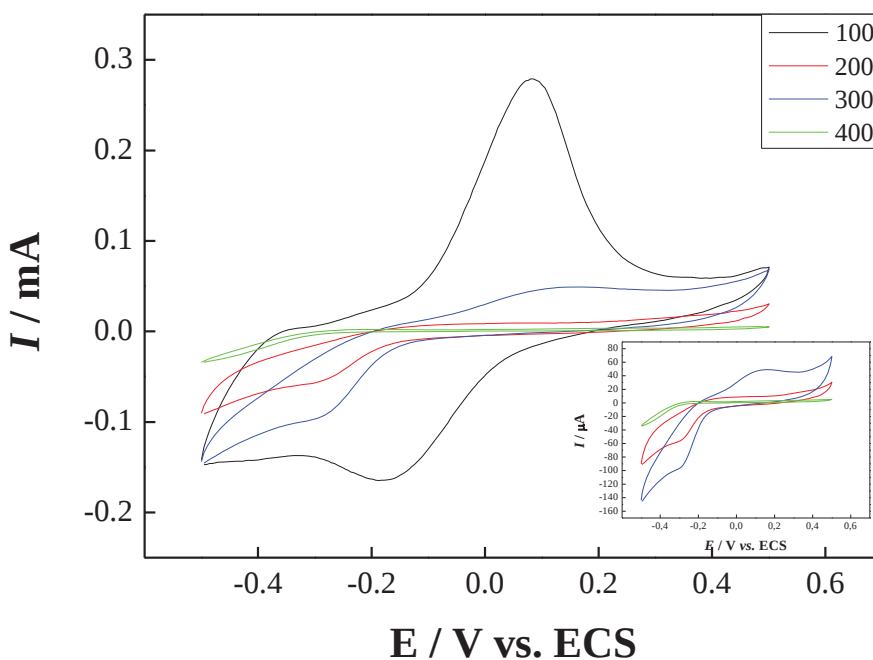


Figura 37. Influência da temperatura de preparação do material modificador, em meio de KCl 0,5 mol / L, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$.

O EPCM contendo o modificador aquecido a 100°C já foi analisado pelos dados da Figura 35, onde foi possível estabelecer que nestas condições comporta-se quase reversivelmente, com potenciais de pico anódico e catódico. Na Figura 37 tem-se agora uma comparação com o EPCM com modificadores aquecidos a diferentes temperaturas. No caso do gel aquecido a 200°C adicionando ao EPCM, seu voltamograma na Figura 37 indica que o processo redox não ocorre com este tipo de modificador. Já quando o modificador é aquecido a 300°C seu EPCM apresenta um potencial de pico anódico, $E_{\text{PA}} = 0,152 \text{ V}$, e também um potencial de pico catódico, E_{PC} a aproximadamente $-0,3 \text{ V}$, porém não tão bem definido quanto o E_{PA} . Este comportamento sugere que este EPCM responda à presença de O_2 dissolvido em solução, mas não se pode afirmar com absoluta certeza já que o estudo na ausência de O_2 não foi realizado. Quando o modificador utilizado é a amostra aquecida a 400°C o eletrodo não apresenta novamente nenhuma resposta eletroquímica no intervalo de varredura de potenciais aplicados.

É notório que com o aumento da temperatura de calcinação do material modificador o processo redox do par $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ deixa de ocorrer. Isto porque com o aumento da temperatura o material vai se tornando cada vez mais cristalino fazendo com que o európio fique cada vez mais incluso nos interstícios da estrutura cristalina do material e perca mobilidade iônica e consequentemente o processo de transferência eletrônica deixe de ocorrer.

A partir destas análises conclui-se então que o Eu^{3+} como dopante da estrutura cristalina do ortossilicato de bário não é capaz de sofrer um processo de oxidação e redução quando em temperaturas maiores de 100°C , sendo assim, a síntese proposta no início desse trabalho pode ser utilizada tanto para a obtenção de silicatos quanto na obtenção de xerogéis aplicáveis em eletrodos de pasta de carbono modificados.

5.6.1.3 Estudo do efeito da variação da concentração de Eu^{3+} no material modificador

Para o estudo da influência da variação na concentração de Eu^{3+} contido no modificador foram obtidos voltamogramas cíclicos para o EPCM com xerogel precursor de silicato de bário com Eu^{3+} nas concentrações de 1%, 5% e 10%, registrados em solução KCl a 0,5 mol/L a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. O resultado do material modificador utilizando a amostra SD1 seca a 100°C já foi mostrada na Figura 35. Na Figura 38 estão os voltamogramas dos EPCM com os modificadores SD1, SD5 e SD10, todos na fase xerogel.

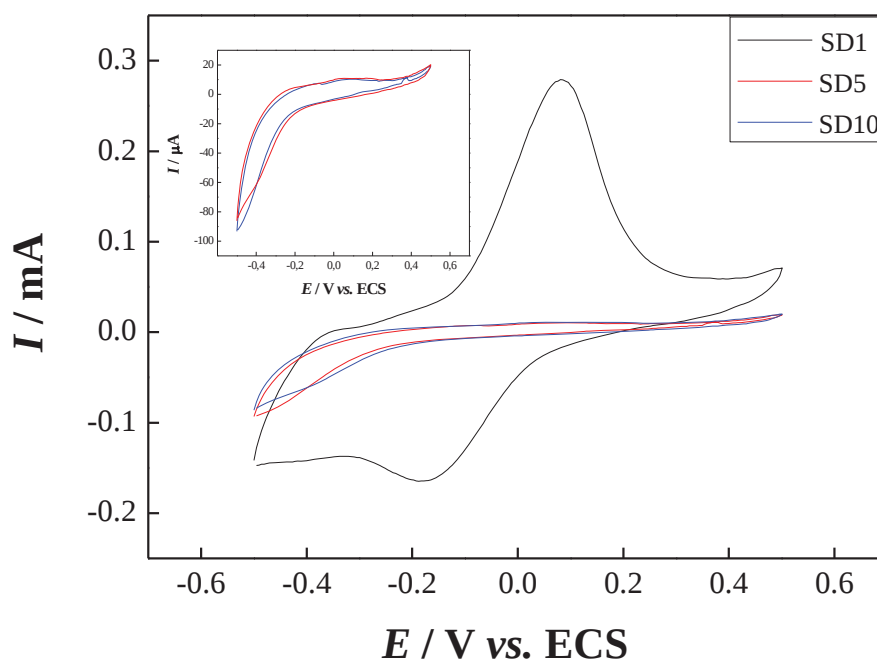


Figura 38. Influência da concentração de európio do material modificado seco a 100°C , em meio de KCl 0,5 mol / L, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$.

Analisando-se os voltamogramas da Figura 38, percebe-se que com o aumento de concentração de európio no preparo do material modificador o EPCM deixa de apresentar o perfil voltamétrico obtido quando se utiliza apenas 1% de európio(III) no material, ou seja, amostra SD1. Isto ocorre provavelmente devido a alta concentração de európio na superfície

do eletrodo ocasionando a supressão do processo eletroquímico e impedindo a mobilidade iônica através da superfície do material, dificultando o processo de transferência eletrônica.

Como a altas concentrações de Eu^{3+} na matriz do material modificador o processo eletroquímico deixou de ocorrer, resolveu-se testar o comportamento do EPCM com o material modificador contendo 0,5% de európio. Novamente o processo eletroquímico não ocorreu, como pode ser observado na Figura 39. Neste caso a concentração de európio de 0,5% na superfície do eletrodo é tão baixa, que não há íon em quantidades suficientes para que o processo de oxidação e redução ocorra quando o potencial elétrico é aplicado no eletrodo de trabalho.

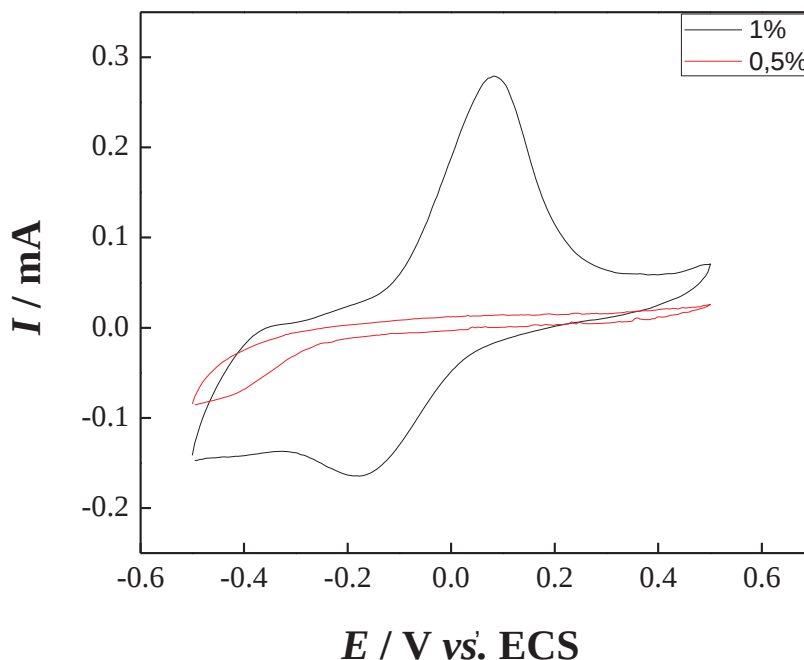


Figura 39. Comparação da resposta eletroquímica do EPCM com o xerogel dopado a 0,5% e a 1% de Eu^{3+} , em meio de KCl 0,5 mol / L, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$.

A partir então deste ponto do trabalho todos os testes realizados com o eletrodo de pasta de carbono modificado, terão como modificador o xerogel precursor do silicato de bário, dopado com 1% de Eu^{3+} seco a 100°C , amostra SD1.

5.7 Comportamento Eletroquímico do EPCM

O efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre o EPCM foi estudado em uma solução de KCl 0,5 mol/L em um intervalo de 5 a 300 mV/s e é mostrado na Figura 40. A partir dessa Figura foi possível estimar os valores de corrente de pico anódico (I_{PA}) e corrente

de pico catódico, (I_{PC}) para cada velocidade de varredura. A variação de I_{PA} e de I_{PC} de acordo com a raiz quadrada da velocidade de varredura está representada na Figura 41.

