



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**THIAGO DA CRUZ CANEVARI**

**CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS UTILIZANDO  
COMO MATRIZ MATERIAIS CERÂMICOS  $SiO_2/M_xO_y$ , E MATERIAIS  
CERÂMICOS ELETRICAMENTE CONDUTORES  $SiO_2/C/M_xO_y$ .  
PREPARADOS PELO PROCESSO SOL-GEL.**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

**ORIENTADOR: PROF. DR. YOSHITAKA GUSHIKEM**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA  
POR THIAGO DA CRUZ CANEVARI, E ORIENTADA PELO PROF.DR. YOSHITAKA GUSHIKEM.**

\_\_\_\_\_  
**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS, 2012**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

C162c Canevari, Thiago da Cruz (1980-).  
Construção de sensores eletroquímicos utilizando  
como matriz materiais cerâmicos  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ , e materiais  
cerâmicos eletricamente condutores  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{M}_x\text{O}_y$ ,  
preparados pelo processo sol-gel / Thiago da Cruz  
Canevari. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Química.

1. Sol-gel. 2. Óxidos mistos. 3.  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ .  
4.  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{M}_x\text{O}_y$ . I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Construction of electrochemical sensors using ceramic materials  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  and electrically conducting ceramic materials  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{M}_x\text{O}_y$  as matrix, prepared for the sol-gel process

**Palavras-chave em inglês:**

Sol-gel  
Mixed oxides  
 $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$   
 $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{M}_x\text{O}_y$

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:**

Yoshitaka Gushikem [Orientador]  
Edílson Valmir Benvenuto  
Emerson Schwingel Ribeiro  
Daniela Zanchet  
Pedro Paulo Corbi

**Data de defesa:** 26/04/2012

**Programa de pós-graduação:** Química

---



## *Dedicatória*

*Dedico este trabalho aos meus pais, Francisco e Salete, pelo amor, pelo apoio e por não terem medido esforços para que eu trilhasse esse caminho.*

*Aos meus irmãos, Samuel e Glauco pelo amor, amizade e força concedida.*



## Agradecimentos

---

*À Deus pela saúde, força e paciência para que eu pudesse vencer as dificuldades.*

*Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, pela orientação, compreensão, amizade e sabedoria concedida.*

*À Mariana, pelo amor, companheirismo e carinho e por estar comigo em todas as horas não deixando que eu desanimasse. .*

*Ao Marcelo de Souza (P2), Haroldão, Leandro, Camila e Maurício pela amizade, companheirismo e muitas horas de alegria.*

*Aos técnicos do IQ- Unicamp pela grande colaboração em todas as horas que precisei.*

*Aos amigos de laboratório, principalmente, a Natália, Lucas, Lelis, Sérgio e Abdur pelo companheirismo em todos os momentos.*

*Aos amigos da CPG, em especial a Bel e o Miguel por me ajudar em tudo que precisei.*

*A Rita Vinhas e ao Richard Landers, do Instituto de Física, pela ajuda e realização das análises de XPS.*

*A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de  
Nível Superior, pela bolsa de Doutorado concedida.*

---

## Curriculum Vitae

Nome: **Thiago da Cruz Canevari**

Endereço pessoal: Rua José Martins, 525, Barão Geraldo, Vila Santa Isabel. Campinas - SP CEP: 13084-153

### 1. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

**Graduação:** Universidade Estadual de Londrina Período: 2002/2005

Aluno Especial na Universidade Estadual de Campinas  
Período: 2006

**Mestrado:** Universidade Estadual de Campinas Período: 2007/2008

Agência financiadora: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

**Doutorado:** Universidade Estadual de Campinas Início: 2008

Agência financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

### 2. Trabalhos apresentados em congresso

Atividade Eletrocatalítica da Ftalocianina de cobalto (II) sintetizada in situ sobre o óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  para oxidação do ácido oxálico. *Jacqueline da Silva Argüelo; Thiago C. Canevari, Maria P. S. Francisco; Yoshitaka Gushikem.* XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica -SIBEE- Águas de Lindóia SP, período; 15 à 19 de Abril de 2007. **(POSTER)**

“Electrocatalytic Oxidation of nitrite ions Cobalt Phthalocyanine prepared in situ on a Sol-Gel derived  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  mixed oxide. *Thiago da Cruz Canevari e Yoshitaka Gushikem*. 6<sup>th</sup> Brazilian MRS Meeting – VI SBPMat- Natal RN, período; 28 de outubro à 01 novembro 2007. **(POSTER)**

$\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  mixed oxide prepared by the sol-gel method using HCl and HF as catalyst: Study of  $\text{SnO}_2$  particles dispersion in the matrices. *Thiago C. Canevari, Leliz T. Arenas, Yoshitaka Gushikem and Edilson V. Benvenuti*. XV International Sol-Gel Conference-ISGC-, Porto de galinhas PE, período; 23 a 27 de agosto de 2009. **(POSTER)**

T. C. Canevari, R. C.G. Vinhas, R. Landers, Y. Gushikem.  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  Microporous Ceramic Material for Immobilization of Meldola's Blue. Application as an Electrochemical Sensor for NADH, 9<sup>th</sup> Brazilian MRS Meeting – IX SBPMat- Ouro Preto MG, período; 24 a 28 de outubro 2010. **(POSTER)**

Synthesis and application of a sol gel derived carbon ceramic electrode. I. A. Simon, T. C. Canevari, Y. Gushikem, R. Landers, C. M. S. Piatcniki, L. T. Arenas, J. Arguelo. 10<sup>th</sup> Brazilian MRS Meeting – X SBPMat- Gramado R.S, período; 25 a 29 de setembro 2011. **(POSTER)**

### **3. Publicação**

#### **Artigos publicados**

T. C. Canevari, R. F. Castilho, R. V. S. Alfaya, A.A.S. Alfaya, *Desenvolvimento de um novo sensor para ácido ascórbico.*, Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, 27, **2006**, 129.

T. C. Canevari, J. Arguelo, M. S. P. Francisco, Y. Gushikem, *Cobalt phthalocyanine prepared in situ on a sol-gel derived*

*SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> mixed oxide: Application in electrocatalytic oxidation of oxalic acid.* J. Electroanal. Chem., 609, **2007**, 61.

T. C. Canevari, Rita. C. S. Luz, Y. Gushikem, *Electrocatalytic Determination of Nitrite on a Rigid Disk Electrode Having Cobalt Phthalocyanine Prepared In Situ.* Electroanalysis, 20, **2008**, 765.

Jacqueline Arguello, Hérica A. Magosso, Rodrigo R. Ramos, Thiago C. Canevari, Richard Landers, Vinicius Pimentel, Yoshitaka Gushikem, *Structural and electrochemical characterization of a cobalt phthalocyanine bulk-modified SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> carbon ceramic electrode.* Electrochimica Acta, 54, **2009**, 1948.

T. C. Canevari, R. C.G. Vinhas, R. Landers, Y. Gushikem, *SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Microporous Ceramic Material for Immobilization of Meldola's Blue. Application as an Electrochemical Sensor for NADH.* Biosensors and Bioelectronics, 26, **2011**, 2402.

Jacqueline Arguello, Hérica A. Magosso, Thiago C. Canevari, Richard Landers, Yoshitaka Gushikem. *Activity of SiDbCl in the Electrooxidation of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid.* Electroanalysis, 23, **2011**, 334.

#### **4. Estágios e Monitoria**

---

Monitoria acadêmica, junto à disciplina *6QUI001-Química aplicada à engenharia civil*, Departamento de Química, no ano letivo de **2005**, na Universidade Estadual de Londrina.

Estágio Docente, **PED C**, junto a disciplina QG650- Laboratório de Síntese orgânica e inorgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Segundo semestre de **2009**.

Estágio Docente, **PED C**, junto a disciplina QG564- Química orgânica e inorgânica Experimental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Primeiro semestre de **2010**.

Estágio Docente, **PED B**, junto à disciplina QG650- Laboratório de Síntese orgânica e inorgânica, Instituto de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Segundo semestre de **2010**.

Estágio Docente, **PED B**, junto à disciplina QO620, Laboratório de Química orgânica II, com supervisão da Prof. Luzia Koike, no 1 semestre de **2011**, Universidade Estadual de Campinas

Estágio Docente, **PED B**, junto à disciplina QG109, Laboratório de Química Experimental, com supervisão da Prof. Adriana Vitorino Rossi, no 2 semestre de **2011**, Universidade Estadual de Campinas

#### 4. Cursos e Workshops

Curso: “**Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**” realizado no Instituto de química da Universidade Estadual de Campinas, no período de 9 à 13 de julho de **2007**, com duração de 30 horas. Responsável: *Heloise O. Pastore*.

Workshop: “**Materiais e Dispositivos para Sensores Químicos**” (Projeto CAPES/MEC-DGU) realizado no Instituto de química da Universidade Estadual de Campinas, no dia 2 de agosto de **2007**, com duração de 10 horas. Responsável: *Ivo M. Raimundo Jr.*

Workshop: “**Materiais para Sensores Químicos e Processos Ambientais**” (Projeto CAPES/MEC-DGU) realizado no Instituto de química da Universidade Estadual de Campinas, no dia 6 de agosto de **2009**, com duração de 10 horas. Responsável: *Ivo M. Raimundo Jr.*

Workshop: “**International on Nanomaterials and Functional Materials**” realizado na Universidade Estadual de Campinas, no

período de 9 à 11 de agosto de **2009**. Responsável: *Ronaldo A. Pilli*.

Curso: **Síntesis de materiales: Processo Sol-Gel, (teórico e práctico)** realizado na Universidade de Buenos Aires, Argentina, no período de 26 de setembro à 7 de outubro de **2011**. Com duração de 93 horas.

## Resumo

**Título:** *Construção de sensores eletroquímicos utilizando como matriz materiais cerâmicos  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ , e materiais cerâmicos eletricamente condutores  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{M}_x\text{O}_y$ , preparados pelo processo sol-gel.*

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar três materiais diferentes obtidos pelo processo sol-gel:  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  e o filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  formado sobre a superfície do material cerâmico  $\text{SiO}_2/\text{C}$  e utilizá-los como matriz no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. O óxido misto,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , foi sintetizado utilizando como fonte de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , utilizando diferentes catalisadores ácidos HCl e HF ( $\text{F}^-$ ). As diferenças estruturais e morfológicas apresentadas pelos óxidos mistos,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , em virtude do uso de diferentes catalisadores ácidos, foram investigadas por meio das isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , espectroscopia de fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), medidas de condutividade elétrica e medidas eletroquímicas visando a utilização destes óxidos mistos como matriz suporte para desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

O material,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ , foi obtido por meio da incorporação do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  sobre a superfície do óxido misto,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , previamente sintetizado utilizando como fonte de  $\text{SnO}_2$ , o dibutildiacetato de estanho. Este recobrimento foi realizado utilizando,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, em atmosfera inerte, pela técnica de “Enxerto”. O material,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ , foi caracterizado por meio da isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , espectroscopia de fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Sobre este material foi imobilizado o corante catiônico, azul de meldola, no qual foi preparado um eletrodo de disco rígido com objetivo de estudar a eletrooxidação do cofator NADH utilizando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria visando o desenvolvimento de um biossensor eletroquímico.

A formação do filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre a superfície do material carbono cerâmico  $\text{SiO}_2/\text{C}$ , utilizando a técnica de spin-coating, foi realizado após o material  $\text{SiO}_2/\text{C}$  ser sintetizado utilizando o processo sol-gel. O filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparado foi caracterizado utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Com este material foi preparado um eletrodo de disco rígido com objetivo de estudar a eletrooxidação

dos isômeros fenólicos, hidroquinona e catecol na presença de resorcinol utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial.



## Abstract

**Title:** *Construction of electrochemical sensors using ceramic materials  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  and electrically conducting ceramic materials  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{M}_x\text{O}_y$  as matrix, prepared for the sol-gel process.*

This work describes the synthesis and characterization of three different materials:  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  and the film of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  formed on the surface of the ceramic material  $\text{SiO}_2/\text{C}$  obtained by sol-gel process and to use them as matrix in the development of electrochemical sensors. The mixed oxides,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , were synthesized using as source of  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , using different acid catalysts  $\text{HCl}$  and  $\text{HF}$  ( $\text{F}^-$ ). The structural and morphological differences provided by mixed oxides,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , due to the use of different catalysts were evaluated by using several like area superficial BET technique, ray X fluorescence spectroscopic, ray X diffraction, IV spectroscopic, transmission electron microscopic (TEM), ray X spectroscopic photoelectron excited (XPS) and electrical conductivity and electrochemical measurements in order to use these mixed oxides as matrix support for development of electrochemical sensors.

The material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  was obtained by incorporation of  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  on the surface of the mixed oxide  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , previously synthesized using as source of  $\text{SnO}_2$ , dibutyl diacetate of tin. This coating was performed using,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dry, in inert atmosphere, using the technique of "Grafting." The  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  material was characterized using area superficial BET technique, ray X fluorescence spectroscopic, scanning electron microscopic (SEM), energy dispersive spectroscopic (EDS) and ray X spectroscopic photoelectron excited (XPS). On this material was immobilized on the cationic dye Meldola Blue, which was prepared in a rigid disk electrode to study the electrooxidation of the cofactor NADH using cyclic voltammetry and chronoamperometry technique for the development of an electrochemical biosensor.

The formation of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  film on the surface carbon ceramic material  $\text{SiO}_2/\text{C}$ , using the technique of spin-coating was carried out after material for  $\text{SiO}_2/\text{C}$  is synthesized using the sol-gel process.

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  film prepared was characterized using scanning electron microscopic (SEM), energy dispersive spectroscopic (EDS) and ray X spectroscopic photoelectron excited (XPS). With this material was prepared a disc rigid electrode in order to study the electrooxidation of phenolic isomers, hydroquinone and catechol in the presence of resorcinol using differential pulse voltammetry technique.