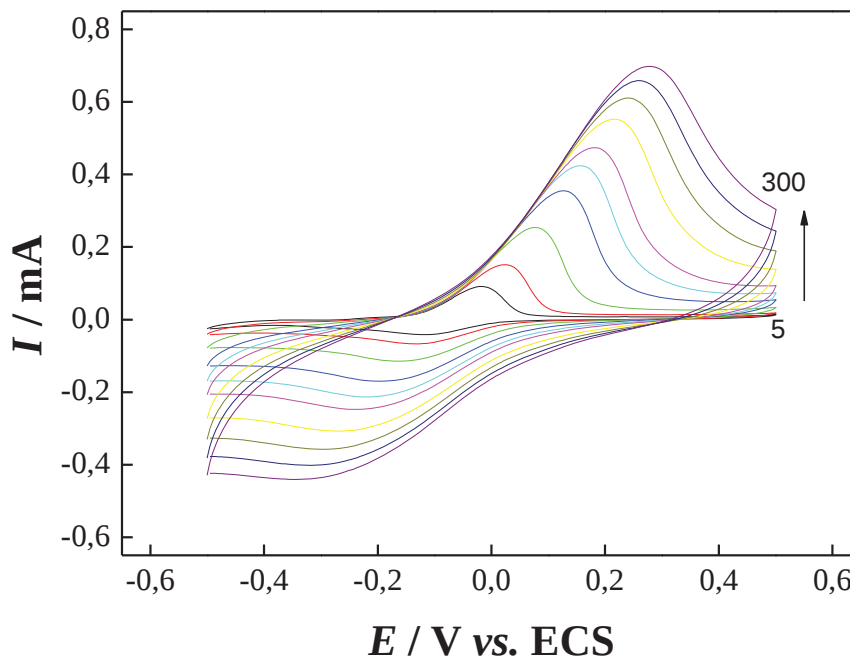


Figura 40. Influência da velocidade de varredura de potenciais no processo redox do EPCM com a amostra SD1 seca a 100 °C, em meio de KCl 0,5 mol / L.

Na Figura 41 observamos que a corrente de pico anódico e corrente de pico catódico variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, sugerindo que o processo é controlado por difusão. Este comportamento indica uma mobilidade dos contra-íons do eletrólito suporte, do seio da solução em direção a superfície do eletrodo, necessária para o transporte de carga e para manter a eletroneutralidade na superfície do eletrodo durante o processo redox⁷⁶. No entanto sem se conhecer perfeitamente a estrutura na qual o íon Eu^{3+} está inserido no material não é possível afirmar com certeza que o processo é difusional.

No voltamograma da Figura 41 percebemos também que com o aumento da velocidade de varredura, há um grande deslocamento do potencial de pico anódico para valores mais positivos. Esse tipo de comportamento sugere a existência de um processo irreversível, embora tanto os processos de oxidação quanto de redução aparecem nos voltamogramas. Esse deslocamento observado não foi estudado mais a fundo nesse trabalho, mas pode servir de tema para estudos futuros.

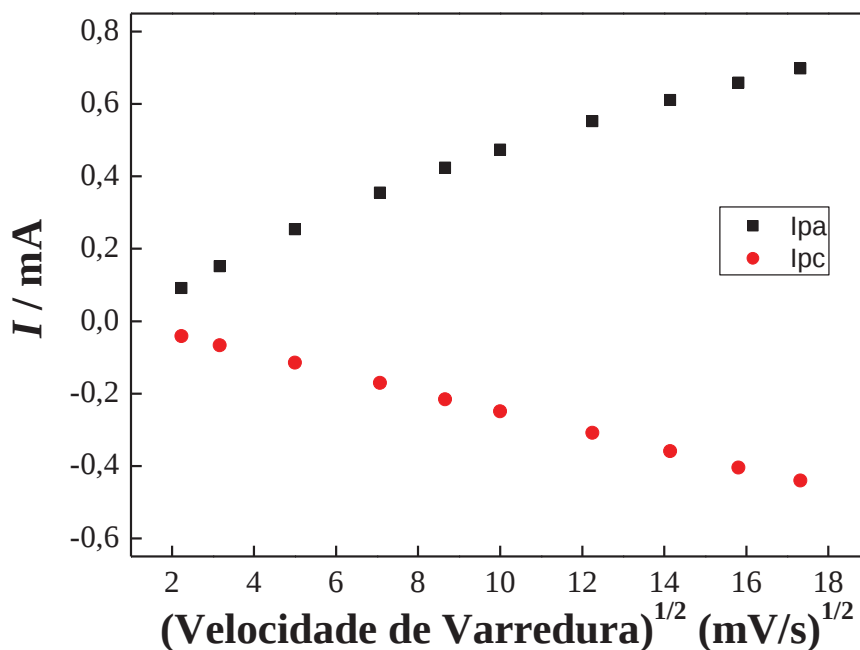


Figura 41. Influência da corrente de pico anódico (I_{pa}) e a corrente de pico catódico (I_{pc}) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

5.8 Estudo do efeito do contra íon no eletrólito suporte

O comportamento voltamétrico do EPCM com o xerogel dopado com európio a 1% também foi avaliado em função do eletrólito suporte. Em um primeiro estudo, todos os cátions alcalinos, exceto Fr^+ e alcalinos terrosos, exceto Be^{2+} e Ra^{2+} , foram testados em soluções aquosas de cloretos desses metais em uma mesma concentração de 0,1 mol/L e com renovação da superfície do eletrodo a cada troca de solução. Nas Figuras 42 e 43 têm-se os voltamogramas a uma velocidade de varredura de 50 mV/s para o EPCM com o xerogel da amostra SD1 em diferentes soluções de eletrólitos suportes.

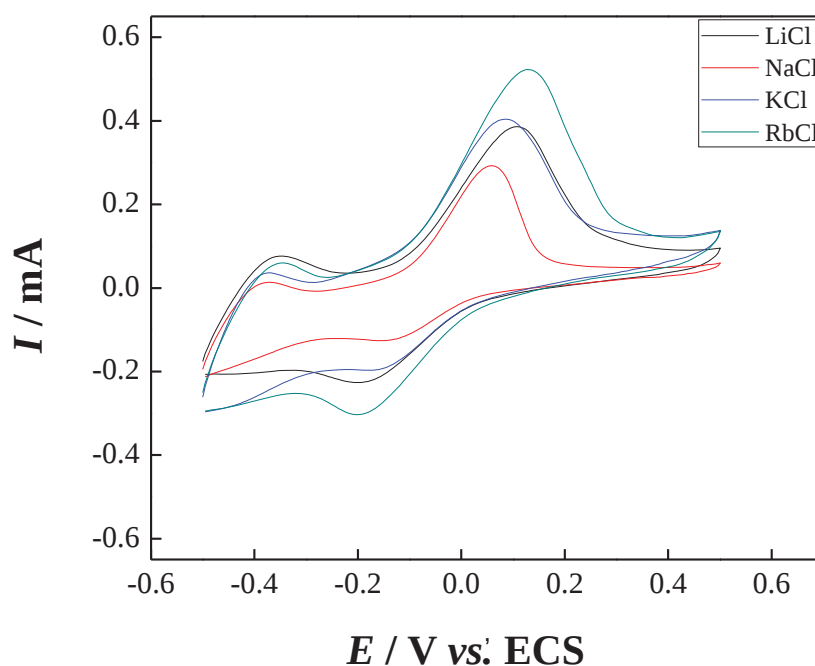


Figura 42. Influência do contra íon (cátions alcalinos) no eletrólito suporte para o EPCM com o xerogel da amostra SD1, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$.

Normalmente em trabalhos de eletrodos quimicamente modificados o material modificador possui uma estrutura muito bem definida e o estudo da variação do cátion na resposta voltamétrica do eletrodo mostra que cátions maiores bloqueiam o processo redox do material. Isto acontece porque esses cátions são normalmente maiores que os interstícios do material modificante impedindo o processo de troca iônica⁷⁷. No caso deste trabalho o material em sua forma xerogel não apresenta uma estrutura totalmente definida, e observou-se que independente do metal utilizado na solução de eletrólito suporte, o perfil voltamétrico do eletrodo modificado continua o mesmo, sempre com correntes de pico anódico e catódico bem definidas. Isto sugere que qualquer um desses metais tem a capacidade de difundir pelo material para que a eletroneutralidade da superfície seja mantida.

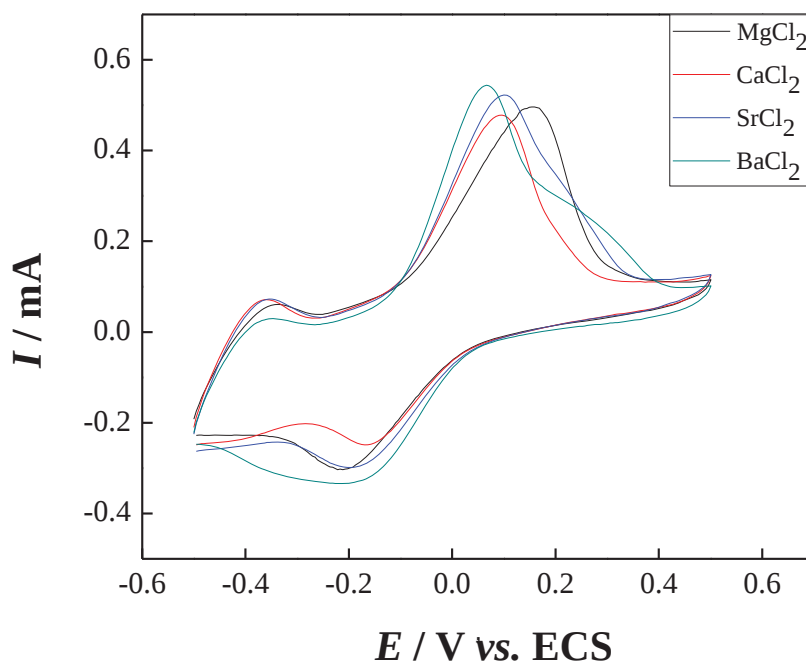


Figura 43. Influência do contra íon (cátions alcalinos terrosos) no eletrólito suporte para o EPCM com o xerogel da amostra SD1, $v = 50 \text{ mV / s}$.

A fim de se encontrar o melhor cátion a ser utilizado como contra íon, partir das Figuras 42 e 43, e de dados de raio iônico e entalpia de hidratação, encontrados em estudos de Marcus, 1988⁷⁸ e Smith, 1977⁷⁹ respectivamente, foi construído um gráfico, Figura 44a, comparando valores de potencial de pico anódico com valores da relação carga iônica/ raio iônico e na Figura 44b, comparando os valores de potencial de pico anódico com os valores de entalpia de hidratação de cada cátion. Os valores de raio iônico e entalpia de hidratação estão listados na Tabela 22. Valores mais baixos de E_{PA} favorecem a um bom funcionamento do eletrodo, pois diminuem o potencial necessário para que o processo redox ocorra. Valores também menores de entalpia de hidratação favorecem a ocorrência do processo redox, pois altos valores de entalpia de hidratação sugerem que os íons em questão estejam rodeados por um grande número de moléculas de água, dificultando assim sua mobilidade iônica na solução. Na Figura 44a observamos que o Na^+ possui o menor potencial de pico anódico comparado com a relação carga/raio. Na Figura 44b o mesmo padrão é observado para a relação entre o E_{PA} e a entalpia de hidratação. Na Figura 45 observa-se o mesmo comportamento discutido para o caso da Figura 44, mas agora para os cátions alcalinos terrosos, sendo que o Ba^{2+} apresenta o menor valor de E_{PA} .

Tabela 22. Valores de raio iônico e entalpia para cátions alcalinos e alcalinos terrosos. Retirado de Marcus, 1988⁷⁸ e Smith, 1977⁷⁹

Cátion	Carga/Raio (nm^{-1})	Entalpia (kJ/mol)
Li^+	13,5	518,55
Na^+	9,82	409,90
K^+	7,25	322,80
Rb^+	6,70	293,79
Cs^+	5,88	264,02
Mg^{2+}	27,78	1921
Ca^{2+}	20	1577
Sr^{2+}	16	1443
Ba^{2+}	14,706	1305

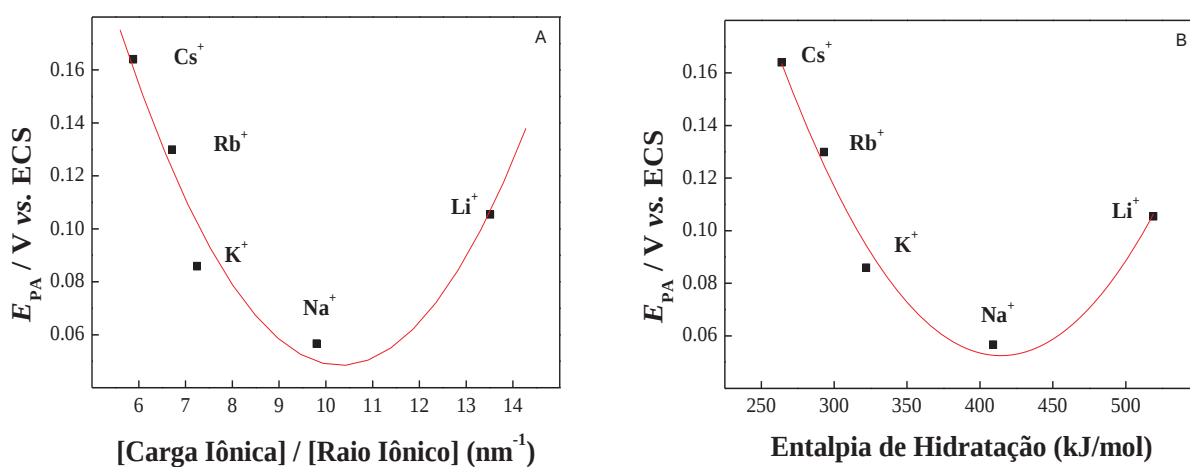


Figura 44. Dependência do potencial de pico anódico com (a) a relação carga iônica / raio iônico de metais alcalinos e (b) entalpia de hidratação

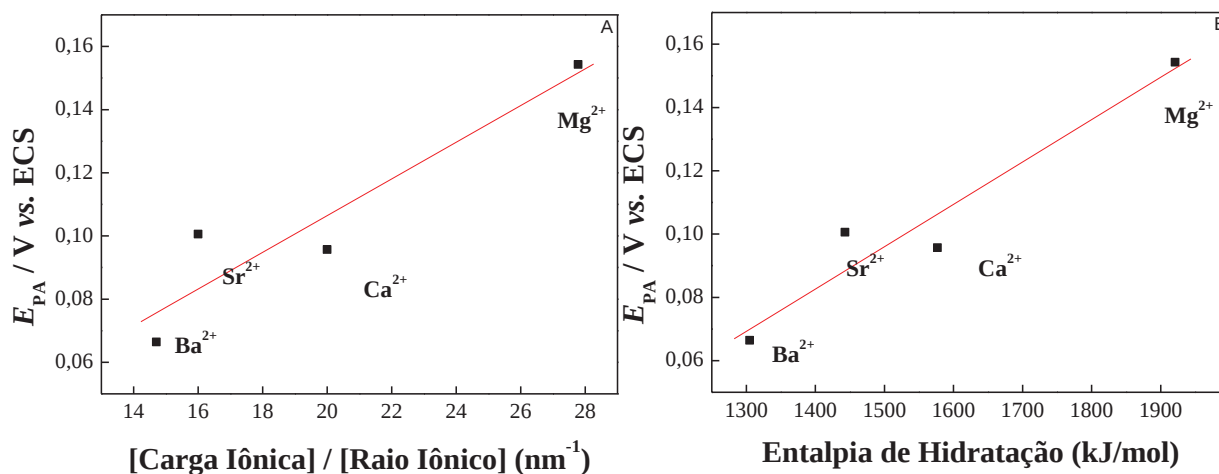


Figura 45. Dependência do potencial de pico anódico com (a) a relação carga iônica / raio iônico de metais alcalinos terrosos e (b) entalpia de hidratação

Apesar dos voltamogramas das Figuras 42 e 43 mostrarem que o tamanho do raio iônico não impede a ocorrência do processo redox neste material, ainda sim são preferíveis menores

valores de raios iônicos por facilitarem a transferência eletrônica do processo. Sendo assim, apesar de diversos trabalhos na literatura indicarem o K^+ como melhor contra-íon⁸⁰, nesse trabalho o Na^+ foi escolhido por deslocar para valores menores o potencial de pico anódico.

Um estudo do melhor ânion para ser utilizado como contra-íon também foi realizado. Para isso o comportamento do eletrodo foi verificado em soluções de diferentes ânions mantendo sempre constante o cátion e a concentração das soluções, ou seja, Na^+ e 0,1 mol/L respectivamente. Em todos os testes houve a renovação da superfície do eletrodo quando a solução era trocada. Os resultados são mostrados nas Figuras 46a e 46b.

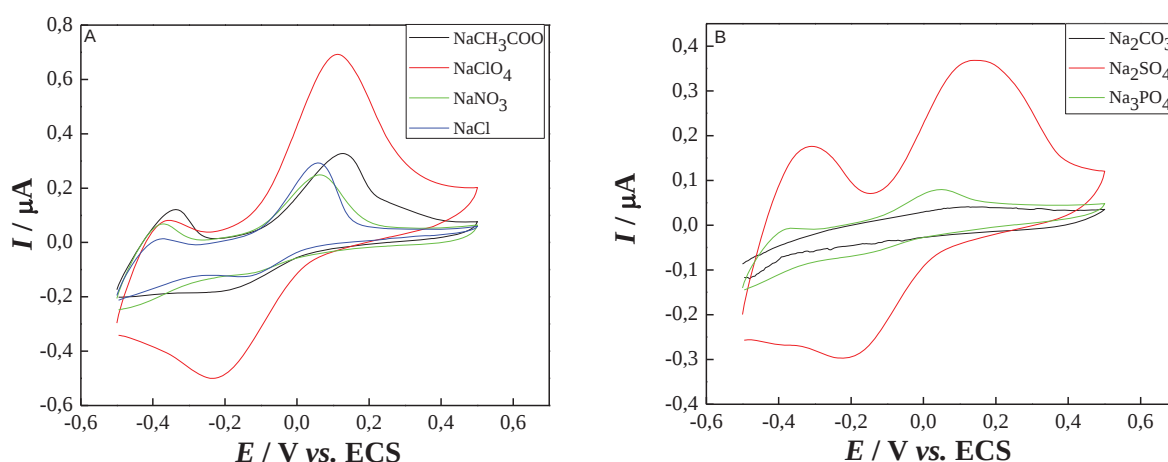


Figura 46. Influência do contra íon do eletrólito suporte a) ânions de carga +1 e b) ânions de carga +2 e +3, $v = 50 \text{ mV} / \text{s}$.

Já é possível observar na Figura 46a que quando se utiliza a solução de $NaCl$ como eletrólito suporte, um menor valor de E_{PA} é obtido em relação aos demais ânions. Na Figura 46b vemos que para os ânions carbonato $(CO_3)^{2-}$ e fosfato $(PO_4)^{3-}$ o processo redox é suprimido, não sendo mais observados picos anódicos e catódicos. Uma das possíveis causas para não ocorrência de picos anódicos e catódicos para quando utilizado os íons carbonato e fosfato é de que esses estão na sua forma hidrolisada, e em menores concentrações que os demais.

Novamente para a escolha do melhor eletrólito suporte foram utilizados dados da literatura e feito um comparativo entre os potenciais de pico anódico e relação carga / raio, mostrado na Figura 47a e um comparativo entre o potencial de pico anódico e entalpia de hidratação, mostrado na Figura 47b. Na Tabela 23 se encontram os valores de raio iônico e entalpia para os ânions estudados. Valores de raio iônico para o ânion carbonato e de entalpia de hidratação para o ânion fosfato não foram encontrados na literatura e por isso não estão

sendo representados. Para o ânion acetato não foram encontrados valores de nenhum dos parâmetros estudados e por isso este é omitido em ambas as Figuras.