## Índice

ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvi
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Sensores eletroquímicos utilizando óxidos mistos do tipo SiO <sub>2</sub> /M <sub>X</sub> O <sub>Y</sub> e SiO <sub>2</sub> /C.....	1
1.2 Óxidos mistos do tipo SiO <sub>2</sub> /M <sub>X</sub> O <sub>Y</sub> .....	4
1.3 Processo sol-gel.....	7
1.4 NADH, hidroquinona, catecol e resorcinol.....	9
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>10</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>12</b>
3.1 Reagentes utilizados.....	12
3.2 Preparação dos óxidos mistos SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> obtidos pelo processo sol-gel utilizando HCl e (F <sup>-</sup> ) HF como catalisador.....	13
3.3 Síntese do material SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pelo processo sol-gel utilizando dibutildiacetato de estanho.....	14
3.3.1 Imobilização do Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> na superfície do óxido misto SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> .....	15
3.3.2 Adsorção do corante catiônico azul de meldola (MB).....	16
3.4. Síntese da matriz SiO <sub>2</sub> /C <sub>grafite</sub> pelo processo sol-gel.....	17

3.4.1	Preparação do filme Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sobre a matriz carbono cerâmica SiO <sub>2</sub> /C .....	17
4.	Análise Química.....	18
4.1	Determinação da área superficial específica e distribuição dos poros dos materiais SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e SiO <sub>2</sub> /C.....	19
4.2	Difração de raios X pelo método de pó.....	19
4.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	20
4.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	20
4.5	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	21
4.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	21
4.7	Medidas de condutividade elétrica.....	22
5.0	Preparo dos eletrodos de trabalho e medidas eletroquímicas.....	22
<b>6.0</b>	<b>Resultados e discussões.....</b>	<b>23</b>
	<i>I) Óxidos mistos SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> obtidos pelo processo sol-gel utilizando os catalisadores ácidos HCl e HF (F<sup>-</sup>).</i>	
6.1	Análise química.....	23

6.1.2 Estudo das áreas superficiais, diâmetro e volume de poros.....	24
6.1.3 Difração de raios X pelo método de pó.....	31
6.1.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	33
6.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	35
6.1.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	38
6.1.7 Medidas de condutividade elétrica.....	40
6.1.8 Medidas eletroquímicas.....	42

***II) Incorporação do  $Sb_2O_5$  na superfície do óxido misto  $SiO_2/SnO_2$  obtido pelo processo sol-gel utilizando dibutildiacetato de estanho. Estudo das propriedades eletrocatalíticas frente à oxidação do NADH.***

6.2 Análise química, valor de área superficial e distribuição de poros.....	44
6.2.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	46
6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	47
6.2.3 Medidas eletroquímicas e estudo da eletrooxidação do NADH.....	48
6.2.4 Determinação do NADH.....	53

***III) Formação do filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na superfície do material cerâmico, SiO<sub>2</sub>/C, obtido pelo processo sol-gel. Estudo das propriedades eletrocatalíticas frente à oxidação da hidroquinona, catecol e resorcinol.***

6.3 Valor de área superficial, volume e distribuição de poros.....	57
6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	57
6.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	59
6.3.3 Medidas eletroquímicas e estudo da oxidação da hidroquinona, catecol e resorcinol pelo filme Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> na superfície SiO <sub>2</sub> /C.....	61
6.3.4 Explicação teórica para a eletrooxidação da hidroquinona, catecol e resorcinol pelo eletrodo SiCNb.....	63
6.3.5 Caracterização eletroquímica.....	65
6.3.6 Determinação individual de hidroquinona e catecol pelo eletrodo SiCNb.....	68
6.3.7 Determinação da mistura de hidroquinona e catecol na presença de resorcinol pelo eletrodo SiCNb.....	70
6.3.8 Determinação simultânea de hidroquinona e catecol na presença de resorcinol pelo eletrodo SiCNb.....	74
<b>7.0 Conclusões.....</b>	<b>77</b>

Referências.....	80
------------------	----

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Características dos reagentes utilizados.....	12
--	----

<b>Tabela 2:</b> Resultados da análise química dos óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , obtidos utilizando diferentes catalisadores ácidos.....	24
--	----

<b>Tabela 3:</b> Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e volume de poros ( $p_v$ ) do óxido misto $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$ , tratado termicamente: 150, 450, 900 e 1200 °C. ....	27
---	----

<b>Tabela 4:</b> Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e volume de poros ( $p_v$ ) do óxido misto $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ , tratado termicamente: 150, 450, 900 e 1200 °C.....	29
---	----

<b>Tabela 5:</b> Picos de difração e índices de Miller (hkl) para os materiais $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$ e $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ tratados termicamente comparados com a fase cassiterita.....	33
--	----

**Tabela 6:** Valores das energias de ligação (eV) e as razões atômicas, Sn/Si, para os materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF, tratados termicamente: 150 e 900 °C.....38

**Tabela 7:** Valores de condutividade para os materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF, como sintetizados e calcinados a 450, 900 e 1200 °C.....40

**Tabela 8:** Energias de ligação dos níveis Si2p, Sb3d<sub>3/2</sub>, Sn3d<sub>5/2</sub> e Sb4d para o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/ Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e as concentrações atômicas das espécies SnO<sub>2</sub> e Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....47

**Tabela 9:** Comparação entre o eletrodo SiSnSbMB/C com outros eletrodos modificados em relação a eletrooxidação do NADH.....56

**Tabela 10:** Valores das energias de ligação dos níveis O1s, Nb3d<sub>3/2</sub>, Nb3d<sub>5/2</sub> e a porcentagem atômica das espécies Nb<sup>5+</sup> e Nb<sup>4+</sup> .....59

**Tabela 11:** Energias de ionização (EI), considerando processo adiabático, da hidroquinona, catecol e resorcinol das moléculas isoladas e na presença de uma e duas moléculas de H<sub>2</sub>O. Dados obtidos a 25 °C, a partir das energias livres de Gibbs utilizando a teoria G3.....64

## ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 1:** a) Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e b) Distribuição do tamanho de poros para o óxido misto  $SiO_2/SnO_2/HCl$  tratado termicamente a 150, 450, 900 e 1200 °C.....25

**Figura 2:** a) Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e b) Distribuição do tamanho de poros para o óxido misto  $SiO_2/SnO_2/HF$  tratado termicamente a 150, 450, 900 e 1200 °C.....28

**Figura 3:** Difractogramas de raios X obtidos para os materiais, (a)  $SiO_2/SnO_2-HCl$  e (b)  $SiO_2/SnO_2-HF$ , tratados térmicamente a 150, 450 e 900 °C por 1h.....32

**Figura 4:** Espectros na região do infravermelho para os materiais  $SiO_2/SnO_2-HCl$  e  $SiO_2/SnO_2-HF$ , tratados térmicamente: a) 150, b) 450, c) 900 e d) 1200 °C.....34

**Figura 5:** Micrografias de transmissão dos materiais  $SiO_2/SnO_2-HCl$  e  $SiO_2/SnO_2-HF$  submetidos ao tratamento térmico de 900 °C por 1h.....37

**Figura 6:** Voltamogramas cíclicos dos materiais a)  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e b)  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  sem tratamento térmico, após a imobilização do corante catiônico azul de meldola na superfície. Resultados obtidos em  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio.....43

**Figura 7a:** Isotherma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  do material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ .....45

**Figura 7b:** Distribuição dos poros do material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ .....45

**Figura 8:** Microscopia eletrônica de varredura do material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  e mapeamento do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  em sua superfície.....47

**Figura 9:** Voltamograma de pulso diferencial do material  $\text{SiSnSbMB/C}$  obtido em  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7, em atmosfera de nitrogênio.....49

**Figura 10:** Influência da variação do pH no potencial do eletrodo de disco  $\text{SiSnSbMB/C}$ , resultados obtidos em solução aquosa de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio.  $v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$  .....50

**Figura 11:** a) Resposta do eletrodo SiSnSb/C na presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de NADH e b) Resposta do eletrodo SiSnSbMB/C na presença de  $3 \times 10^{-4}$  e  $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de NADH. Dados obtidos em KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,3, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio.....51

**Figura 12:** Estudo da estabilidade do eletrodo na presença de  $4 \text{ mmol L}^{-1}$  de NADH. Dados obtidos em solução aquosa de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,3 em atmosfera de nitrogênio.  $v= 0,01 \text{ Vs}^{-1}$  .....53

**Figura 13:** a) Eletrooxidação do NADH pelo eletrodo SiSnSbMB/C, b) Curva de calibração,  $i \times [\text{NADH}]$ , com a concentração variando  $8 \times 10^{-5}$  e  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Dados obtidos em KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,3, em atmosfera de nitrogênio.....54

**Figura 14:** Estudo da interferencia do ácido ascórbico e da dopamina na determinação de NADH nas concentrações de  $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (c) e  $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (f). Dados obtidos em KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,3, em atmosfera de nitrogênio.....55

**Figura 15:** Micrografia eletrônica de varredura da superfície do material SiO<sub>2</sub>/C contendo o filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e mapeamento do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....58

**Figura 16:** Eletrooxidação da hidroquinona, catecol e resorcinol pelos eletrodos a) SiO<sub>2</sub>/C e b) SiCNb. Resultados obtidos em tampão tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 Mol L<sup>-1</sup> .....62

**Figura 17:** a) Voltamogramas cíclicos obtidos para hidroquinona, na concentração de 2 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> com a velocidade variando entre 10 e 100 V s<sup>-1</sup> e b) gráfico de corrente (i) *versus* velocidade (v).....66

**Figura 18:** a) Voltamogramas cíclicos obtidos para catecol, na concentração de 2 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> com a velocidade variando entre 10 e 100 V s<sup>-1</sup> e b) gráfico de corrente (i) *versus* velocidade (v).....67

**Figura 19:** Determinação individual da hidroquinona com a concentração variando entre 3,98 x 10<sup>-5</sup> a 1,25 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, in tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Figura inserida: Curva da

intensidade de corrente *versus* concentração de hidroquinona.....69

**Figura 20:** Determinação individual do catecol com a concentração variando entre  $3,98 \times 10^{-5}$  a  $1,25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, in tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Figura inserida: Curva da intensidade de corrente *versus* concentração de catecol.....70

**Figura 21:** Determinação de hidroquinona na presença de catecol e resorcinol em tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Resultados obtidos mantendo a concentração de catecol e resorcinol fixa em  $2,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e variando a concentração de hidroquinona entre  $1,6 \times 10^{-4}$  a  $1,3 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Figura inserida: Curva da intensidade de corrente *versus* concentração de hidroquinona.....72

**Figura 22:** Determinação de catecol na presença de hidroquinona e resorcinol em tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Resultados obtidos mantendo a concentração de hidroquinona e resorcinol fixa em  $2,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e variando a concentração de hidroquinona entre  $1,6 \times 10^{-4}$  a  $1,3 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Figura inserida: Curva da intensidade de corrente *versus* concentração de catecol.....73

**Figura 23:** Determinação simultânea de hidroquinona e catecol na presença de resorcinol pelo eletrodo SiCNb, em tampão tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, com a concentração de hidroquinona e catecol variando entre 3,98 x 10<sup>-5</sup> a 9,8 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, mantendo fixa a concentração de resorcinol em 2,34 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> .....75

**Figura 24:** Curva analítica obtida para a) hidroquinona e b) catecol. Resultados obtidos pelo eletrodo SiCNb, em tampão tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, com a concentração de hidroquinona e catecol variando entre 3,98 x 10<sup>-5</sup> a 9,8 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, mantendo fixa a concentração de resorcinol em 2,34 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> .....76

## Introdução

### 1. Sensores eletroquímicos utilizando óxidos mistos do tipo $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ e $\text{SiO}_2/\text{C}$ .

Sensores eletroquímicos são dispositivos de reconhecimento geralmente pequenos, robustos, portáteis, de fácil manipulação. Estes dispositivos são usados em determinações, em solução aquosa ou não, de importantes compostos químicos e biológicos em baixas concentrações. A determinação destas substâncias ocorre por meio de reações redox na interface eletrodo/solução que são posteriormente convertidas em sinais elétricos<sup>1</sup>.

Os sensores eletroquímicos são de fundamental importância devido à ampla gama de aplicações práticas a que estes se destinam, como por exemplo, no monitoramento de resíduos industriais<sup>2</sup>, na indústria de alimentos<sup>3</sup> e no controle ambiental<sup>4</sup>.

Existem na literatura diversos tipos de sensores eletroquímicos na forma de eletrodos, que são classificados em eletrodos convencionais e eletrodos quimicamente modificados (EQM's)<sup>5,6</sup>.

Os eletrodos convencionais são geralmente formados por um único material, sendo os mais usuais os eletrodos de platina (Pt), ouro (Au), carbono grafite ( $\text{C}_{\text{graf}}$ ) e carbono vítreo (GC). Tais eletrodos são caracterizados por uma cinética de transferência de elétrons lenta, além de detectar analitos de interesse em potenciais bastante elevados<sup>7</sup> em análises eletroquímicas. Em particular, a detecção de substâncias a potenciais elevados não é desejável devido a possibilidade de oxidação ou redução de interferentes no mesmo potencial de detecção do analito de interesse. Assim, na década de 70,

surgiram os eletrodos quimicamente modificados (EQMs) como uma alternativa para resolver tais problemas citados, apresentando em geral baixa corrente capacitiva e menores potenciais de oxidação ou redução de analitos. Os EQMs são caracterizados pela modificação da superfície de um eletrodo suporte ou convencional com espécies eletroativas com objetivo de alterar as propriedades eletroquímicas da interface eletrodo/solução, resultando em uma maior sensibilidade e seletividade em relação aos eletrodos convencionais<sup>8</sup>. Dentre os diversos tipos de materiais que podem ser utilizados como eletrodos suporte (carbono vítreo<sup>9</sup>, nanotubos de carbono<sup>10</sup>, ouro<sup>11</sup>, filmes poliméricos<sup>12</sup> entre outros<sup>13</sup>) em EQMs, destacam-se os óxidos mistos do tipo,  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ . Óxidos mistos a base de sílica são materiais robustos que combinam características tanto da sílica como do óxido metálico, tais como: alta área superficial, estrutura rígida, alta estabilidade química e térmica, fácil modificação da superfície, em função dos grupos ácidos<sup>14-18</sup> e as propriedades reativas apresentadas pelos diferentes grupos metálicos  $\text{M}_x\text{O}_y$ <sup>19-21</sup>.

Levando em consideração as propriedades apresentadas pelos óxidos mistos, a facilidade de modificações das superfícies destes materiais surge como ponto fundamental para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. As modificações químicas na superfície dos óxidos podem ocorrer por meio da incorporação de espécies eletroativas, ou seja, mediadores de elétrons, como porfirinas<sup>22</sup>, ftalocianinas<sup>15,23</sup>, ferrocenocarboxílico<sup>24</sup>, enzimas<sup>25</sup> e corantes catiônicos da classe das fenotiazinas e fenoxazinas<sup>26</sup>. A incorporação dessas espécies modificadoras pode ocorrer por meio de ligações químicas ou físicas o que geralmente resulta num melhor desempenho desses eletrodos, principalmente por meio do aumento de seletividade e sensibilidade.