Tabela 23. Valores de raio iônico e entalpia para ânions de carga 1-, 2- e 3-. Retirado de Marcus, 1988⁷⁸ e Smith, 1977⁷⁹

Ânion	Carga/Raio (nm ⁻¹)	Entalpia (kJ / mol)
ClO ₄ ⁻	4,167	250
Cl ⁻	5,525	390
NO ₃ ⁻	5,587	320
PO ₄ ³⁻	8,404	-
SO ₄ ²⁻	8,695	1080
CO ₃ ²⁻	-	1300

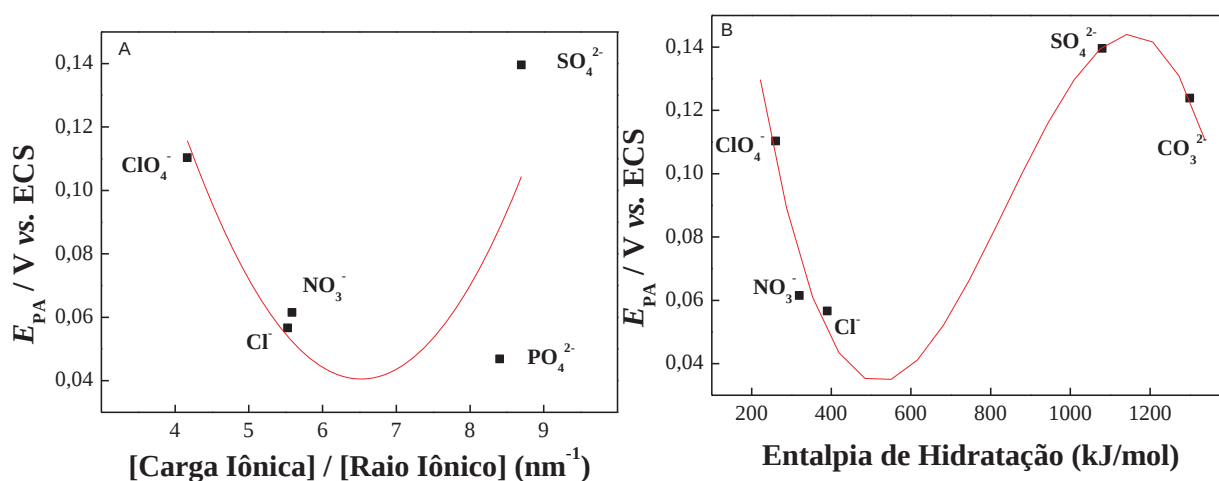


Figura 47. Dependência do potencial de pico anódico com (a) a relação carga iônica / raio iônico (b) entalpia de hidratação

Nas Figuras 47a e 47b, observamos que o ânion cloreto além de possuir um baixo potencial de pico anódico também possui baixos valores de entalpia de hidratação e, sendo ele, portanto, o escolhido para ser utilizado como contra-íon. Sendo assim, todos os testes posteriores de eletrodo foram realizados tendo como eletrólito suporte uma solução de NaCl 0,1 mol/L.

5.9 Estudo do efeito da variação do pH

Tendo sido definida uma solução de NaCl 0,1mol/L como eletrólito suporte para a sequência deste trabalho, o estudo de outro importante parâmetro realizado foi a variação do pH do eletrólito suporte. Análises de voltametria cíclica foram realizadas variando-se o pH de uma solução de NaCl 0,1mol/l de 2 a 12. Para a variação do pH no meio foram utilizadas

soluções de ácido clorídrico e de hidróxido de sódio concentradas e o pH da solução ajustado com o auxílio de um pHmetro e medidor de íons Metrohm modelo 781. O estudo foi realizado sem a presença de qualquer analito e os resultados são mostrados nas Figuras 48a e 48b.

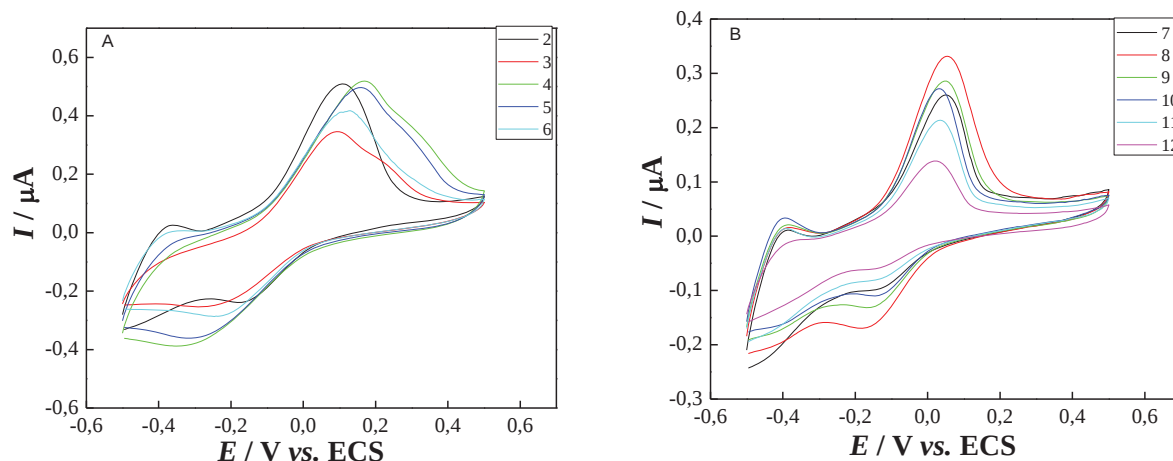


Figura 48. Resposta voltamétrica do EPCM em uma solução de NaCl 0,1mol/L como eletrólito suporte variando o pH (a) de 2 a 6 (b) 7 a 12, $v = 50$ mV / s.

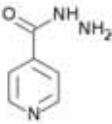
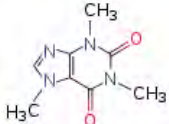
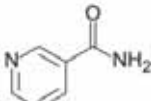
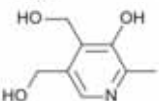
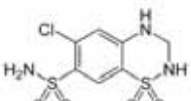
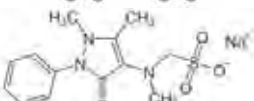
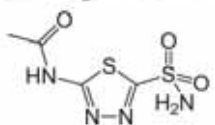
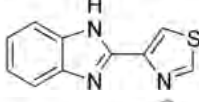
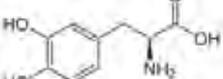
Nas Figuras 48a e 48b, observa-se que para a maioria dos pHs estudados o perfil dos voltamogramas obtidos não é alterado de maneira significativa, a não ser por pequenos deslocamentos dos potenciais de picos anódicos e catódicos. A partir da Figura 48 obteve-se dados de E_{PA} , E_{PC} , I_{PA} e I_{PC} que foram relacionados em função do pH. Em nenhum caso foi possível encontrar uma relação da influência do pH no material e qual seria o melhor pH a ser utilizado. Um estudo mais completo da influência da variação do pH deveria ser feito na presença de um analito específico para assim observar como o pH atua no processo redox deste analito, o que não foi realizado neste trabalho. Sendo assim optou-se para a utilização de testes de analitos o pH igual a 6 que é o pH da própria solução de NaCl.

Para facilitar os estudos os quais serão a seguir detalhados sobre aplicabilidade do eletrodo elaborado, o xerogel do material modificador dopado com 1% de Eu^{3+} será referido como BaSi: Eu^{3+} .

5.10 Testes de Aplicabilidade do EPCM com o xerogel BaSi: Eu^{3+}

Após serem estabelecidas as melhores condições de trabalho para o EPCM com BaSi: Eu^{3+} utilizando a voltametria cíclica em solução de NaCl a 0,1 mol/ L, pH = 6 a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s, foram realizadas medidas voltamétricas no intervalo de -0,5 a 0,5 V (vs. ECS), em soluções contendo $1,996 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de diferentes analitos. A Tabela 24 contém todos os analitos escolhidos para os testes voltamétricos.

Tabela 24. Analitos testados para aplicabilidade do EPCM com BaSi:Eu

Analito	Estrutura Molecular	Resposta Eletroquímica	Tipo de Resposta
Isoniazida		Sim	Incremento
Cafeína		Sim	Incremento
Nicotinamida		Não	-
Piridoxina		Sim	Incremento
Hidroclorotiazida		Não	-
Dipirona		Não	-
Acetazolamida		Não Solubilizou em NaCl	-
Tiocarbendazol		Não Solubilizou em NaCl	-
L-Dopa		Sim	Incremento

O EPCM com BaSi:Eu³⁺, em pH = 6 e solução 0,1mol/L de NaCl como eletrólito suporte foi testado em diversos analitos. Para aqueles que obtiveram um incremento de corrente foram construídas curvas analíticas para verificar a existência de linearidade entre o incremento de corrente e a concentração do analito. Os resultados estão representados a seguir.

5.10.1 Comportamento eletroquímico do EPCM com xerogel BaSi:Eu³⁺ em presença de Isoniazida

Após verificar o comportamento redox do EPCM, o mesmo eletrodo foi submetido a uma voltametria cíclica em eletrólito suporte contendo isoniazida. A Figura 49 apresenta os

voltamogramas obtidos para o EPCM em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ na ausência e na presença de isoniazida.

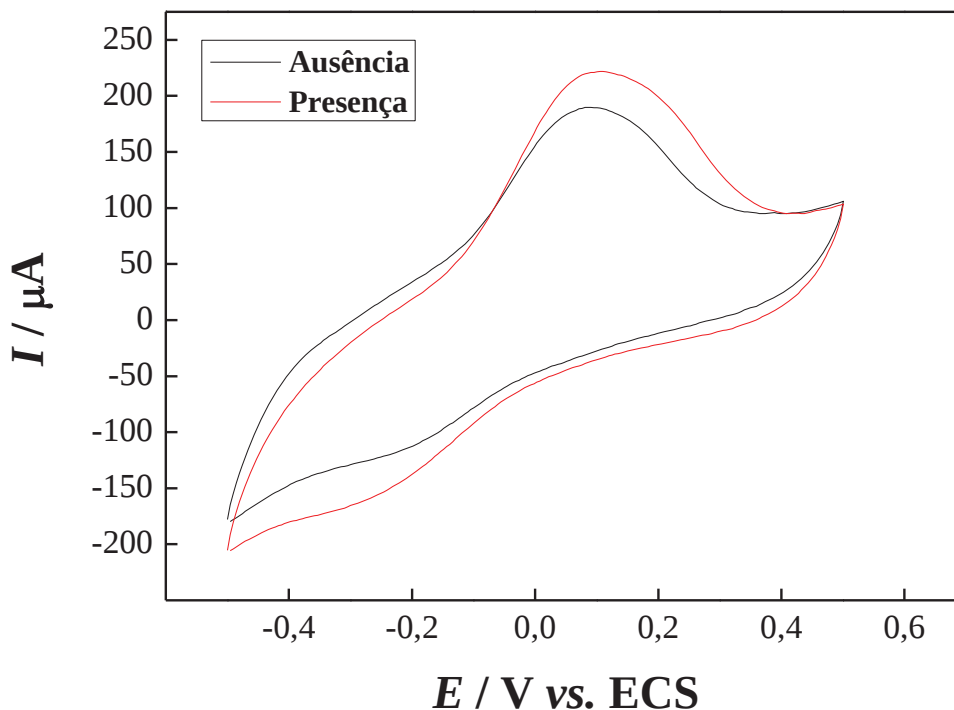


Figura 49. Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de isoniazida empregando o EPCM com 2Ba1Si: Eu³⁺ em uma solução de NaCl a 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6) na ausência e na presença de 1,996 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, v = 50 mV s⁻¹

Na Figura 49, observa-se que existe um incremento na magnitude da corrente de pico anódica ($\Delta I \approx 30 \mu A$), na presença de isoniazida em solução, o que sugere uma influência no processo de oxidação de isoniazida pelo cátion metálico (Eu³⁺) presente no xerogel. A proposta de funcionamento do eletrodo é que existe uma reação entre o eletrodo e o analito semelhante a um mecanismo eletroquímico-químico (EC') que pode ser descrito em duas etapas, uma eletroquímica e outra química. Inicialmente, ocorre um processo de oxidação eletroquímica do Eu²⁺ produzindo Eu³⁺ na superfície do eletrodo, seguido pela transferência de elétrons da isoniazida para o complexo e a regeneração do Eu²⁺, e então o Eu²⁺ pode ser reoxidado, gerando o incremento de corrente de potencial de pico anódica, que aparece no voltamograma da Figura 49. A Figura 50 mostra o mecanismo proposto do tipo EC'. A presença de Eu²⁺ na superfície do eletrodo no início do processo deve-se ao fato da varredura começar em potenciais suficientemente negativos para reduzir todo Eu³⁺ a Eu²⁺.

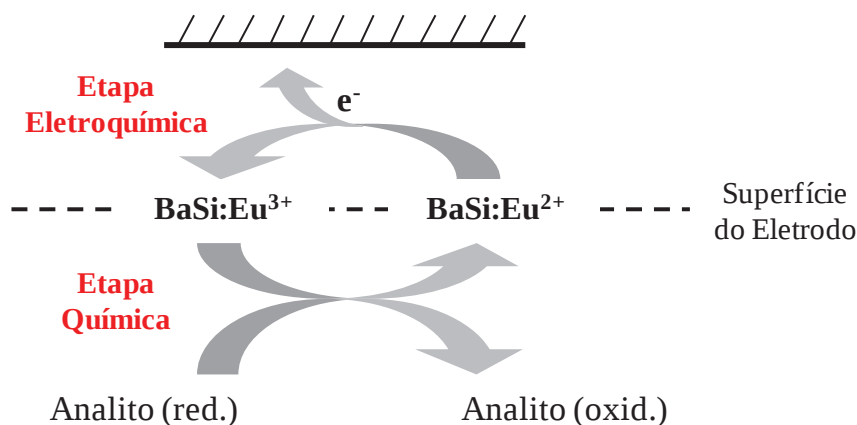


Figura 50. Proposição do mecanismo geral de oxidação da isoniazida na presença do EPCM com o xerogel BaSi: Eu³⁺ na presença de solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 6,0¹⁸

O esquema mostrado na Figura 50 descreve um mecanismo geral de transferência de elétrons do analito para a superfície do eletrodo contendo o material modificador. É importante ressaltar que nenhum estudo mais específico como variação do pH e do eletrólito suporte na presença do analito, foi realizado, não sendo possível uma proposição completa de um mecanismo de reação, contendo estruturas dos analitos e espécies redutoras e oxidantes. Sendo assim, esse mecanismo geral foi proposto baseado em estudos da literatura^{18,4}, e também será utilizado para outros analitos.

Algo importante a ser discutido nesse ponto é que em mecanismos de reação típicos do tipo EC', como o da Figura 50, ocorre um incremento de corrente de pico anódica, como o observado no voltamograma da Figura 49. No entanto, como toda espécie é reoxidada a Eu³⁺, o processo de redução deveria deixar de ocorrer e a corrente de pico catódica deveria deixar de existir na presença do analito. Entretanto esse pico é observado no voltamograma da Figura 49. Uma possível explicação para o aparecimento do pico catódico é que apesar de ser utilizado um aglutinante hidrofóbico para a elaboração da pasta, ainda sim, a solução do eletrólito suporte é capaz de atingir camadas mais internas do eletrodo, entrando em contato não só com o Eu²⁺ da superfície do eletrodo, mas também com o Eu²⁺ de camadas mais internas, ocasionando a oxidação de Eu²⁺ a Eu³⁺ também nessas camadas. No entanto, nesse caso, a regeneração do Eu³⁺ a Eu²⁺ causada pelo analito em uma etapa química do processo não ocorre, pois o analito não é capaz de atingir camadas mais internas da pasta de carbono e então o processo de reoxidação também não ocorre nessas camadas, fazendo com que o processo de redução seja observável.

5.10.1.1 Curva analítica em relação ao analito isoniazida.

A curva analítica para isoniazida, mostrada no detalhe da Figura 51, foi linear no intervalo de concentração de isoniazida entre $3,98 \times 10^{-6}$ e $2,16 \times 10^{-5}$ ($\Delta I (\mu A) = 3,67 \times 10^{-5} + 1,954 [\text{Isoniazida}] (\mu\text{mol L}^{-1})$, $r = 0,99637$ $N = 10$) com um limite de detecção de $2,912 \times 10^{-7}$ ($3 \times \text{Sinal do branco/inclinação da reta}$).

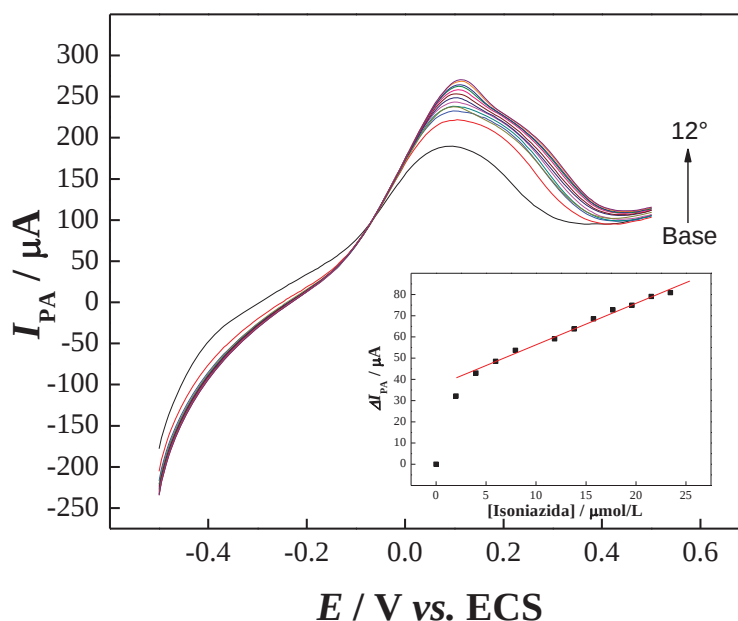


Figura 51. Voltamogramas lineares obtidos para o EPCM com BaSi: Eu^{3+} na presença de diferentes concentrações de isoniazida em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV s^{-1} . Em detalhe está ilustrada a curva analítica obtida pelas correntes de pico anódico em função da concentração de isoniazida

A corrente de pico anódica obtida em $+0,108 \text{ V}$ é proporcional a concentração de isoniazida em solução. É importante citar que os estudos realizados são preliminares e não temos, portanto, todas as condições otimizadas para melhor funcionamento do eletrodo, sendo que os valores de limite de detecção e intervalo de linearidade da curva podem ser melhorados em outras condições. Para a isoniazida foram feitas também adições por voltametria de pulso diferencial que se mostraram condizentes com as adições feitas por voltametria linear, já que em ambos os casos houve incremento de corrente de pico anódica proporcional a concentração do analito em estudo.

5.10.2. Comportamento eletroquímico do EPCM com Xerogel Ba1Si:Eu³⁺ em presença de Cafeína

Após verificar o comportamento redox do EPCM, o mesmo eletrodo foi submetido a uma voltametria cíclica em eletrólito suporte contendo cafeína. A Figura 52 apresenta os voltamogramas obtidos para o EPCM em solução de NaCl 0,1 mol/L na ausência e na presença de cafeína para diversas adições do analito, enquanto a Figura 53 apresenta adições consecutivas feitas pro voltametria de pulso diferencial, juntamente com a curva analítica obtida.

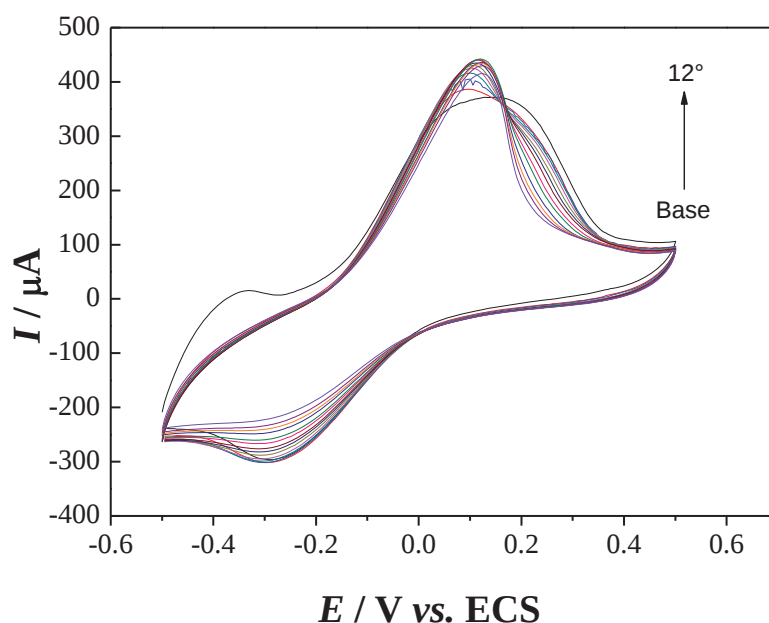


Figura 52. Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de cafeína empregando o EPCM com o material BaSi: Eu³⁺ em uma solução de NaCl a 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6) na ausência e na presença de diferentes concentrações de cafeína, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