Neste contexto, existe uma variedade de óxidos mistos, contendo diferentes grupos metálicos homogeneamente distribuídos dentro da rede de

sílica, tais como,  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ <sup>30,31</sup>,  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>20,32</sup>,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ <sup>21</sup>,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ <sup>15,16,33</sup> e  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>34</sup> que foram utilizados como suporte para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos mediante a modificação de suas superfícies sendo aplicados na determinação de diferentes substâncias químicas e biológicas, tais como ácido ascórbico, ácido oxálico, nitrito, fenóis, oxigênio, NADH, dopamina entre outras.

Materiais cerâmicos  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  são fortemente resistivos devido principalmente a presença de sílica, característica não desejada em dispositivos eletroquímicos. Logo, esta dificuldade tem sido contornada com a preparação de eletrodos de pasta de carbono<sup>5</sup> a partir desses materiais. Eletrodos de pasta de carbono contendo os óxidos mistos,  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ , com espécies eletroativas imobilizadas são preparados por meio da mistura mecânica com grafite em pó ultra puro com dimensões micrométricas, ou também com outros tipos de materiais carbonáceos. A função dos materiais carbonáceos é prover condutividade elétrica ao eletrodo, já que a matriz cerâmica possui em geral alta resistividade elétrica. A adesão das partículas da mistura é proporcionada pela adição de um aglutinante, geralmente, óleo mineral (Nujol). Esse tipo de eletrodo apresenta como características fácil preparação, superfície facilmente renovável e corrente de fundo relativamente baixa que é desejável para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Porém, desvantagens como pequeno tempo de vida, devido ao Nujol ser aos poucos lixiviado durante as análises, difícil reprodutibilidade e ocorrência das reações apenas na superfície externa caracterizam problemas apresentados por esses eletrodos. A dificuldade em reproduzir o eletrodo de pasta de carbono está associada à quantidade de Nujol utilizado, visto que é um líquido não condutor e que interfere na corrente de fundo e na sensibilidade do eletrodo<sup>35-</sup>

<sup>36</sup> fazendo com que a transferência de elétrons entre as espécies eletroativas seja dificultada.

Com objetivo de solucionar os problemas apresentados pelos eletrodos de pasta de carbono, O. Lev e colaboradores, na década de 90, produziram através do processo sol-gel materiais carbono cerâmicos, do tipo  $\text{SiO}_2/\text{C}$ , no qual tem despertado grande interesse na comunidade científica no desenvolvimento de sensores químicos. Este tipo de material apresenta como principais características rigidez, porosidade, superfície facilmente renovável, grande durabilidade, além de apresentar boa condutividade elétrica devido à boa distribuição das partículas de grafite pela matriz de sílica sendo muito utilizado como material base na preparação de eletrodos carbono cerâmicos (CCEs)<sup>37,38</sup>. Outra característica importante dos eletrodos CCEs é a alta sensibilidade quando comparado ao eletrodo de pasta de carbono devido a sua estrutura porosa permitir que um grande número de sítios ativos participem do processo eletroquímico. Devido a estas características, os eletrodos carbono cerâmicos vem sendo muito utilizados na construção de sensores eletroquímicos<sup>21,39-41</sup>.

## 1.2 Óxidos mistos do tipo $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$

Os óxidos mistos podem ser definidos como materiais constituídos pela combinação de dois ou mais componentes. Esta combinação pode ser obtida através de duas formas: (i) mistura física aliado com tratamento térmico, reação do estado sólido, na qual a força de interação entre as partículas são fracas, do tipo forças de Van der Waals; ou (ii) por meio da formação de ligações covalentes, obtidos por meio do processo sol-gel. Óxidos mistos

$\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ , formados por ligações covalentes do tipo Si-O-M, geralmente apresentam propriedades físico-químicas e reativas superiores a óxidos mistos obtidos pela reação do estado sólido<sup>42</sup>, devido a incorporação do óxido metálico,  $\text{M}_x\text{O}_y$ , na rede de sílica. Dentre os métodos usados para obtenção de óxidos mistos<sup>42</sup>, o método sol-gel é o mais utilizado na síntese destes materiais devido apresentar como características alta homogeneidade, alta estabilidade térmica, elevada área superficial e porosidade<sup>43</sup>. Óxidos mistos são comumente sintetizados pela reação de hidrólise e condensação dos precursores alcóxidos ou sais metálicos<sup>44</sup>. Na síntese dos óxidos mistos utilizando precursores metálicos deve-se tomar alguns cuidados durante o processo de hidrólise, em virtude da alta reatividade apresentada por estes precursores. A alta reatividade destes compostos está relacionada com a baixa eletronegatividade e pela alta acidez de Lewis dos átomos metálicos tornando-os muito susceptíveis ao ataque nucleofílico. Outro fator importante é que as reações de hidrólise devem ser catalisadas por ácidos para que não haja formação de precipitados com segregação de fases formando óxidos simples, como ocorre na catálise básica. Isso porque na catálise básica, a taxa de hidrólise é acelerada, em virtude do ataque direto do nucleófilo ao átomo metálico. A fim de evitar segregação de fases<sup>45</sup>, a síntese dos óxidos mistos pode ser realizada por meio de duas rotas. A primeira ocorre através da reação de pré-hidrólise do precursor menos reativo, por exemplo, no caso dos óxidos mistos do tipo  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M}$  = metal de transição), primeiramente é realizada a pré-hidrólise do precursor de sílica, geralmente alcóxidos, e posteriormente é adicionado precursor metálico devido sua alta reatividade, possibilitando a formação do material homogêneo. A segunda rota de síntese é realizada pela adição de agentes quelantes ou modificadores que diminuem a reatividade dos alcóxidos metálicos pela formação de ligações estáveis com o metal,

formando uma nova espécie com maior efeito estérico, diminuindo a taxa de hidrólise e condensação<sup>46,47</sup>.

Existe diversos trabalhos sobre os óxidos mistos do tipo  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ , com diferentes grupos metálicos  $\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Sn}$ ), aplicados em catálise<sup>48</sup>, como suporte para empacotamento de coluna em cromatografia líquida de alta eficiência<sup>49</sup> e na construção de sensores químicos<sup>14-16</sup>. A aplicação desses óxidos mistos está relacionada principalmente com a homogeneidade e ao alto grau de dispersão do óxido metálico pela matriz de sílica<sup>50,51</sup>.

Dentre os diversos tipos de óxidos mistos  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ , os materiais  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem importante destaque. O dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) é um óxido semicondutor do tipo n, bem conhecido por suas aplicações em fotocatalises, sensores de gases, células solares e baterias de lítio<sup>52-57</sup>.

Quando incorporado na matriz porosa de sílica, o óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  formado, apresenta características interessantes, como alta estabilidade térmica e química, presença de sítios ácidos e alta porosidade. Outra característica deste material cerâmico está na condutividade elétrica superior quando comparado a outros óxidos mistos, devido possibilidade de formação de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  dispersas pela rede de sílica<sup>14</sup>, diminuindo consideravelmente a resistência elétrica na matriz e potencializando seu uso em sensores eletroquímicos<sup>15,16</sup>.

Com objetivo de melhorar as propriedades reativas da superfície de óxidos mistos  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ , a incorporação de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  na superfície destes materiais através da reação entre a espécie ácida  $\text{Sb}(\text{OH})_5$  com os sítios ácidos presente nas espécies metálicas ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ) tem sido realizada, dando origem aos materiais do tipo  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  e  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ <sup>17,18</sup>. Porém, na literatura há poucos trabalhos relacionados ao estudo da incorporação do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  na

superfície de óxidos mistos do tipo  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ . A principal vantagem da incorporação do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  nestas matrizes consiste no aumento dos sítios ácidos de Brønsted ( $\text{Sb-OH}$ ) mediante formação da ligação  $\text{M-O-Sb}$  na superfície de  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , fazendo com que se tornem excelentes trocadores iônicos capazes de reter diversas espécies catiônicas em sua superfície<sup>58</sup>.

Óxidos mistos do tipo  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem despertado interesse devido suas propriedades ácidas de Brønsted, alta área superficial e alta estabilidade térmica e química, encontrando aplicação em diferentes áreas como catálise<sup>59</sup>, fotocatálise<sup>60</sup>, como matriz trocadora de íons<sup>61,62</sup> e na fabricação de sensores químicos<sup>63,64</sup>. A obtenção do óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , pode ser obtida com a formação de um filme fino de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na superfície da sílica usando a técnica de enxerto, ou então, com a formação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  altamente disperso na matriz de sílica usando o método sol-gel<sup>65,66</sup>. A principal diferença entre a técnica de enxerto e processo sol-gel é que no processo sol-gel o óxido metálico não é formado apenas na superfície, mas sim distribuído por toda a matriz de sílica.

O filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  formado sobre a superfície de sílica ocorre pela reação do precursor de nióbio com os grupos silanóis presente na superfície da sílica, formando a ligação  $\text{Nb-O-Si}$ . As propriedades físicas e químicas do filme formado podem ser muito diferentes das propriedades encontradas no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  disperso no interior da matriz<sup>58</sup>.

### **1.3 Processo sol-gel**

O processo sol-gel é uma técnica de síntese altamente versátil utilizada para obter óxidos mistos, materiais porosos altamente homogêneos, materiais híbridos e filmes finos a temperaturas relativamente brandas. Vários fatores têm influencia direta sobre o processo sol-gel, como tipo de precursor

utilizado, o tipo de catalisador, temperatura, o solvente utilizado, além da quantidade de água empregada. Esses fatores contribuem diretamente nas características dos materiais formados no que diz respeito à morfologia e microestrutura porosa<sup>67</sup>.

O processo sol-gel é governado, principalmente, pelas reações de hidrólise e condensação dos precursores que podem ser de diversos tipos, como, sais inorgânicos, carboxilatos, acetilacetatos, alcóxidos de metais de transição e alcóxidos de silício, sendo que os alcóxidos de silício são mais utilizados atualmente por serem mais estáveis e apresentarem uma cinética reacional mais lenta<sup>47,68,69</sup>.

As reações envolvidas no processo sol-gel são divididas em duas etapas e serão aqui representadas utilizando o tetraalcoxisilano como exemplo: A primeira etapa é a hidrólise, sendo que esta consiste na substituição dos grupos alcóxidos por grupos hidróxidos reativos, conhecidos por grupos silanóis. Esta mudança ocorre na presença de catalisadores que podem ser ácidos (HCl, HNO<sub>3</sub>), básicos (NH<sub>4</sub>OH, KOH) e outros como os alcóxidos. Quando o catalisador for ácido, a reação de hidrólise ocorre em duas etapas: primeiro ocorre ataque eletrofílico do ácido ao grupo alcóxido (OR) seguido pelo ataque nucleofílico (SN<sub>2</sub>) do oxigênio contido na molécula de água no átomo central do substrato, neste caso o silício. As reações catalisadas por ácidos têm como características reações de hidrólise lenta tendo como característica a formação de materiais pouco ramificados de cadeias longas e estrutura microporosa, em virtude da reação de condensação ocorrer na extremidade dos oligômeros. Quando for utilizado o catalisador ácido HF, os íons F<sup>-</sup> se ligam diretamente ao átomo de silício seguido pelo ataque nucleofílico (SN<sub>2</sub>) do oxigênio contido na molécula de água aumentando o número de coordenação da espécie intermediária formada de 4+ para 6+ dando origem a materiais

mesoporosos<sup>47</sup>. Porém, quando o catalisador for básico, a reação ocorre em uma única etapa correspondente ao ataque nucleofílico (SN<sub>2</sub>) do grupo (-OH) diretamente no átomo de silício com a formação de um intermediário pentacoordenado.

As reações catalisadas por base têm como características a formação de materiais altamente densos e ramificados com cadeias poliméricas curtas possuindo estrutura meso ou macroporosa devido à reação de hidrólise ser relativamente rápida e a reação de condensação ocorrer no meio dos oligômeros formados. Portanto, o pH da solução é um parâmetro muito importante na formação da microestrutura dos produtos finais.

A segunda etapa consiste nas reações de condensação e polimerização. Estas duas reações ocorrem simultaneamente dando origem à rede polimérica devido à ligação entre os grupos silanóis reativos ou alcóxidos formando ligações M-O-M ou M-<sup>+</sup>OH-M com possível eliminação de moléculas de água ou álcool. As reações de hidrólise, condensação e polimerização estão intimamente relacionadas, isto é, assim que a reação de hidrólise é iniciada, as reações de condensação e polimerização começam a acontecer consecutivamente.

#### **1.4 Azul de meldola, NADH, hidroquinona, catecol e resorcinol**

O azul de meldola é um corante catiônico orgânico da classe das fenoxazinas muito utilizado como mediador de elétrons em processos electrocatalíticos, principalmente em relação à electrooxidação do NADH, no qual sua principal característica é a capacidade de reduzir o potencial de oxidação do NADH<sup>21,27-29</sup>. Tendo em vista suas propriedades electrocatalíticas, a incorporação do azul de meldola na superfície de óxidos mistos, vem sendo

muito estudada com a finalidade de desenvolver sensores eletroquímicos. O  $\text{NAD}^+$  é um dos principais aceptores de elétrons na oxidação das moléculas biológicas, no qual sua forma reduzida é apresentada como NADH. O par  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$  atua como coenzima de uma série de reações bioquímicas que ocorre no corpo humano e está diretamente envolvido na produção de ATP através do processo de fosforilação oxidativa<sup>70</sup>.

Hidroquinona (1,4-dihidroxibenzeno), catecol (1,2-dihidroxibenzeno) e resorcinol (1,3-dihidroxibenzeno) são compostos fenólicos altamente tóxicos e carcinogênicos para os seres humanos e de difícil degradação encontrados, principalmente, em resíduos industriais<sup>71-73</sup> provenientes de indústrias de tintas, plásticos, pesticidas, entre outras. Em concentrações superiores a 50 ppb estes fenóis são nocivos às plantas aquáticas e a ingestão de 1 g destes fenóis pode ser fatal para os seres humanos<sup>74</sup>. Estes fenóis apresentam estruturas e propriedades similares podendo coexistirem simultaneamente no mesmo meio. Apesar de serem eletricamente ativos, a grande dificuldade em determinar estes isômeros simultaneamente utilizando métodos eletroquímicos, está relacionada com a não separação dos picos devido apresentarem mesmo potencial de oxidação resultando em sua sobreposição. Por isso é importante o desenvolvimento de um material capaz de separar e determinar estes isômeros simultaneamente.