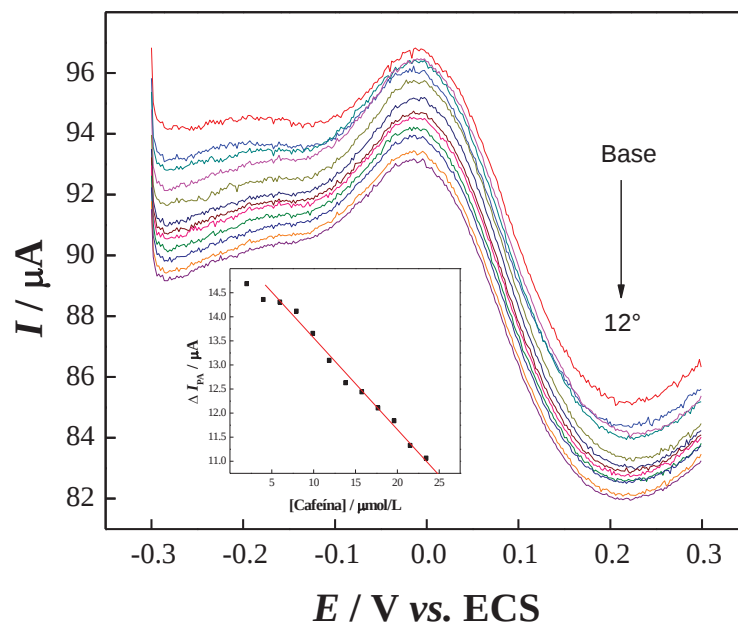


Figura 53. Voltamogramas de pulso diferencial para o EPCM com BaSi: Eu^{3+} na presença de diferentes concentrações de cafeína em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de potenciais de 20 mV s^{-1} . Em detalhe está ilustrada a curva analítica obtida pelas correntes de pico anódico em função da concentração de cafeína.

Apesar da Figura 52 mostrar que com a voltametria cíclica, com o aumento da concentração de cafeína há um incremento de corrente, na Figura 53, quando foi trocada de técnica e a resposta de corrente foi medida por voltametria de pulso diferencial, percebe-se que há uma diminuição do valor de corrente de pico anódica. Essa diminuição no valor da corrente é proporcional a adição da cafeína, como mostra a curva analítica no detalhe da Figura 53. Embora haja essa proporcionalidade entre concentração de analito e diminuição do valor da corrente de pico anódico, não podemos tirar conclusões sobre limites de detecção e intervalo de confiança da curva, pois comparando os resultados obtidos entre as técnicas de voltametria cíclica e pulso diferencial, estes são controversos e, não são condizentes com qualquer mecanismo descrito na literatura. O incremento de corrente observado na Figura 52 pode ser resultado de uma simples adsorção da cafeína na superfície do eletrodo e não necessariamente uma reação química entre o material da superfície do eletrodo e a molécula de cafeína.

5.10.3 Comportamento eletroquímico do EPCM com Xerogel BaSi:Eu³⁺ em presença de Piridoxina

Após verificar o comportamento redox do EPCM, o mesmo eletrodo foi submetido a uma voltametria cíclica em eletrólito suporte contendo piridoxina. A Figura 54 apresenta os voltamogramas obtidos para o EPCM em solução de NaCl 0,1 mol/L na ausência e na presença de piridoxina. A Figura 55 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial juntamente com a curva analítica obtida

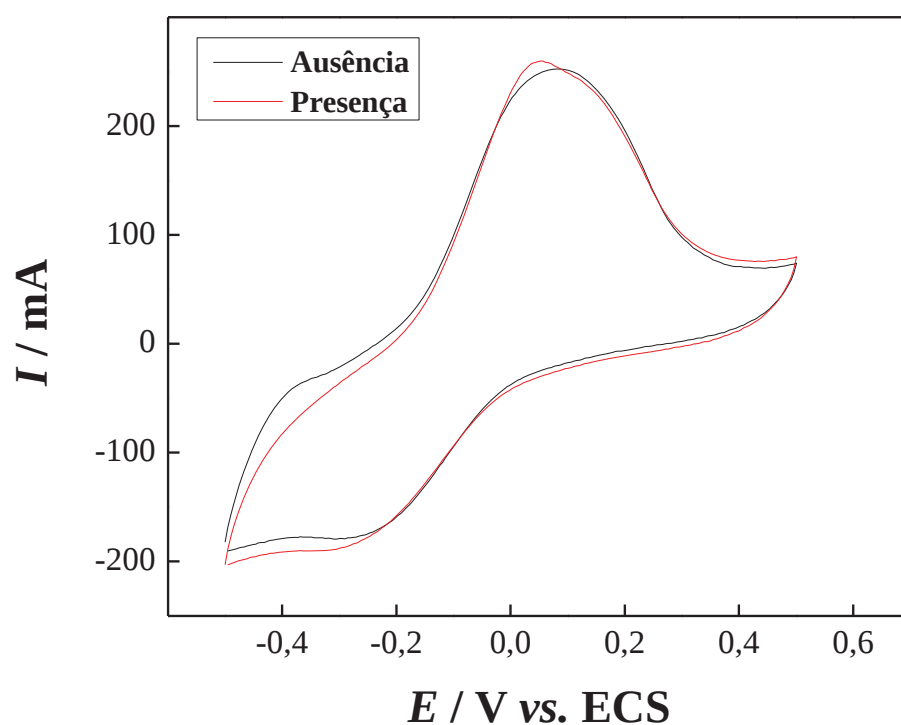


Figura 54. Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de piridoxina empregando o EPCM com BaSi: Eu³⁺ em uma solução de NaCl a 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6) na ausência e na presença de 1,996 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

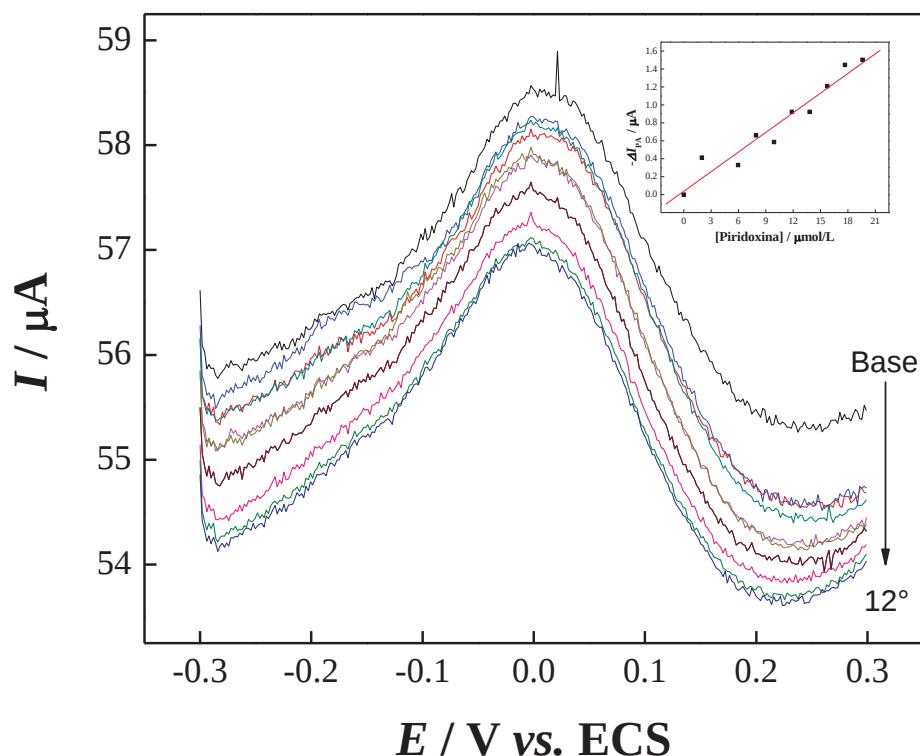


Figura 55. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPCM com BaSi: Eu³⁺ na presença de diferentes concentrações de piridoxina em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV s⁻¹. Em detalhe está ilustrada a curva analítica obtida pelas correntes de pico anódico em função da concentração de piridoxina

Novamente, assim como aconteceu para a cafeína, as Figuras 54 e 55 mostram que não existe uma concordância entre os dados obtidos por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, embora novamente, na a curva analítica pode-se observar que, a diminuição de corrente de pico anódica, continua sendo proporcional ao acréscimo do analito. Então pressupomos que também para a piridoxina um processo de adsorção desse analito está ocorrendo na superfície do eletrodo, descartando o material para a detecção desse analito.

5.10.4 Comportamento eletroquímico do EPCM com Xerogel BaSi:Eu³⁺ em presença de L-Dopa

Após verificar o comportamento redox do EPCM, o mesmo eletrodo foi submetido a uma voltametria cíclica em eletrólito suporte contendo L-dopa. A Figura 56 apresenta os voltamogramas obtidos para o EPCM em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ na ausência e na presença de L-dopamina.

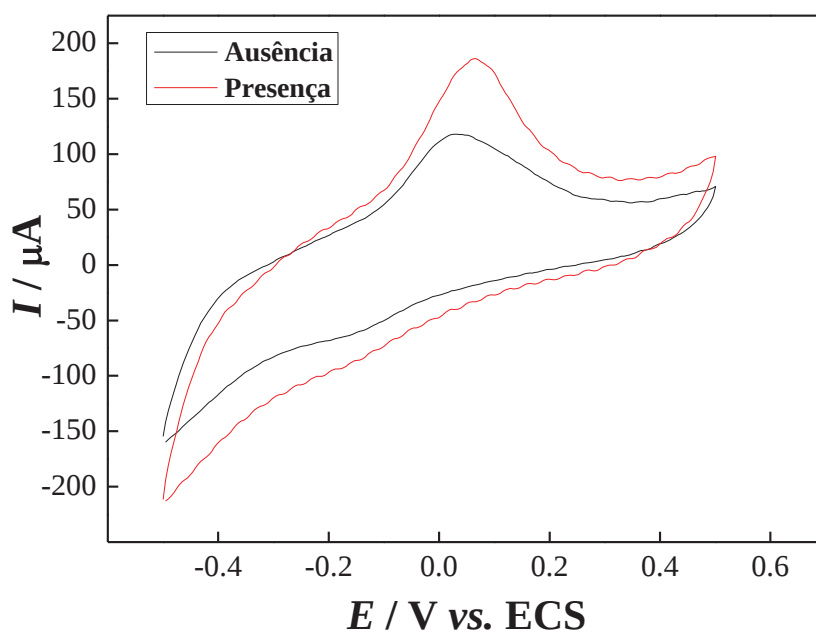


Figura 56. Voltamogramas cíclicos para a eletrooxidação de L-dopa empregando o EPCM com BaSi:Eu em uma solução de NaCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6$) na ausência e na presença de $1,996 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Na Figura 56, observa-se que existe um incremento na magnitude da corrente de pico anódica, na presença de L-dopa em solução, o que sugere uma influência no processo de oxidação da L-dopamina pelo cátion metálico (Eu^{3+}) presente no xerogel. Pode-se observar na Figura 56 que houve um incremento de corrente de pico anódica considerável. A proposta de funcionamento do eletrodo é o mesmo já descrito anteriormente para os outros analitos.