## 2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar, os diferentes materiais obtidos pelo processo sol-gel  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ , e também o filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado sobre a superfície do material cerâmico  $\text{SiO}_2/\text{C}$  o qual serão utilizados para o desenvolvimento de sensores

eletroquímicos. O desenvolvimento deste trabalho ocorreu de acordo com as seguintes etapas:

*Etapa I)* Primeiramente, foi sintetizado o óxido misto,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , utilizando o  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como precursor de  $\text{SnO}_2$  por meio de duas rotas ácidas diferentes. Os catalisadores ácidos empregados serão HCl e HF ( $\text{F}^-$ ) no qual serão estudadas as diferenças morfológicas e estruturais apresentadas pelos materiais. Após a caracterização morfológica e estrutural um eletrodo de disco rígido foi preparado com os diferentes materiais no qual será realizada a medida de condutividade elétrica juntamente com estudos eletroquímicos visando a utilização do  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  como suporte para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

*Etapa II)* O segundo material sintetizado foi o óxido misto,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , utilizando o dibutildiacetato de estanho,  $((\text{C}_4\text{H}_{11})_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2)$ , com fonte de  $\text{SnO}_2$ , com a finalidade de obter uma maior distribuição de  $\text{SnO}_2$  pela matriz de sílica devido este precursor apresentar uma cinética de reação lenta, no qual será utilizado como matriz base para imobilização de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . O material formado após a incorporação de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ , foi utilizado como matriz para imobilização do corante catiônico azul de meldola. O material contendo azul de meldola foi utilizado para construção de um eletrodo por meio da mistura com grafite em pó com objetivo de desenvolver um sensor eletroquímico para NADH.

*Etapa III)* O terceiro material sintetizado foi o material carbono cerâmico,  $\text{SiO}_2/\text{C}$ . Este material foi utilizado como suporte para formação do filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  utilizando a técnica de spin coating. Após o filme estar preparado um eletrodo foi produzido com este material no

qual foi utilizado para determinação eletroquímica dos fenóis (hidroquinona, catecol e resorcinol) visando o desenvolvimento de um sensor eletroquímico.

### 3 Parte Experimental

#### 3.1 Reagentes

A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho sendo todos de pureza analítica:

**Tabela 1:** Características dos reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula	Procedência	Pureza
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	Aldrich	98 %
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth	99,5 %
Tetracloroeto de Estanho	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Across Organics	-
Dibutildiacetato de Estanho	$(\text{C}_4\text{H}_{11})_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$	Across Organics	-
Cloreto de Metileno	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Synth	-
Pentacloreto de Antimônio	$\text{SbCl}_5$	Carlo Erba	99 %
Ácido Clorídrico	HCl	Synth	37 %
Ácido Fluorídrico	HF	Synth	40 %
Azul de Meldola	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OCl}$	Aldrich	90 %
Nicotinamida Adenina	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{P}_2$	Aldrich	98 %

dinucleotídio ( $\beta$ -NADH)			
Pentacloreto de Nióbio	NbCl <sub>5</sub>	Aldrich	99 %
Hidróxido de Sódio	NaOH	Synth	-
Grafite em Pó	C	Aldrich	99,99%
Hidroquinona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Merck	99 %
Catecol	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Merck	99 %
Resorcinol	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Across Organics	98 %
Tris(hydroxymethyl)ami nomethane	NH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	Aldrich	99 %
Cloreto de Potássio	KCl	Synth	-

### 3.2 Síntese dos óxidos mistos SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel utilizando HCl e HF (F<sup>-</sup>) como catalisadores.

Os óxidos mistos SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> foram sintetizados de acordo com os seguintes procedimentos:

a) **HCl como catalisador:** uma solução contendo 50 mL (0,224 mol) de tetraetilortosilicato -TEOS e 50 mL de etanol foi preparada em um balão de fundo redondo sob refluxo. A formação dos clusters de sílica foi feita através da adição de 4,6 mL de água deionizada e 0,6 mL de ácido clorídrico concentrado e deixada sob agitação por 3h a 80 °C. A solução resultante foi resfriada à temperatura ambiente e 40 mL de etanol juntamente com 0,057 mol de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O foram adicionados a solução deixando em agitação por 2 h. A esta solução foram adicionados 13 mL de água e mais 1,2 mL de ácido clorídrico mantendo sob agitação por mais 2 h. A solução resultante foi

aquecida até 60 °C para evaporar o solvente formando o gel e depois a temperatura foi aumentada para 80 °C para completar a evaporação do solvente.

O xerogel formado foi lavado com etanol em um sistema Soxhlet por 1,5 h e depois seco em linha vácuo por 2 h a pressão reduzida de  $10^{-4}$  mmHg.

**b) Ânion F<sup>-</sup> (HF) como catalisador:** Uma solução contendo 25 mL tetraetilortosilicato - TEOS (0,111 mol), 25 mL de etanol e 8 mL de água foi preparada em um balão volumétrico e deixada em agitação por 1h. Em seguida, 40 mL de solução etanólica de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, 0,11 mol, juntamente com 10 mL de água e 0,6 mL de HF foram adicionados. A solução resultante foi deixada sob agitação por 20 min e mantida em repouso à temperatura ambiente durante 15 dias. O xerogel foi obtido na forma de partículas grandes as quais foram submetidas a um processo de moagem para obter partículas de tamanho menores e em seguida lavado por 1,5 h com etanol em sistema Soxhlet e depois seco em linha vácuo por 2 h.

### **3.3 Síntese do material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pelo processo sol-gel utilizando dibutildiacetato de estanho.**

Primeiramente, foi sintetizado o óxido misto SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, de acordo com o seguinte procedimento: uma solução contendo 30 mL de tetraetilortosilicato -TEOS (0,134 mol) e 30 mL de etanol foram misturadas em um balão volumétrico com refluxo. A formação dos clusters de sílica foi feita pela adição de 5 mL de água deionizada e 0,5 mL de ácido clorídrico e a mistura foi deixada em agitação por 3h a 80 °C. A solução resultante foi resfriada à temperatura ambiente e 13,5 mmol do precursor de SnO<sub>2</sub>, dibutildiacetato de

estanho ( $(C_4H_{11})_2Sn(OCOCH_3)_2$ ), foi adicionado deixando em agitação por 1 h. A esta solução foi adicionado mais 2 mL de água e 0,4 mL de ácido clorídrico e deixado em agitação por mais 1 h. A solução resultante foi aquecida até 60 °C para evaporar o solvente formando o gel e depois a temperatura foi aumentada para 100 °C para ocorrer a formação do xerogel e completar a evaporação do solvente.

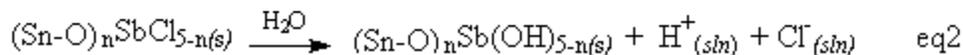
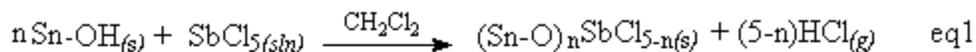
O xerogel foi obtido na forma de partículas grandes no qual foi submetido a um processo de moagem para obter partículas de tamanho menores. Em seguida, o material foi lavado com etanol em um sistema soxhlet por 1,5 h e depois seco em linha vácuo por 2 h à temperatura de 80 °C.

### *3.3.1 Imobilização do $Sb_2O_5$ na superfície do óxido misto $SiO_2/SnO_2$ .*

A imobilização do  $Sb_2O_5$  na superfície do óxido misto,  $SiO_2/SnO_2$ , na forma de  $Sb_2O_5$  foi realizada pela imersão de 1 g do material em pó em 30 mL de  $CH_2Cl_2$ , previamente seco em peneira molecular de 0,4 nm, juntamente com 0,25 mL  $SbCl_5$  ( $1,95 \times 10^{-3}$  mol). A mistura foi deixada em agitação por 3 h em um balão com refluxo a 70 °C sob atmosfera inerte de nitrogênio. O material modificado foi filtrado sob atmosfera de nitrogênio em um aparato Schlenk e lavado exaustivamente com  $CH_2Cl_2$  para eliminar o  $SbCl_5$  que não reagiu e depois foi seco à vácuo por 4 h à 100 °C. Em seguida, o material foi lavado com 200 mL de água destilada para completar a hidrólise de possíveis resíduos de  $SbCl_5$  e finalmente seco a vácuo por 4 h à 100 °C.

A incorporação do  $Sb_2O_5$  na superfície dos materiais  $SiO_2/SnO_2$  ocorre devido à reação do  $SbCl_5$  com os grupos Sn–OH presentes no material sendo

que a ligação Sb-O-Si não é muito estável<sup>75</sup>. É sugerido que esta reação ocorra em duas etapas:



sendo que SnOH representa o sítio ácido de Brønsted do SnO<sub>2</sub> que está ligado à superfície de SiO<sub>2</sub>. Este material será designado como SiSnSb.

### 3.3.2 Adsorção do corante catiônico Azul de Meldola (MB).

O corante catiônico, azul de meldola, foi adsorvido na superfície do material SiSnSb, por uma reação de troca iônica formando o material SiSnSb/MB. Uma solução contendo 25 mL de azul de meldola na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> foi preparada, em seguida 1 g do material SiSnSb foi adicionado a esta solução e deixado em agitação por 2 h. O material formado SiSnSb/MB foi lavado exaustivamente com água deionizada para remover o excesso de corante que não ficou adsorvido no material.

A reação de troca iônica entre o corante catiônico azul de meldola e o material SiSnSb, em solução aquosa, pode ser escrita:



O material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MB será designado como SiSnSbMB.

### **3.4. Síntese da matriz $\text{SiO}_2/\text{C}_{\text{grafite}}$ pelo processo sol-gel.**

A matriz carbono cerâmica,  $\text{SiO}_2/\text{C}$ , foi sintetizada de acordo com o seguinte procedimento: 25 mL de tetraetilortosilicato- TEOS (0,11 mol), foi misturado com 25 mL de etanol, 4 mL de água destilada e 0,86 mL de ácido clorídrico. Esta solução foi mantida sob agitação durante 4h a  $70^\circ\text{C}$  para que o processo de hidrólise e condensação fosse realizado. Em seguida, 3,3 g de grafite em pó, ultra puro (área superficial específica de  $9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e tamanho de partículas variando de 3 a 11  $\mu\text{m}$ ) foram adicionados à solução e esta mistura foi deixada no ultrassom por 20 min para que o processo de gelificação fosse acelerado evitando com que as partículas de grafite em pó se sedimentassem. Após este período, mais 4 mL de água foram adicionados à mistura e deixado em ultrassom a  $70^\circ\text{C}$  até a completa gelatinização do material. Após a gelatinização, o material foi deixado em repouso a  $40^\circ\text{C}$  durante 5 dias para a completa evaporação do solvente. O xerogel formado foi moído e lavado com etanol, em sistema Soxhlet, durante 2 h, e em seguida, seco sob vácuo ( $10^{-4}$  atm) a  $70^\circ\text{C}$  por 4 h.

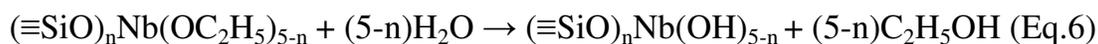
#### *3.4.1 Preparação do filme $\text{Nb}_2\text{O}_5$ sobre $\text{SiO}_2/\text{C}$ grafite.*

O filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi preparado sobre um disco prensado de  $\text{SiO}_2/\text{C}$ , com  $0,28 \text{ cm}^2$  de área geométrica, utilizando a técnica de spin-coating. O disco prensado foi preparado a partir de 30 mg do material  $\text{SiO}_2/\text{C}$ , no qual foi disperso dentro do pastilhador e submetido a uma carga de 5 ton. Primeiramente, foi preparada uma solução etanólica de  $\text{NbCl}_5$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pela

dissolução de 1,9 g de NbCl<sub>5</sub> em 80 mL de etanol sob atmosfera de nitrogênio e deixada sob agitação por 24 h para eliminação do HCl gasoso (Eq. 4).



Em seguida, 1 gota, contendo aproximadamente 20 µL da solução etanólica de NbCl<sub>5</sub>, foi dispersa sobre a superfície do disco prensado de SiO<sub>2</sub>/C, que está fixo sob vácuo no spin-coating, e esse disco foi submetido a uma velocidade de 300 RPM por 90 s, para que a solução de NbCl<sub>5</sub> fosse dispersa homogeneamente por toda superfície. Em seguida, os discos foram deixados em um recipiente fechado saturado de vapor d'água por 12 h para que fosse realizada a hidrólise sendo em seguida, aquecidos a 80°C por 4 h para a completa formação filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na superfície do disco SiO<sub>2</sub>/C (Eq. 5 e 6). O filme formado envolve a formação da ligação Si-O-Nb na superfície do material<sup>66</sup>, conforme a reação descrita:



sendo que n≡SiOH refere-se aos grupos silanóis e Nb(OH)<sub>5-n</sub> espécie hidratada do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que está ligada à superfície de SiO<sub>2</sub>. Este material será designado como SiCNb.

## 4. Caracterização dos materiais

### 4.1 Análise Química.

As quantidades, em % massa, de SnO<sub>2</sub> incorporada nos óxidos mistos SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, obtidos pelo processo sol-gel, foram determinadas utilizando o espectrofotômetro de fluorescência de raios X, por meio da construção de uma curva de calibração. Esta curva foi construída relacionando a intensidade

emitida pelo Sn levando em consideração as diferentes concentrações de SnO<sub>2</sub> presente nos padrões que foram preparados pela mistura mecânica de SiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>, após serem calcinados para retirar a umidade. Esta análise foi realizada usando um espectrômetro EDXRF Spectrace modelo 5100.

#### *4.1.2 Determinação da área superficial específica e distribuição dos poros dos materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SiO<sub>2</sub>/C.*

Os valores das medidas das áreas superficiais específicas ( $S_{\text{BET}}$ ), distribuição e volume de poros ( $D_p$  e  $V_p$ ) dos materiais foram obtidos utilizando o método BET multiponto e o método BJH<sup>76,77</sup>, respectivamente, por meio da análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio após os materiais serem tratados à temperatura de 150 °C durante 7 horas. Estas análises foram realizadas pelo equipamento Quantachrome Autosorb, conectado a um microcomputador.

#### *4.1.3 Difração de raios X pelo método de pó.*

Os difratogramas de raios X dos óxidos mistos SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, obtidos utilizando diferentes catalisadores, foram obtidos em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000, utilizando como fonte de radiação a linha de emissão do cobre K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm), com uma voltagem de aceleração do tubo de emissão de cobre de 40 kV (corrente de 30 mA). O intervalo de varredura foi de 10 - 60° (2 $\theta$ ).

#### *4.1.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).*

Para caracterizar estruturalmente os óxidos mistos,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , preparados utilizando diferentes catalisadores, foi utilizado a espectroscopia IV. Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) dos materiais foram obtidos após os materiais serem tratados previamente a temperaturas, 150, 400, 900 e 1200 °C. Os espectros foram adquiridos em um espectrofotômetro da Bomem série MB com  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolução e 64 varreduras acumulativas. As amostras foram diluídas em KBr, contendo 1% em massa, e prensadas para obtenção na forma de pastilhas.

#### *4.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).*

A análise de XPS foi realizada em um espectrômetro da SPECS PHOIBS 150 HSA 3500, tendo como fonte de fotoelétrons o ânodo de Al (linha  $K\alpha$ , energia  $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ) operado a 10 kV e 15 mA. A pressão foi mantida em  $2,63 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  e a calibração foi feita com base na energia de ligação do nível 2p do silício em 103,5 eV.

As amostras na forma de pó dos materiais  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  e na forma de disco prensado (filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre  $\text{SiO}_2/\text{C}$ ) foram fixados sobre um suporte de aço-inox e colocadas na câmara de vácuo sem pré-tratamento. As concentrações atômicas foram calculadas pela integração das áreas sobre os respectivos picos, corrigidas pelo fator de transmissão do analisador, pela seção transversal de fotoionização e considerando – se o caminho médio livre como função de energia cinética<sup>78</sup>. Os espectros foram analisados usando o software casa XPS versão 2.2.99.

#### *4.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).*

As micrografias eletrônicas de transmissão dos óxidos mistos  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , obtidos utilizando diferentes catalisadores, foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão 200 kV JEOL – JEM 2010, equipado com microsonda da Noran Pioneer Instruments para análise da energia dispersiva de raios X (EDS). As amostras foram suspensas em acetona e depositada em uma tela de cobre, grids, (200 mesh) recoberta com filme de carbono. As análises foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

#### *4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).*

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  e do disco prensado (filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre  $\text{SiO}_2/\text{C}$ ) foram obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360 LV operando a 20 kV, equipado com uma microsonda da NORAN Instruments para realizar o mapeamento do material utilizando a energia dispersiva de raios X (EDS). O material foi fixado em um porta amostras com uma fita condutora de carbono e depois recobertas com uma camada condutora de carbono com o auxílio de um metalizador Bal-Tec MD20.

#### *4.1.8 Medidas de condutividade elétrica*

A condutividade elétrica dos materiais  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  foram avaliadas utilizando o método de quatro-pontas, tendo como fonte um equipamento National NIPXI-1030. As medidas foram realizadas em pastilhas circulares (0,8 cm de diâmetro e 0,04 cm de espessura) na qual ambas as amostras foram mecanicamente misturadas com grafite em pó na proporção (60% dos materiais/40% grafite).

### **5. Preparo dos eletrodos de trabalho e medidas eletroquímicas.**

Os eletrodos de disco rígido contendo os materiais  $\text{SiSnSbMB}$  e  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram preparados com objetivo de estudar a atividade electrocatalítica frente à electrooxidação da coenzima NADH e a electrooxidação dos fenóis (hidroquinona, catecol e resorcinol). O eletrodo de disco rígido prensado foi preparado pela confecção de uma pastilha utilizando 20 mg de material, no qual foram colocadas em um pastilhador e submetido a uma carga de 5 ton, utilizando uma prensa hidráulica. A pastilha preparada contendo 0,1 cm de espessura foi posteriormente colada com resina epoxídica (Super-Bonder) na extremidade de um tubo de vidro de 15 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro, apresentando uma área geométrica ( $A_{\text{geom}} = 0,28 \text{ cm}^2$ ). Diferentemente do material  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  que já contém grafite em sua composição, o material  $\text{SiSnSbMB}$  foi misturado mecanicamente com grafite na proporção (12 mg  $\text{SiSnSbMB}$ :8 mg grafite) para que o eletrodo fosse preparado, sendo designado como  $\text{SiSnSbMB}/\text{C}$ . O contato elétrico foi promovido inserindo grafite em pó e um fio de cobre no interior do tubo.

As medidas eletroquímicas foram realizadas através do potenciostato/galvanostato PGSTAT-20 Autolab, utilizando uma cela eletroquímica composta por 3 eletrodos, sendo: eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar (fio de platina) e eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE). As análises eletroquímicas frente à oxidação do NADH foram obtidas em 10 mL de solução aquosa de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7 e em atmosfera de nitrogênio. O pH da solução KCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi ajustado usando soluções aquosas de HCl e KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Na investigação eletroquímica do material SiSnSb/MB foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria sendo que todos os dados foram obtidos com velocidade de 10 mV s<sup>-1</sup>. As análises eletroquímicas frente à eletrooxidação dos fenóis (hidroquinona, catecol e resorcinol) foram obtidas em 25 mL de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> contendo tampão tris-HCl. Na investigação eletroquímica do material SiO<sub>2</sub>/C/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial sendo que todos os dados foram obtidos com velocidade de 10 mV s<sup>-1</sup>.

## **6.0 Resultados e discussões**

*1) Óxidos mistos SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> obtidos pelo processo sol-gel utilizando os catalisadores ácidos HCl e HF (F<sup>-</sup>).*

### **6.1 Análise química**

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da quantidade de SnO<sub>2</sub>, em % massa, para os materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> obtidos utilizando diferentes

catalisadores ácidos. Estes resultados foram obtidos utilizando a espectroscopia de fluorescência de raios X.

**Tabela 2:** Resultados da análise química dos óxidos mistos  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , obtidos utilizando diferentes catalisadores ácidos

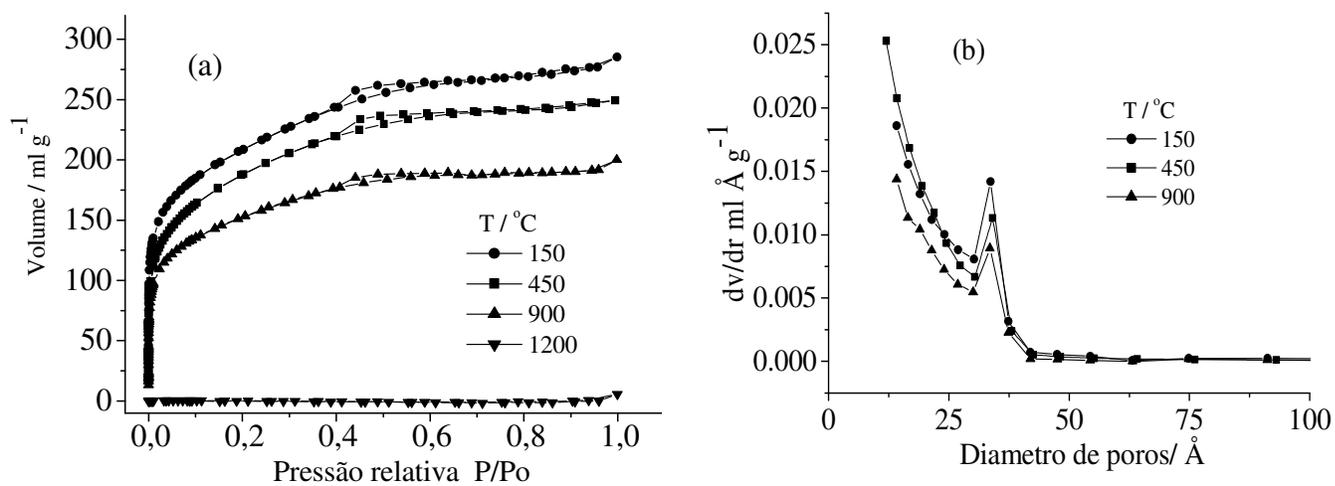
<b>Material</b>	<b>% em massa <math>\text{SnO}_2</math></b>
$\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{HCl}$	12
$\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{HF}$	11

Os resultados apresentados na Tabela 2 estão de acordo com os cálculos nominais realizados previamente a síntese.

### **6.1.2 Estudo das áreas superficiais, diâmetro e volume de poros.**

Segundo a IUPAC<sup>79</sup>, os materiais porosos são classificados de acordo com seus tamanhos de poros em três classes: microporosos (poros com tamanhos  $\leq 2$  nm), mesoporosos (poros com tamanhos entre 2 e 50 nm) e macroporosos (poros com tamanho maiores que 50 nm). Levando em consideração a definição da IUPAC, foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  com objetivo de estudar as diferenças texturais (área superficial, diâmetro e volume de poros) dos óxidos mistos  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , proporcionadas pelo uso de diferentes catalisadores ácidos. Além da diferença na porosidade também foi realizado o estudo da estabilidade térmica dos óxidos mistos submetendo-os previamente ao tratamento térmico nas temperaturas de 150, 400, 900 e 1200 °C. As Figuras 1 e 2 mostram as

isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e sua distribuição de tamanho de poros para os materiais obtidos utilizando diferentes catalisadores ácidos,  $SiO_2/SnO_2/HCl$  e  $SiO_2/SnO_2/HF$ , respectivamente, submetidos previamente ao tratamento térmico nas temperaturas de 150, 450, 900 e 1200 °C.



**Figura 1:** a) Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e b) Distribuição do tamanho de poros para o óxido misto  $SiO_2/SnO_2/HCl$  tratado termicamente a 150, 450, 900 e 1200 °C.

Observa-se na Figura 1a, as isotermas do óxido misto  $SiO_2/SnO_2/HCl$  tratados termicamente a 150, 450 e 900 °C apresentam duas regiões distintas: a primeira está compreendida a pressões relativamente baixas,  $P/P_0 < 0,4$ , indicando a presença de microporos. A presença de microporos nos óxidos mistos é caracterizada pelas isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  do tipo I<sup>80,81</sup>; que tem como característica o formato côncavo sobre o eixo  $P/P_0$ . O formato côncavo é devido ao alto potencial de adsorção dos microporos sendo

facilmente preenchidos pelo gás resultando rapidamente em sua saturação<sup>80</sup>. A segunda região é apresentada em regiões de pressões relativamente altas,  $P/P_0 > 0,4$ , com presença de uma pequena histerese, indicando a presença de uma pequena quantidade de mesoporos. A 1200 °C, o material não apresenta adsorção de N<sub>2</sub> indicando que os poros foram colapsados com o tratamento térmico. A formação da estrutura microporosa é devido ao fato das reações catalisadas por HCl terem como características reações de hidrólise lenta resultando na formação de materiais pouco ramificados de cadeias longas em virtude da reação de condensação ocorrer na extremidade dos oligômeros<sup>47,80</sup>.

A Figura 1b mostra a distribuição do tamanho dos poros do material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl tratados termicamente a 150, 450, 900 °C obtidos utilizando os dados do ramo de dessorção das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. Como podemos observar o material apresenta distribuição heterogênea de tamanho de poros, contendo poros na região micro e mesoporosa, sendo que a maior parcela dos poros estão situados na região microporosa com diâmetro menor que 20 Å. Porém também podemos observar a presença de uma pequena quantidade de mesoporos com diâmetro médio de 35 Å. É importante ressaltar que ocorre diminuição do volume de N<sub>2</sub> adsorvido à medida que a temperatura foi aumentada. A 450 °C, a pequena diminuição do volume de N<sub>2</sub> adsorvido indica que os poros estão sofrendo o processo de policondensação dos grupos silanóis (SiOH) resultando na formação da ligação Si-O-Si e perda de água à medida que aumenta a temperatura proporcionando uma pequena diminuição no volume dos poros não havendo diferença no valor da área superficial em relação a temperatura de 150 °C. Fenômeno semelhante ocorreu com sílica pura tratada termicamente<sup>82</sup>, no qual o valor da área superficial está diretamente ligado ao volume dos poros. Vale ressaltar que a esta temperatura as partículas de SnO<sub>2</sub> distribuídas pela matriz de sílica estão iniciando seu

processo de cristalização, no qual a completa cristalização em matriz de sílica acontece em temperaturas superiores a 500 °C<sup>83,84</sup>, não proporcionando grande efeito na estrutura porosa da matriz de sílica. Porém, a 900 °C a diminuição do volume de N<sub>2</sub> adsorvido é devido ao grande empacotamento da matriz de sílica aliada a total cristalização das partículas de SnO<sub>2</sub>. Estes fatores resultam na diminuição do valor da área superficial e do volume de poros. Em 1200 °C, os poros foram totalmente colapsados não podendo obter valor mensurável da área superficial, como mostrado na Tabela 3.

A Tabela 3 mostra os resultados dos valores da análise química e também os valores de área superficial e volume de poros dos óxidos mistos SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>.

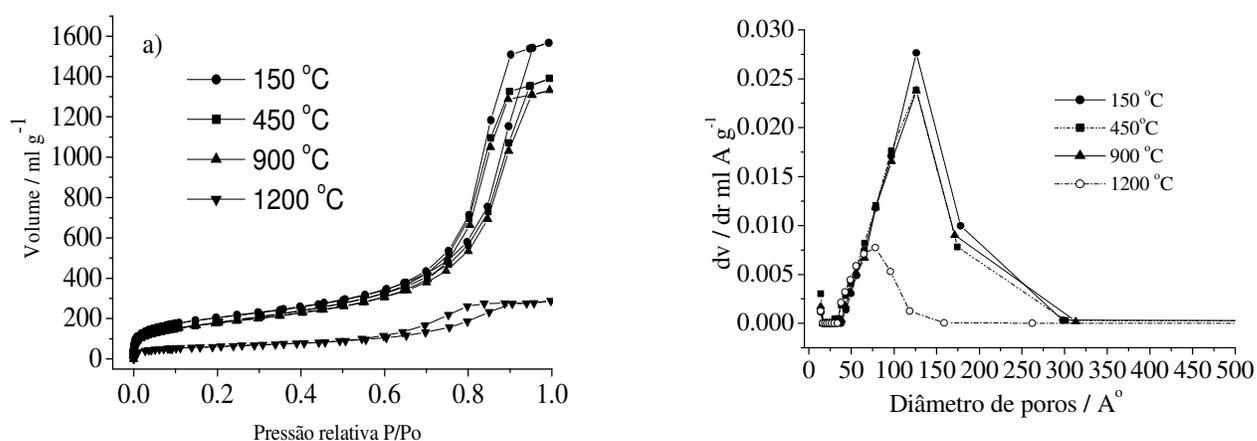
**Tabela 3:** Área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e volume de poros ( $p_v$ ) do óxido misto SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl, tratado termicamente: 150, 450, 900 e 1200 °C.