5.10.4.1 Curva analítica em relação ao analito L-Dopa

A curva analítica da L-Dopa, mostrada no detalhe da Figura 57, foi linear no intervalo de concentração de L-dopa entre $2,18 \times 10^{-6}$ e $7,06 \times 10^{-6}$ ($\Delta I (\mu\text{A}) = 3,67 \times 10^{-5} + 1,954 [\text{L-dopa}] (\mu\text{mol L}^{-1})$, $r = 0,99637$ $N = 10$) com um limite de detecção de $2,912 \times 10^{-7}$ ($3 \times \text{Sinal do branco/inclinação da reta}$).

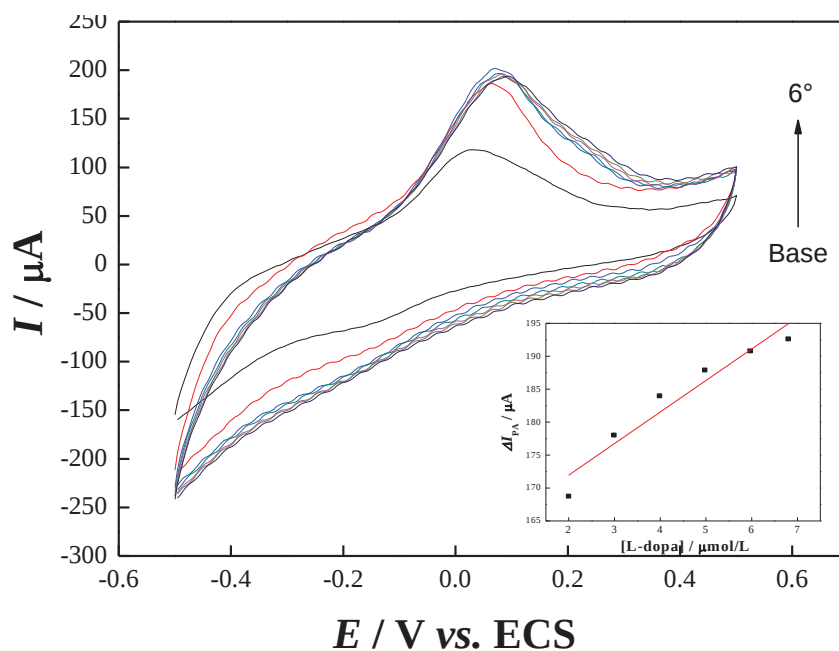


Figura 57. Voltamogramas de voltametria cíclica obtidos para o EPCM com BaSi: Eu^{3+} na presença de diferentes concentrações de L-Dopa em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV s^{-1} . Em detalhe está ilustrada a curva analítica obtida pelas correntes de pico anódico em função da concentração de L-Dopa.

Assim como para o estudo da isoniazida, para a L-Dopa também foram feitas medições por voltametria de pulso diferencial e os resultados se mostraram condizentes com as adições por voltametria cíclica, havendo um incremento no valor do pico de corrente anódica proporcional a concentração do analito. Observa-se que na Figura 57 há um salto de incremento de corrente muito grande logo na primeira adição do analito e logo ocorre uma saturação do sistema. Possivelmente o EPCM na presença da L-Dopa passa por um processo de saturação em pequenas concentrações, sendo que, para o funcionamento do eletrodo para este analito devem-se utilizar menores concentrações para melhores resultados.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A rota sol gel desenvolvida no trabalho mostrou resultados satisfatórios, tanto para obtenção de silicatos, quando calcinados a 1100°C, quanto para aplicação do xerogel do material para construção de eletrodos de pasta de carbono modificado. Essa rota preenche uma lacuna na literatura, já que poucos trabalhos apresentam uma rota de síntese sol gel para obtenção do silicato de bário.

As análises de difração de raios X mostraram que, a partir do material calcinado, duas fases podem ser obtidas, sendo elas o carbonato de bário, a aproximadamente 450°C e o silicato de bário, a 1100°C. Os resultados de difração de raios X também indicaram que a porcentagem de até 10% de európio na matriz não influencia a formação da fase silicato, já que os difratogramas das amostras não dopadas e dopadas com diferentes concentrações de európio(III) não apresentaram diferenças significativas. Vale a pena ressaltar que esses resultados garantem que o método sol-gel de preparação dos silicatos dopados é extremamente eficiente no que se refere à homogeneidade tanto estrutural quanto de distribuição do íon dopante na rede cristalina.

A formação do silicato de bário a 1100°C se dá praticamente sem a presença de vestígios de carbonato de bário formado na fase anterior, como foi possível observar a partir das análises dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho. Esse é um diferencial para a síntese já que diversos trabalhos na literatura relatam quantidades significativas de carbonato remanescente na fase silicato. O material em sua fase xerogel possui uma diversidade de compostos co-exsistentes em uma única fase, não se podendo precisar ou propor uma estrutura específica para essa fase.

O material sintetizado possui propriedades luminescentes devido à dopagem, tanto na fase xerogel quanto na fase cristalina de silicato. O método de síntese, dentro das porcentagens de európio(III) estudadas, de 0,5 a 10%, proporciona a manutenção de suas propriedades luminescentes, não havendo supressão da luminescência na maior concentração testada, ou seja, 10% em mol.

A utilização do material sintetizado para preparação de eletrodos quimicamente modificados se mostrou extremamente satisfatória quando o xerogel dopado a 1%, foi utilizado como modificador obtendo-se uma resposta eletroquímica bem definida e reproduzível. O material modificador foi considerado ineficiente quando utilizado na sua forma cristalina, carbonato ou silicato, e quando utilizado com altas concentrações de Eu^{3+} , sendo o xerogel dopado a 1% o material mais promissor para aplicação em EPCM.

O EPCM com o xerogel dopado a 1% apresentou sensibilidade a analitos como a isoniazida e L-Dopa, sendo que pode vir a ser utilizado como sensor eletroquímico de tais substâncias. Além disso, o EPCM desenvolvido apresentou uma boa resposta eletroquímica em uma ampla faixa de pH, o que possibilita o estudo de diversos analitos.

A rota de síntese proposta é simples e versátil. Simples, pois as condições de reação e aparelhagem utilizadas não são complexas. Versátil, pois a partir dela pode-se obter o material xerogel com grande aplicabilidade na construção de eletrodos de pasta de carbono modificado, além da possível obtenção de silicato de bário, quando calcinado a 1100°C.

7. PERSPECTIVAS

Algumas possibilidades de estudos futuros surgiram durante a elaboração deste trabalho, todas elas com o intuito de melhorar o entendimento das propriedades do material sintetizado.

No que tange às propriedades luminescentes do luminóforo desenvolvido na rota sol-gel, pode-se variar a concentração da dopagem em intervalos mais curtos para se ter uma melhor idéia de como a concentração afeta o sistema em relação à emissão do luminóforo.

Outro ponto interessante a ser estudado se dá na morfologia do material, com análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), podendo-se variar algumas condições na rota de síntese como estequiometria da água, catalisador e temperatura para observar se esses parâmetros influenciam na morfologia do gel obtido ou, até mesmo, nas fases obtidas no material, principalmente em sua forma xerogel.

Em relação à aplicação eletroquímica do material, diversos estudos podem ainda ser realizados. Também neste ponto cabe um estudo da variação da concentração do material modificador que será utilizado na elaboração do EPCM. Como observamos, a temperatura de tratamento afeta a mobilidade iônica do Eu^{3+} , impedindo o processo redox de acontecer. Um acompanhamento da estrutura desse material em diferentes temperaturas, juntamente com a análise voltamétrica, pode indicar mais especificamente como a estrutura do material e os sítios ocupados pelo Eu^{3+} nessa estrutura interferem na resposta eletroquímica.

Estudos em relação à variação de pH e eletrólito suporte na presença do próprio analito podem revelar o comportamento eletroquímico do processo em relação a estes parâmetros e auxiliar no entendimento do mecanismo do processo redox que ocorre entre o material modificador e o analito. Testar o funcionamento do eletrodo elaborado frente a amostras dos analitos utilizados e observar sua eficácia também são estudos que podem ser realizados em trabalhos futuros além de um estudo de interferentes, não realizado do nesse trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BALASOIU, C.S. et al. Amperometric dot-sensors based on zinc porphyrins for sildenafil citrate determination. **Electrochimica Acta**, Bucharest, v. 58, p. 290-295, 2011.
2. SHADJOU, N. et al. Electrochemical behavior of atenolol, carvedilol and propranolol on copper-oxide nanoparticles. **Electrochimica Acta**, Tehram, v. 58, p. 336-347, 2011.
3. MACIA, L.G. et al. Enhanced electrochemical reduction of hydrogen peroxide at metallic electrodes modified with surfactant and salt. **Electrochimica Acta**, Ireland, v. 58, p. 562-570, 2011.
4. Bergamini, M. F. **Eletrodos impressos modificados com poli-histidina aplicados na construção de sensores eletroquímicos para Crômio (VI) e Fármacos**. Araraquara: UNESP, 2007. 196 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
5. JANATA, J.; BEZEGH, A. Chemical sensors. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 60, n. 12, p. 62-74, 1988.
6. STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003.
7. MOSES, P. R.; WIER, P.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode, **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 1882, 1975.
8. YAO, H. et al. H₂O₂ biosensor based on immobilization of horseradish peroxidase in a gelatine network matrix. **Sensors**, China, v. 5, p. 277-83, 2005.
9. KATZ, E. et al. Electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide coenzymes at gold and platinum electrode surfaces modified with a monolayer of pyrroloquinoline quinone. Effect of Ca²⁺ cations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 373, p. 189, 1994.
10. PERSSON, B. A chemically modified graphite electrode for electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide adenine dinucleotide based on a phenothiazine derivative, 3-β-naphthoyl-toluidine blue O. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 287, p. 61, 1990.