Amostra	T / °C	$S_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$p_v$ / ml g <sup>-1</sup>
	150	690	0,5
SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -	450	690	0,4
HCl	900	560	0,2
	1200	-	-

**Erro: ± 10%**

A Figura 2a mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o óxido misto, SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/HF tratados termicamente a 150, 450, 900 e 1200 °C. Como pode ser visto, as isotermas são bem distintas em comparação àquelas apresentadas pelo óxido misto SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/HCl. As isotermas apresentadas pelo óxido misto SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/HF são do tipo IV com presença de histerese em regiões de pressão relativamente alta ( $P/P_0 > 0,5$ ) característica de materiais mesoporosos<sup>79-81</sup>. A presença de histerese é devido ao fenômeno de

condensação capilar que é caracterizado pelo equilíbrio líquido-gás, ou seja, o gás condensa em líquido dentro dos poros, quando estão totalmente preenchidos, a pressões menores que a pressão de saturação do fluido devido ao maior grau de interação entre as partículas de gás adsorvente (fluido) dentro dos mesoporos<sup>80,81,85</sup>. As histereses são classificadas pela IUPAC<sup>57</sup> de acordo com suas formas, sendo que as formas apresentadas pelas histereses estão inteiramente relacionadas com a textura do material. Portanto, a histerese apresentada pelo óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{HF}$  é histerese  $\text{H}_2$  característica de materiais desordenados com heterogênea distribuição de poros.



**Figura 2:** a) Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  e b) Distribuição do tamanho de poros para o óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{HF}$  tratado termicamente a 150, 450, 900 e 1200 °C.

O óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{HF}$  sintetizado utilizando o ânion  $\text{F}^-$  (HF) como catalisador apresenta estrutura mesoporosa, bem diferente da estrutura microporosa apresentada pelo óxido misto sintetizado utilizando HCl como catalisador devido o processo de hidrólise e condensação serem acelerados<sup>47,80,86-88</sup> dando origem a uma estrutura mesoporosa desordenada.

Apesar de não ser muito bem esclarecido o mecanismo de ação do ânion  $F^-$ , o aumento na taxa de hidrólise e condensação é devido ao pequeno tamanho do ânion  $F^-$  que se difunde e liga-se diretamente ao átomo central de silício, por meio de ataque nucleofílico, reduzindo sua densidade eletrônica resultando no aumento de seu número de coordenação do silício de 4+ para 6+, formando um intermediário hexacoordenado<sup>82,87,88</sup>. Esta é uma possível explicação para formação de mesoporos quando utiliza ânions  $F^-$  como catalisador.

A Figura 2b mostra a distribuição do tamanho dos poros do material  $SiO_2/SnO_2-HF$  tratados termicamente a 150, 450, 900 e 1200°C obtidos utilizando os dados do ramo de dessorção das isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$ . Observou-se que o material também apresentou distribuição heterogênea de tamanho de poros, contendo poros de diferentes tamanhos na região mesoporosa com diâmetro médio de 126 Å. De forma semelhante ao que ocorreu com o material  $SiO_2/SnO_2-HCl$  também houve diminuição do volume de  $N_2$  adsorvido à medida que a temperatura foi elevada, como representado na Tabela 4.

**Tabela 4:** Área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e volume de poros ( $p_v$ ) do óxido misto  $SiO_2/SnO_2-HF$ , tratado termicamente: 150, 450, 900 e 1200 °C.

Amostra	T / °C	$S_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$p_v$ / ml g <sup>-1</sup>
$SiO_2/SnO_2-$ HF	150	730	2,4
	450	660	2,1
	900	640	2,0
	1200	220	0,5

**Erro: ± 10%**

Observa-se na Tabela 4, que quando o material foi tratado termicamente a 450 °C, houve diminuição da área superficial e também do volume de poros devido ao processo de policondensação entre os grupos silanóis (Si-OH) resultando na formação da ligação Si-O-Si e perda de água juntamente com a cristalização do SnO<sub>2</sub>. Pode-se considerar que no material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF a cristalização do SnO<sub>2</sub> ocorreu mais rapidamente em comparação ao material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl devido apresentar poros com diâmetros maiores permitindo assim com que o efeito da temperatura seja mais efetivo em comparação aos materiais que apresentam poros menores. É importante ressaltar que a temperatura apresenta efeitos diferentes de acordo com a distribuição do tamanho de poros. Este fenômeno é comprovado quando a temperatura é elevada a 900 °C no qual praticamente não ocorre mudança no valor de área e nem no volume de poros. Porém, quando o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF foi tratado termicamente a 1200 °C possivelmente houve colapso do poros menores e aumento no tamanho dos cristais de SnO<sub>2</sub>, resultando em uma grande diminuição no valor da área superficial e no volume de poros. Entretanto, vale ressaltar que não houve total colapso dos poros como ocorreu com o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl indicando que o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF apresenta maior estabilidade térmica. Isso pode estar relacionado com o fato deste material apresentar diâmetro de poros grande fazendo com que a ação da temperatura sobre as nanopartículas de SnO<sub>2</sub> seja maior, com isso há maior interação das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> com as partículas de SiO<sub>2</sub>.

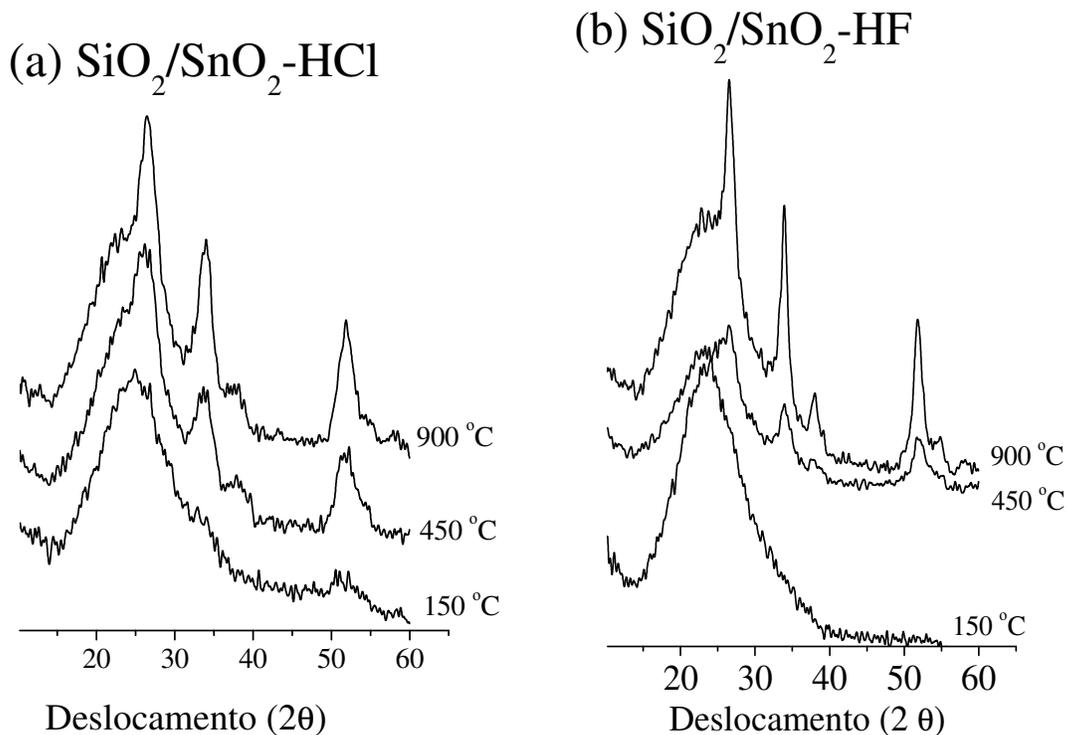
Esta diferença textural apresentada entre os materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF faz com que o material sintetizado utilizando o ânion F<sup>-</sup> como catalisador, apresente melhores resultados no possível desenvolvimento de sensores eletroquímicos devido sua estrutura mesoporosa permitir uma melhor

transferência de massas além de permitir uma maior funcionalização de sua superfície melhorando assim a sensibilidade e a resposta do sensor.

### **6.1.3 Difração de raios X pelo método pó.**

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X obtidos para os materiais,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ , tratados termicamente a 150, 450 e 900 °C por 1h, com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos componentes na matriz, principalmente os processos envolvendo a formação e transformação de fases cristalinas de  $\text{SnO}_2$ . Este estudo é de extrema importância uma vez que revela informações importantes a respeito da dispersão do  $\text{SnO}_2$  na matriz de sílica. A incorporação deste óxido numa matriz rígida como a sílica tem como objetivo aumentar a estabilidade e o número de sítios ácidos, melhorando o desempenho dos materiais em aplicações eletroquímicas e catalíticas nas quais o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  atua como suporte.

Observou-se que tanto o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  quanto o  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  apresentam – se na forma amorfa a temperatura de 150 °C, indicando que as pequenas partículas de  $\text{SnO}_2$  apresentam baixo grau de aglomeração, estando assim bem distribuídas por ambas as matrizes de sílica. Porém, quando ambos os materiais são tratados termicamente a 450 °C passam a apresentar picos de cristalização devido ao processo de nucleação e crescimento das partículas de  $\text{SnO}_2$ , sendo que a 900 °C estes picos se tornam mais intensos e bem definidos indicando que houve segregação de fases e formação de domínios de  $\text{SnO}_2$  enquanto a sílica permanece em condições amorfas. Os cristalitos de  $\text{SnO}_2$  formados são referentes à fase cassiterita<sup>14,89</sup>.



**Figura 3:** Difratomogramas de raios X obtidos para os materiais, (a)  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e (b)  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ , tratados térmicamente a 150, 450 e 900 °C por 1h.

Compreender os processos de cristalização ou transformações de fase é importante, pois a mudança na resposta nos dispositivos está diretamente relacionada com a mudança na fase cristalina e também com o colapso de poros na estrutura e diminuição da área superficial resultante destas transformações. Trabalhos anteriores, mostraram que o processo de cristalização do  $\text{SnO}_2$  varia de acordo com a quantidade de  $\text{SnO}_2$  na matriz de sílica<sup>14,89</sup>, métodos de formação (filme ou “bulk”) e com a temperatura.

Em materiais com  $\text{SnO}_2$  dispersos em matriz de sílica a transformação de amorfo para cristalino começa a ocorrer por volta de 400 °C<sup>83,90</sup>. É importante ressaltar que o  $\text{SnO}_2$  puro começa a cristalizar a 550 °C<sup>14</sup>. A Tabela

5 apresenta os índices de Miller e a posição dos picos ( $2\theta$ ) obtidos para os materiais  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ .

**Tabela 5.** Picos de difração e índices de Miller (hkl) para os materiais  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  tratados termicamente comparados com a fase cassiterita.

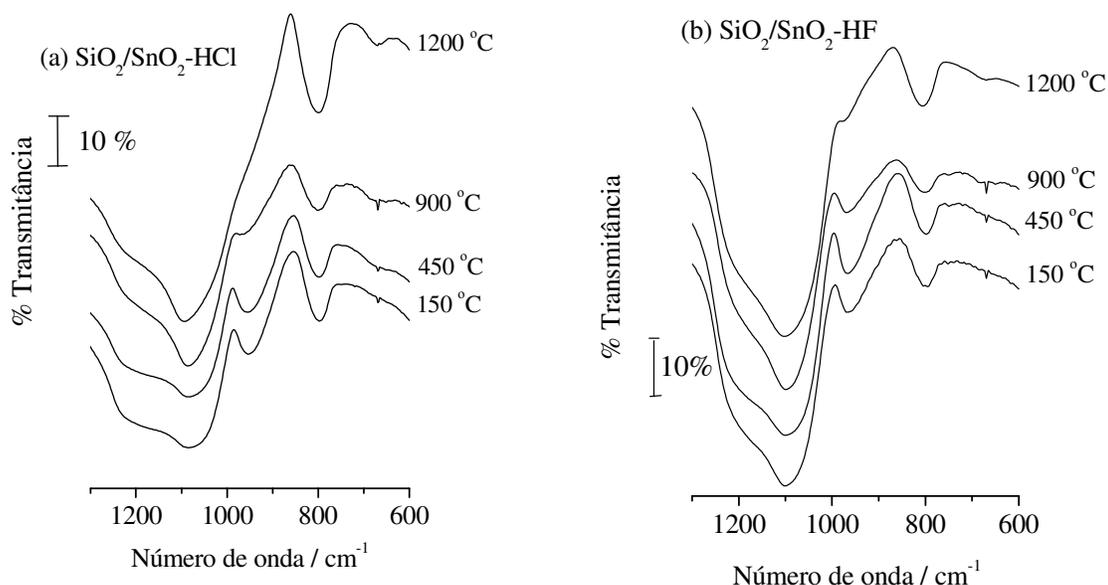
$\text{SnO}_2$ cassiterita*	hkl	$\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$ / $2\theta$	$\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ / $2\theta$
26,6	110	26,54	26,60
33,9	101	34,00	33,94
37,98	200	37,60	37,96
51,8	211	51,86	51,80

\*ref. JCPDS 41-1445 (1998)

#### 6.1.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) é uma das ferramentas mais utilizadas para estudar as mudanças na microestrutura de materiais a base de sílica, tratados termicamente, obtidos pelo processo Sol-Gel<sup>91,92</sup>. A Figura 4 mostra os espectros na região do infravermelho para os óxidos mistos a)  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e b)  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ , tratados termicamente: 150, 450, 900 e 1200 °C. Ambos os materiais apresentaram bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) por volta de 1100 referente ao estiramento simétrico ( $\nu\text{Si-O-Si}_{\text{sym}}$ ), 960 referente ao grupo funcional  $\text{Si-OH}$ <sup>93,94</sup>, 800 referente ao estiramento assimétrico ( $\nu\text{Si-O-Si}_{\text{asym}}$ ) e 670 correspondente ao estiramento simétrico ( $\nu\text{Sn-O-Sn}_{\text{sym}}$ )<sup>14</sup>. No material  $\text{SiO}_2$  puro, preparado pelo processo sol-gel, esta banda aparece por

volta de aproximadamente  $974\text{ cm}^{-1}$ <sup>95</sup>. O pequeno deslocamento apresentado pelos materiais  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  permite sugerir que está ocorrendo interação entre as partículas de  $\text{SnO}_2$  e o grupo funcional Si-OH referente as partículas  $\text{SiO}_2$  formando a ligação Si-O-Sn<sup>14,96</sup> na interface.



**Figura 4:** Espectros na região do infravermelho para os materiais  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ , tratados térmicamente a 150, 450, 900 e 1200 °C.

Observou-se na Figura 4a que à medida que aumentamos a temperatura o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  vai sofrendo mudanças em sua estrutura no qual a banda por volta de  $960\text{ cm}^{-1}$  vai diminuindo sua intensidade até desaparecer em 1200 °C. Isto provavelmente está ocorrendo devido ao total rompimento da ligação Si-O-Sn na interface decorrente do processo de segregação de fases no qual os grupos SiOH são totalmente policondensados seguidos pela formação de cristais de  $\text{SnO}_2$ <sup>14,96</sup>. A 1200 °C a banda por volta de  $670\text{ cm}^{-1}$  é intensificada confirmando a segregação de fases e formação da fase cristalina

de SnO<sub>2</sub>. Estes resultados estão em concordância com resultados apresentados pela difração de raios X.

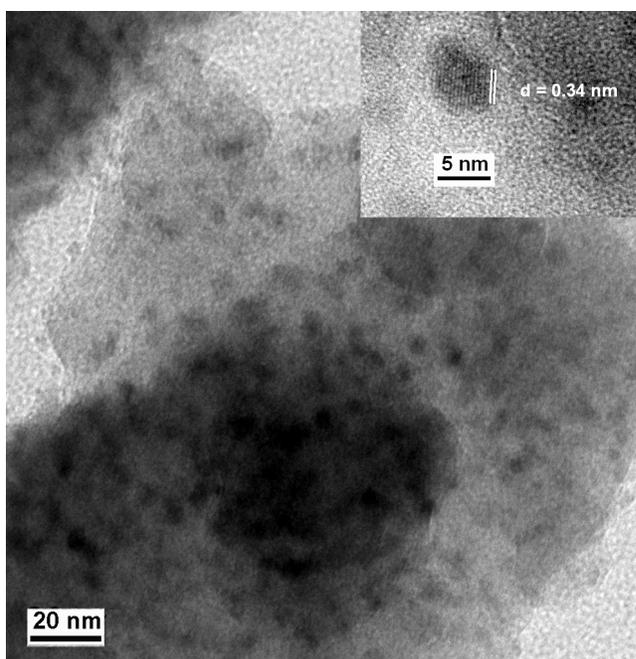
Entretanto, um comportamento diferente é observado para o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF, Figura 4b, quando submetido ao tratamento térmico. Observou-se que a 1200 °C a banda por volta de 960 cm<sup>-1</sup> apenas diminui sua intensidade não desaparecendo por completo, como ocorreu com o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl. A presença desta banda a 1200 °C indica que o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF apresenta a ligação Si-O-Sn na interface porém com formação da fase cristalina de SnO<sub>2</sub>. Este resultado sugere que o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF apresenta maior estabilidade térmica em relação ao SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl devido à presença de mesoporos, como mostrado pelo estudo das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>. A formação da fase cristalina de SnO<sub>2</sub> neste material também é evidenciada pela banda por volta de 670 cm<sup>-1</sup> referente a formação da ligação Sn-O-Sn no qual apresenta menor intensidade em relação ao material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl. Estes resultados também estão em concordância com resultados apresentados pela difração de raios X.

### **6.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).**

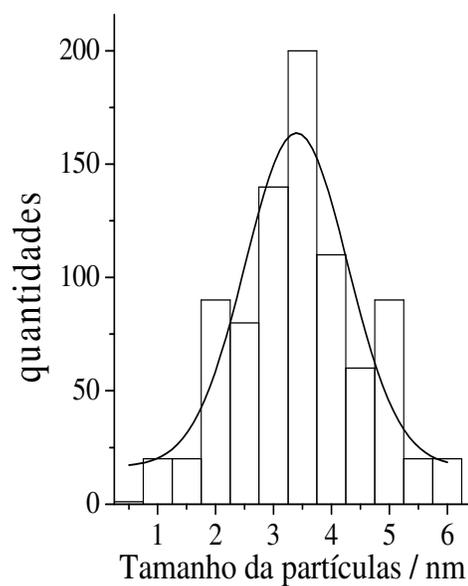
A Figura 5 mostra as micrografias de transmissão dos materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF submetidos ao tratamento térmico de 900 °C por 1h. Por meio das imagens de transmissão podemos comprovar a formação de nanopartículas cristalinas de SnO<sub>2</sub> na matriz de sílica e comparar com os resultados obtidos por difração raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Analisando a Figura 5, observou-se que as nanopartículas de SnO<sub>2</sub> encontram-se dispersas na matriz amorfa de sílica. Um estudo detalhado foi realizado isolando as imagens das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> onde

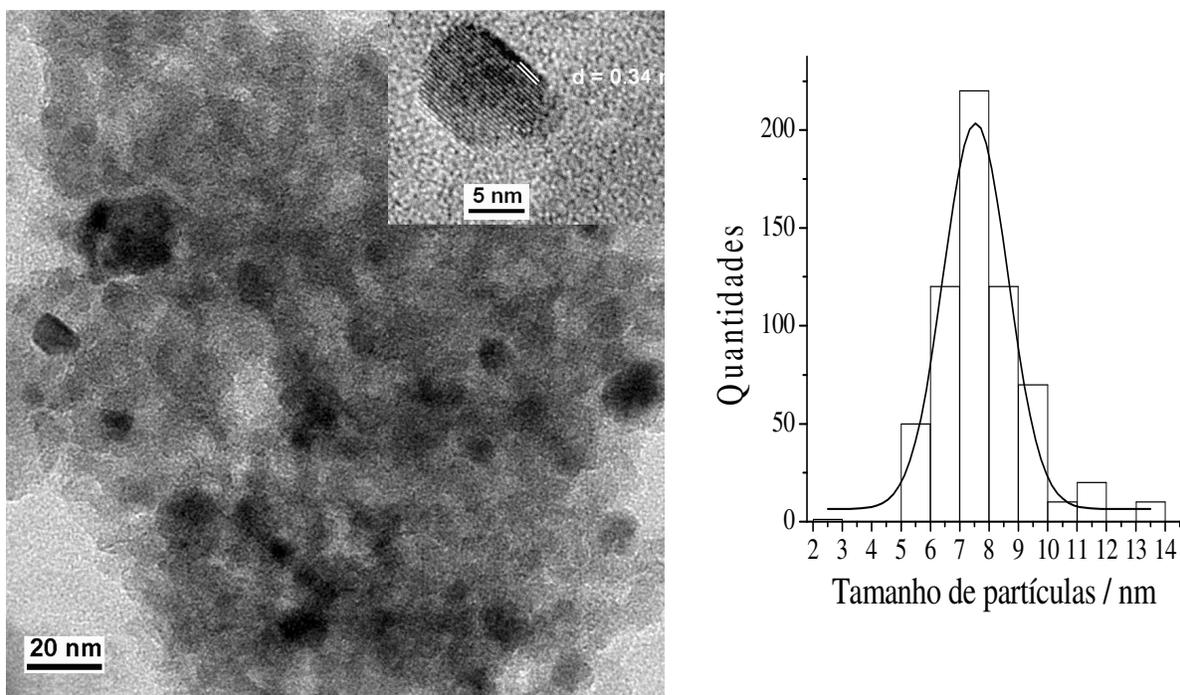
as ranhuras com espaçamento de 0,34 nm correspondem ao plano cristalográfico (110) da fase cassiterita<sup>83</sup> estando de acordo com os resultados obtidos por difração de raios X.

A curva de distribuição do tamanho das partículas de ambos os materiais são mostradas na Figura 5 sendo que o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl apresentou nanopartículas de SnO<sub>2</sub> com tamanho médio de 3,7 ± 1,1 nm e o SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF apresentou nanopartículas de SnO<sub>2</sub> com tamanho médio de 7,8 ± 1,6 nm.



SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl





SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF

**Figura 5:** Micrografias de transmissão dos materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF submetidos ao tratamento térmico de 900 °C por 1h

A diferença no tamanho das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> apresentadas pelos materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF submetidos ao tratamento térmico de 900 °C, pode estar relacionada com a diferença na estrutura porosa apresentada pelos materiais, ou seja, o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF possui maior tamanho de partículas de SnO<sub>2</sub> devido apresentar estrutura mesoporosa com diâmetro de poros bem maiores que o SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl com isso o efeito da temperatura é mais efetivo resultando em uma maior nucleação o que resulta em partículas cristalinas maiores. É importante ressaltar que o tamanho das partículas estão diretamente relacionadas com a quantidade de SnO<sub>2</sub> e com a temperatura de tratamento<sup>14</sup>.

### 6.1.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

A espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X foi utilizada para obter informações sobre as espécies químicas, estados de oxidação e razões atômicas na superfície dos materiais. Na Tabela 6 são apresentados os valores das energias de ligação (eV) e as razões atômicas, Sn/Si, obtidos para os materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF, tratados térmicamente: 150 e 900 °C.

O valor da energia de ligação para o nível O1s do oxigênio ligado ao silício, Si-O, e para o oxigênio ligado ao estanho, Sn-O, não sofreram significativa variação após serem submetidos ao tratamento térmico quando comparados aos valores de energia dos óxidos puros de SiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> sendo respectivamente, 532,7 e 530,4 eV<sup>95,97-100</sup>. Similarmente, o valor da energia de ligação para o nível Si 2p para os materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF, tratados térmicamente: 150 e 900 °C, foi de 103,5 eV semelhante ao valor observado para o óxido puro SiO<sub>2</sub><sup>95,97</sup>.

**Tabela 6:** Valores das energias de ligação (eV) e as razões atômicas, Sn/Si, para os materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF, tratados térmicamente: 150 e 900 °C.

Materiais	T / °C	Energias de ligação / eV				Razões atômicas Sn/Si
		O 1s		Sn 3d <sub>5/2</sub>	Si 2p	
		Sn-O	Si-O			
SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -HCl	150	530,0	532,5	486,7	103,5	0,044
	900	530,8	532,8	487,5	103,5	0,038
SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -HF	150	530,1	532,6	486,7	103,5	0,037

	900	530,7	532,8	487,3	103,5	0,018
SnO <sub>2</sub>		530,4		486,2		
SiO <sub>2</sub>			532,7		103,5	

Erro:  $\pm 0,3$  eV

Agora, os valores de energia de ligação para o nível Sn  $3d_{5/2}$  para os materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF, tratados termicamente: 150 e 900 °C, apresentaram-se deslocados para maiores valores de energia quando comparados com aqueles referentes ao óxido SnO<sub>2</sub> puro. SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl: 486,7 (150 °C) e 487,5 (900 °C) e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF: 486,7 (150 °C) e 487,3 (900 °C). Estes valores referem ao Sn (IV) e estão deslocados devido ocorrer polarização da ligação Sn-O em virtude da interação do Sn com as espécies SiOH, sugerindo a existência das ligações Si-O-Sn. O alto deslocamento da energia para o nível Sn  $3d_{5/2}$ , aproximadamente 1 eV, comparado com o SnO<sub>2</sub> puro também foi mostrado em outros trabalhos<sup>95,100</sup>. Valores de energia de ligação semelhante aos obtidos para os materiais aquecidos a 900 °C (487,5 eV) também foram obtidos por Sharma e colaboradores que está relacionado com o fato de formar espécies de O<sup>-</sup> quando o SnO<sub>2</sub> é submetido a temperaturas superiores a 180 °C, com isso mais elétrons são transferidos do átomo de Sn para o oxigênio fazendo com que sua energia de ligação aumente<sup>101</sup>.

As razões atômicas dos materiais apresentadas na Tabela 6, também sofrem mudanças com o tratamento térmico, sendo SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl: 0,044 (150 °C) e 0,038 (900 °C) e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF: 0,037 (150 °C) e 0,018 (900 °C).

Essa diminuição dos valores das razões atômicas pode estar relacionada com a difusão das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> para dentro da matriz de sílica, SiO<sub>2</sub>, formando aglomerados cristalinos maiores ao longo do processo de cristalização quando os materiais são submetidos ao tratamento térmico, como

mostrado pela difração de raios-X, Figuras 4a e 4b. Esta observação é similar ao estudo realizado por Jiménez e colaboradores<sup>95</sup> no qual filmes de SnO<sub>2</sub> foram depositados sobre a superfície de sílica, SiO<sub>2</sub>.

### 6.1.7 Medidas de condutividade elétrica

Tendo em vista a aplicação destes materiais (SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF) como substratos na construção de sensores eletroquímicos, a magnitude da condução elétrica nestes sólidos é significativa no desempenho dos eletrodos. Os valores obtidos através do método de quatro-pontas<sup>41,102</sup> para os materiais estão apresentados na Tabela 7 e foram calculados a partir da fórmula:  $\rho = R \cdot W \cdot F_2 \cdot F_4$ , onde a condutividade  $\sigma = \rho^{-1}$ . Deve-se levar em consideração que R é resistência elétrica, W espessura do disco e F<sub>2</sub> e F<sub>4</sub> são fatores de correção sendo respectivamente, 0,5 e 0,9816. Um estudo de como a propriedade de condução elétrica se altera nos sólidos calcinados em diferentes temperaturas também foi realizado. Na Tabela 7 estão apresentados os valores de condutividade elétrica para os materiais calcinados a 450, 900 e 1200 °C no qual foram posteriormente misturados mecanicamente com grafite em pó.

**Tabela 7:** Valores de condutividade para os materiais SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl e SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF, como sintetizados e calcinados a 450, 900 e 1200 °C.