-
11. MAFATLE, T. J.; NYOKONG, T. Electrocatalytic oxidation of cysteine by molybdenum (V) phthalocyanine complexes. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 408, n. 1-2, p. 213-8, 1996.
12. KALCHER, K. et al. Sensors based on carbon-paste in electrochemical analysis – a review with particular emphasis on the period 1990-1993. **Electroanalysis**, v. 7, p. 5-22. 1995.
13. ALEMU, H.; CHANDRASVANSI, B. S. Electrochemical Behavior of N-Phenylcinnamohydroxamic Acid Incorporated into Carbon Paste Electrode and Adsorbed Metal Ions. **Electroanalysis**, v. 10, p. 116-20. 1998.
14. TEIXEIRA, M. F. S.; DOCKALB, E. R.; CAVALHEIRO, E. T. G. Sensor for cysteine based on oxovanadium(IV) complex of Salen modified carbon paste electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 106, n. 2, p. 619-25, 2005.
15. WANG, J. Modified electrodes for electrochemical sensors. **Electroanalysis**, v. 3, n. 4-5, p. 255-9, 1991.
16. SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191-5. 1997.
17. PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012-21. 2002.
18. MARCOLINO-JÚNIOR, L. H. **Eletrodos voltamétricos e amperométricos para a determinação de espécies de interesse farmacêutico**. São Carlos: UFSCAR, 2007. 119 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
19. PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012-21, 2002.
20. FILIK, H.; HAYVALI, M.; KILIC, E. Sequential spectrophotometric determination of paracetamol and p-aminophenol with 2,2'-(1,4-phenylenedivinylene) bis-8-hydroxyquinoline as a novel coupling reagent after microwave assisted hydrolysis. **Anal. Chim. Acta**, v. 535, n. 1-2, p. 177. 2005.

-
21. WILKINS, E.; ATANASOV, P. Glucose monitoring: state of the art and future possibilities. **Medicine Engineering Physics**, v. 18, n. 4, p. 273-88, 1996.
22. UDOMSOPAGIT, S. et al. Determination of l-glutamate in various commercial soy sauce products using flow injection analysis with a modified electrode. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 14, n. 4, p. 543-9, 1998.
23. WALCARIUS, A. Electroanalysis with Pure, Chemically Modified, and Sol-Gel-Derived Silica-Based Materials. **Electroanalysis**, v. 13, n 8-9, p. 701-718, 2001.
24. ETIENNE, M; BESSIERE, J; WALCARIUS, A. Voltametric detection of copper(II) at carbon paste electrode containing an organically modified silica. **Sensors and Actuators**, v. 76, p.531-538, 2001.
25. NOROUZI, P. et. al. A Nano-composite Modified Carbon Paste Europium(III) Sensor. **International Journal of Electrochemical Science**, Tehran, v. 06, p. 2012-221, 2011.
26. LI, J.; TAN, S. N.; OH, J. T. Silica sol-gel immobilized amperometric enzyme electrode for peroxide determination in the organic phase. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 69. 1998.
27. NASCIMENTO, M. L.F. **Condutividade elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos**. São Paulo: USP, 2000. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
28. SHRIVER, D. F.; ATKINS. **Química Inorgânica**. Trad. Roberto de Barros Faria. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
29. GASPAROTTO, G. **Luminescência e propriedades estruturais de LiTaO_3 nanoestruturado dopado com európio (III) ou európio (III) e magnésio**. Araraquara: UNESP, 2007. 91 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
30. PIRES, A. M.; 2001. Tese (Pós-Doutorado em Química Inorgânica) Departamento de Química de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
31. MAESTRO, P.; DOUGIER, P. Les Terres rares dans les applications de la luminescence. **L'actualité chimique**, p. 15-26, 1982.

-
32. MAIA, L. J. Q. **Síntese e Caracterização de filmes finos do sistema Y_2O_3 - Er_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 para aplicação como amplificadores ópticos planares.** São Carlos: USP, 2006. 200 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
33. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Rev. Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-7. 2005.
34. PIRES, A. M. **Obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de ortossilicato de bário e zinco dopado com európio e manganês.** Araraquara: UNESP, 1995. 147 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.
35. PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R.; MALTA, O. M. L. Eu^{3+} - O^{2-} associates luminescence in Ba_2SiO_4 . **Journal of Luminescence**, v. 72-74, p. 244-6, 1997.
36. CALEFI, P. S. et al. A. Synthesis and some properties of hybrid gels of titanium oxide containing europium (III). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 120-3, 1999.
37. CIUFFI, K. J. et al. J. Eu^{3+} entrapped in alumina matrix obtained by hydrolytic and non-hydrolytic sol-gel routes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, n. 1, p. 126-133, 2002.
38. NASSAR, E. J.; SERRA, O. A. Solid State Reaction Between Eu III Chloride And Y Zeolite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 74, p. 19-22, 2002.
39. GUPTA, R; MOZUMDAR, S; CHAUDHURY, N.K. Effect of ethanol variation on the internal environment of sol-gel bulk and thin films with aging. **Biosensors e Bioelectronics**, v. 21, p. 549-56. 2009.
40. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1985.
41. LERAY, I.; VERNIÈRES, M. C.; CHARRETON, C. B. Porphyrins as probe molecules in the detection of gaseous pollutants: detection of benzene using cationic porphyrins in polymer films. **Sensors and Actuator B**, v. 54, p. 243-51, 1999.
42. LOBNIK, A. et al. pH optical sensors based on sol-gels: chemical doping versus covalent immobilization. **Analytica Chimica Acta**, v. 367, p. 159-65, 1998.

-
43. DI NATALE, C. et al. Human skin odor analysis by means of an electronic nose. **Sensors and Actuators B**, v. 65, n. 1-3, p. 216-9. 2000.
44. NASSAR, E. J. et al. Titania-based organic-inorganic hybrid planar waveguides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1-2, p. 221-5, 2002.
45. NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.
46. LIVAGE, J. The Sol-Gel Route to Advanced Materials. **Material Science Fórum**, v. 43, p. 152-3. 1994.
47. MARÇAL, A. L. **Obtenção e caracterização de filmes finos luminescentes**. Franca: UF, 2010. 88 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Franca, Franca.
48. MELO, L. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura**. São Paulo: USP, 2001. 82 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade do Estado de São Paulo, São Paulo, 2001.
49. ALVES, O. L.; RONCONI, C. M.; GALEMBECK, A. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica de obtenção de filmes finos. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 69-77. 2002.
50. OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "Dip-coating" para deposição de filmes em laboratório. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 141-4. 2005.
51. RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. et al. Electrochemical evaluation of the a carbon-paste electrode modified with spinel manganese(IV) oxide under flow conditions for amperometric determination of lithium. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 2552-8, 2011.
52. WUNDERLICH, B. **Thermal Analysis of Polymeric Materials**. Ed. Springer, 2005.
53. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

-
54. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1994. 299p.
55. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.; **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2000.
56. SALA, O. **Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Ed. Universidade Estadual Paulista – Ciência e Tecnologia, 1996.
57. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
58. Aleixo, L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Disponível em <<http://www.chemistry.com.htm>>.
59. Disponível em <<http://srdata.nist.gov/solubility/index.aspx>>.
60. LIVAGE, J., HENRY, M. E.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, p. 259. 1988.
61. LIM, H. M., et al. Comparative Study of Various Preparation Methods of Colloidal Silica. **Engineering**, v. 2, p. 998-1005, 2010.
62. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
63. WILLIAN, D.; CALLISTER, JR. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.
64. TILLMANNS, E.; GROBE, H. P. Bariumorthosilicate, Ba₂SiO₄. **Cryst. Struct. Comm**, v. 3, p. 599. 1974.
- 65 Disponível em < <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/sendcif?li0250sup1&Qmime=cif>>.
66. PIRES, A. M., DAVOLOS, M.R. Luminescence of Europium(III) and Manganese(II) in Barium and Zinc Orthosilicate. **Chemistry of Materials**, v. 13, p.21. 2001.

-
67. HANDKE, M., URBAN, M. IR and raman spectra of alkaline earth metals orthosilicates. **Journal of Molecular Structure**, v.79, p. 353-6. 1982.
68. NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compound**. 2.ed. New York: Wiley-Interscience, 1969.
69. OCANA, M. et al. Polarization Effects in the Infrared Spectra of α -Quartz and α -Cristobalite. **Phys. Chem. Minerals**, v. 14, p. 527-32. 1987.
70. GATEHOUSE, B. M.; LIVINGSTONE, L. E.; NYHOLM, R.S. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. **Journal Chemical Society**, p.3137-3142, 1958.
71. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3. ed. USA: Academic press, 2010.
72. NAKAGAWA, F. T. et al. **Estudos Espectroscópicos de Sais de 2-Tenoiltrifluoroacetato de Urânio Dopados com Európio(III)**. In: 17º CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS; Nov 15-19, 2006. Foz do Iguaçu, Paraná.
73. VICENTINI, G.; ZINNER, L.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, B. J.; ZINNER, K. Luminescence and structure of Europium compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 353-82, 1999.
74. LEONARD, J. P.; GUNNLAUGSSON, T. Luminescent Eu(III) and Tb(III) Complexes: Developing Lanthanide Luminescent-Based Devices. **Journal of Fluorescence**, v. 15, n. 4, p. 585-95, 2005.
75. NASSAR, E. J.; SERRA, A. O.; AGUIAR, E. F. A. Troca Iônica no Estado Sólido de Európio³⁺ em Zeólita Y: Influência do Tempo de Reação. **Rev. Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 121-4, 1998.
76. DAMASKIN, B.; PETRI, O. **Fundamentos da Eletroquímica Teórica**. Moscou: Ed. Mir. 1985.
77. DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 4552–4558, 2009.

-
78. MARCUS, Y. Ionic Radii in Aqueous Solutions. **Chemical Review**, v. 88, p. 1475-98, 1988.
79. SMITH, D. W. Ionic Hydration Enthalpies. **Journal of Chemical Education**, v. 54, n. 9, p.540-2, 1997.
80. WANG, P. et al. Renewable manganous hexacyanoferrate-modifies graphite organosilicate electrode and its eletrocatalytic oxidation of L-cysteine. **Solid State Electrochemical**, v. 5, n. 6, p. 369, 2001.