<b>SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-HCl</b>	<b>Condutividade (<math>\sigma</math>) S / cm<sup>2</sup></b>
Como sintetizado	5,7
450 °C	20,4
900 °C	22,7
1200 °C	29,15
<hr/>	
<b>SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-HF</b>	
Como sintetizado	2,3

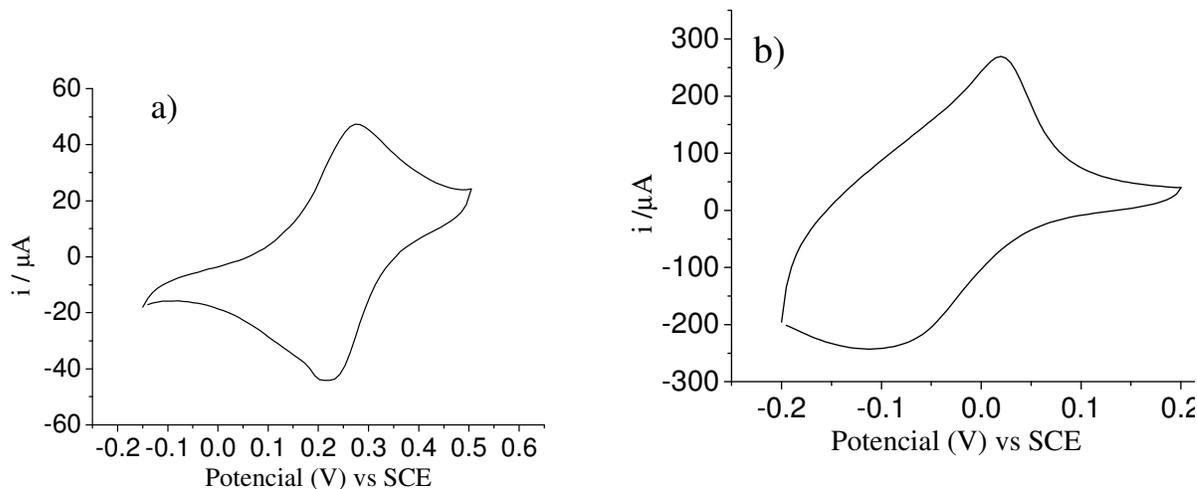
450 °C	2,6
900 °C	3,2
1200 °C	9,7

Os resultados obtidos mostraram que a condutividade de ambos os materiais aumentaram com o aumento da temperatura o que já era esperado pelo fato do SnO<sub>2</sub> ser um semicondutor<sup>102</sup> com um band gap variando entre 3,6 a 3,9 eV dependendo do método de síntese. Em magnitude, o valor de condutividade obtido para ambos os materiais como sintetizado, mostrou-se maior para o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl em relação ao SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF. Levando em consideração que a quantidade de grafite em pó em ambos os materiais é a mesma, o maior valor de condutividade apresentado pelo material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl está relacionado com o fato deste material apresentar menor volume de poros comparado ao material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF, com isso as partículas de grafite ficam mais próximas facilitando a condução de elétrons o que resulta em maior valor de condutividade. Agora, quando tratados termicamente, os valores de condutividade para o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl continuam sendo maiores, fato este que está relacionado com o tamanho dos cristalitos de SnO<sub>2</sub><sup>102</sup>. Levando em consideração o modelo de “contorno de grãos”<sup>103</sup>, quanto maior o tamanho dos cristalitos de SnO<sub>2</sub> mais próximos e ligados estarão os cristalitos resultando em um maior valor de condutividade. Porém, os resultados obtidos não estão em concordância com este modelo sendo que como mostrado pelos resultados de transmissão eletrônica, o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HCl apresentou menor valor a 900 °C (3,7 nm) em relação ao SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF (7,5 nm). De acordo com o modelo de contorno dos grãos o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF deveria apresentar maior valor de condutividade, mas não é o que acontece. A possível explicação para este desvio pode ser o fato do material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-HF mesmo apresentando cristalitos de SnO<sub>2</sub> maiores

também apresentar volume de poros bem superiores ao material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  com isso há um menor contato entre os cristalitos fazendo com que o material apresente menor valor de condutividade. Sendo assim, o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  deverá apresentar melhor resposta eletroquímica quando usado como substrato base.

### **6.1.8 Medidas eletroquímicas**

Levando em consideração os resultados de condutividade obtidos para os materiais  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  foi realizado um teste eletroquímico para estudar o comportamento destes materiais quando utilizados como substrato base no possível desenvolvimento de um sensor eletroquímico. A Figura 6 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  sem tratamento térmico, após a imobilização do corante catiônico, Azul de Meldola, na superfície. A imobilização do corante catiônico nos materiais deu se por meio da imersão em solução de Azul Meldola na concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 6:** Voltamogramas cíclicos dos materiais a)  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e b)  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  sem tratamento térmico, após a imobilização do corante catiônico, Azul de Meldola, na superfície. Resultados obtidos em  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio.

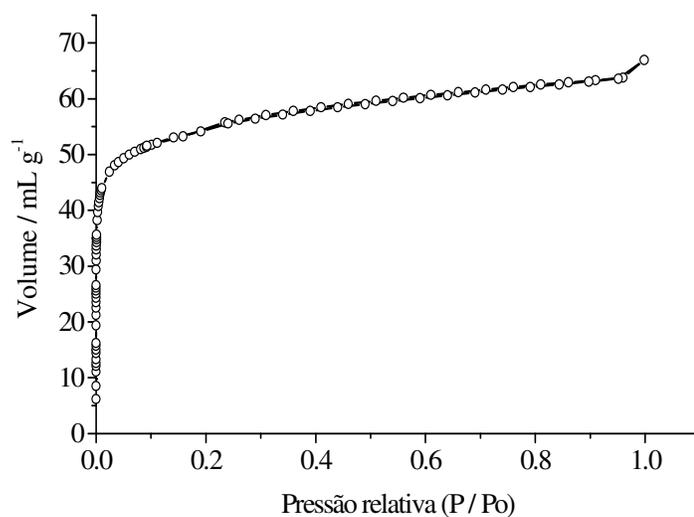
Observou-se na Figura 6a que o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  apresentou menor corrente capacitiva e melhor resolução dos picos anódico e catódico em relação ao material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ , Figura 6b. Estas características são devido o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  apresentar maior condutividade e menor área superficial em comparação ao material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ , facilitando assim a transferência de elétrons pelo azul de meldola na superfície do eletrodo. Agora a diferença no valor do potencial (E) pode estar relacionada com a diferença na estrutura porosa apresentada pelos materiais, como mostrado anteriormente, proporcionando diferentes formas de interações entre o corante e o material. É importante ressaltar que para o eletrodo apresentar boa resposta eletroquímica, ou seja, ter alta sensibilidade, deve apresentar baixa corrente capacitiva, portanto, o eletrodo preparado com o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$

possivelmente apresentará melhor resposta em relação ao eletrodo  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ -HF no possível desenvolvimento de um sensor eletroquímico.

**II) Óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  obtido pelo processo sol-gel utilizando dibutildiacetato de estanho. Estudo das propriedades eletrocatalíticas frente à oxidação do NADH.**

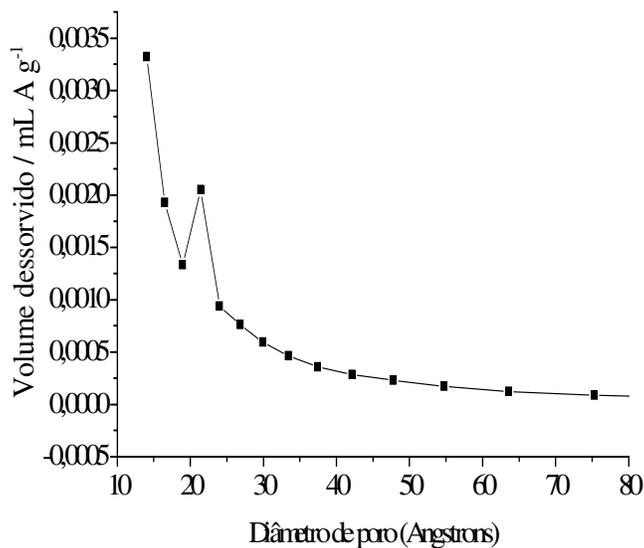
## **6.2 Análise química, valor de área superficial e distribuição de poros.**

A quantidade de  $\text{SnO}_2$ , em % massa, para os material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  foi obtida utilizando a espectroscopia de fluorescência de raios X. O resultado obtido mostrou que o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  apresentou 25 % de  $\text{SnO}_2$ . Sabendo que o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  seria utilizado como suporte para incorporação de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  e que a ligação do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  com sílica não é estável<sup>75</sup>, uma atenção foi voltada para obter um material com alta concentração de  $\text{SnO}_2$ , tendo como objetivo obter grande número de sítios ácidos (Brønsted e Lewis) favorecendo a incorporação de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  na superfície. Sendo assim, foi utilizado com fonte de estanho,  $\text{SnO}_2$ , o dibutildiacetato de estanho, devido ser menos reativo comparado ao  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , evitando assim que haja segregação de fases. A Figura 7a, mostra a isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  do material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Observou-se, que este material apresenta isoterma do tipo I, conforme a classificação da IUPAC<sup>79,80</sup>, que é característico de materiais microporosos. Nos materiais microporosos a saturação ocorre em pressões relativamente baixas,  $p/p_0 \approx 0,4$ , resultado do rápido enchimento dos poros por nitrogênio que é usado como adsorvente.



**Figura 7a:** Isotherma de adsorção/dessorção de  $N_2$  do material  $SiO_2/SnO_2/Sb_2O_5$ .

Observou-se também que este material não possui distribuição uniforme dos poros, apresentando poros com diâmetro menores que  $21 \text{ \AA}$ , Figura 7b, área superficial,  $S_{BET}$ , de  $164 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume médio de poros de  $0,55 \text{ mL g}^{-1}$ .



**Figura 7b:** Distribuição dos poros do material  $SiO_2/SnO_2/Sb_2O_5$ .

Os pequenos valores de área superficial e volume de poros apresentados são devido a incorporação do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  ocorrer apenas na superfície do  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , estando altamente disperso. A incorporação do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  foi realizada pela técnica de enxerto, no qual o sólido é obtido por meio da reação em fase líquida sobre um suporte, contendo íon metálico utilizando como precursores haletos ou alcóxidos<sup>75</sup>.

### **6.2.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).**

A espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X foi utilizada para obter informações sobre as espécies químicas, estados de oxidação e razões atômicas na superfície do material. A Tabela 8 mostra as energias de ligação dos níveis  $\text{Si}2p$ ,  $\text{Sb}3d_{3/2}$ ,  $\text{Sn}3d_{5/2}$  e  $\text{Sb}4d$  para o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

Os valores para os níveis  $\text{Sb}3d_{3/2}$  e  $\text{Sb}4d$  estão de acordo com aqueles apresentados pelo óxido  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  puro, confirmando a incorporação desta espécie nas matrizes  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ . A modificação da superfície pela adsorção do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  pode ocorrer pela formação de uma fase de antimonato de estanho, semelhante ao que ocorreu na incorporação do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  na superfície de óxidos mistos contendo Zr e Ti<sup>17,18</sup>.

Agora, os valores para os níveis  $\text{Sn}3d_{5/2}$  apresentaram-se deslocados para maiores valores de energia quando comparados com aqueles referentes ao óxido  $\text{SnO}_2$  puro. Estes valores referem ao Sn (IV) e estão deslocados devido ocorrer polarização da ligação Sn-O em virtude da interação do Sn com as espécies SiOH e SbOH presentes na superfície dos materiais, sugerindo a existência das ligações Si-O-Sn e Sn-O-Sb.

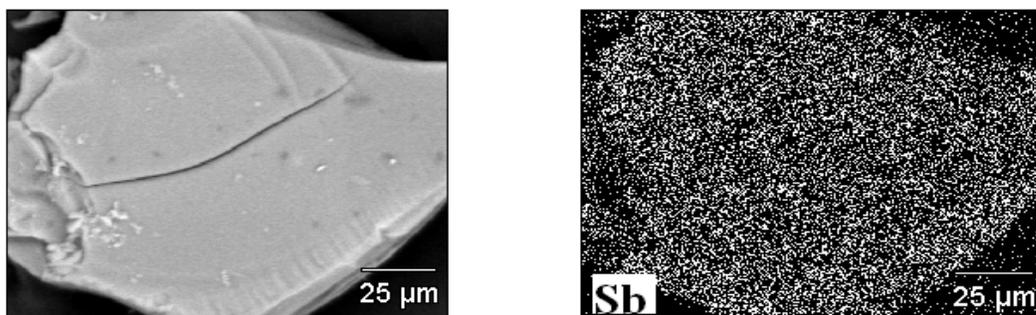
**Tabela 8:** Energias de ligação dos níveis Si2p, Sb3d<sub>3/2</sub>, Sn3d<sub>5/2</sub> e Sb4d para o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/ Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e as concentrações atômicas das espécies SnO<sub>2</sub> e Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Amostras	Si2p	Sb3d <sub>3/2</sub>	Sn3d <sub>5/2</sub>	Sb4d	Concentrações % atômicas	
					SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
SiO <sub>2</sub> /25% SnO <sub>2</sub> / Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	103,3	540,4	486,8	35,5	0,2	0,7
SnO <sub>2</sub> <sup>14</sup>			486,5			
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>104</sup>		540,5		35,2		
SiO <sub>2</sub> <sup>14</sup>	103,2					

\* Erro ± 0,3 eV

### 6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A análise por microscopia eletrônica de varredura acoplada com EDS, na magnitude utilizada, foi utilizada para avaliar o grau de dispersão de antimônio, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, na matriz SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>.



**Figura 8:** Microscopia eletrônica de varredura do material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/ Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e mapeamento do Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em sua superfície.

Observou-se pela Figura 8, que a incorporação do Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na superfície do material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, ocorreu de forma homogênea e bem dispersa, não

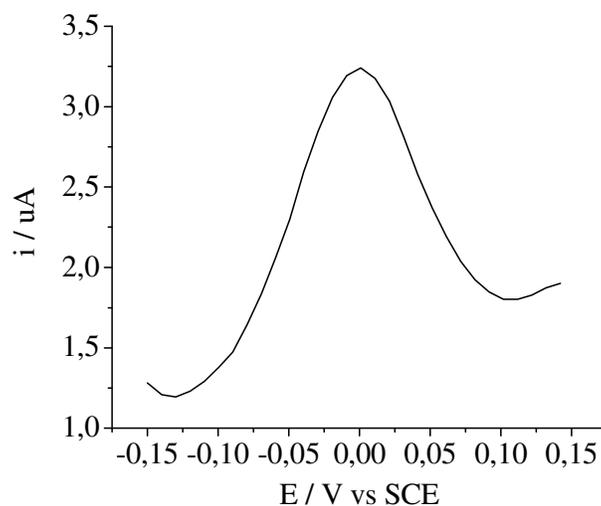
havendo aglomeração de partículas grandes de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Esta dispersão uniforme do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  garante que o material seja bom trocador iônico devido a presença de grupos  $\text{SbOH}$ , ácidos de Brønsted, que irá favorecer a imobilização do corante catiônico, Azul de Meldola, visando a construção do biossensor eletroquímico.

### **6.2.3 Medidas eletroquímicas e estudo da eletrooxidação do NADH**

As medidas eletroquímicas foram obtidas utilizando o eletrodo formado pela mistura mecânica do material, SiSnSbMB, com grafite em pó, no qual foi designado anteriormente como SiSnSbMB/C. As medidas eletroquímicas em relação à oxidação da coenzima NADH foram realizadas em 10 mL de solução aquosa de  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 7,3 sendo o NADH previamente dissolvido em solução aquosa de  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 7,3 antes que as medidas eletroquímicas fossem realizadas. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em pH 7,3 devido a reação completa de oxi-redução do  $\text{NADH}/\text{NAD}^+$  envolver a participação de dois elétrons e um próton. Conseqüentemente, a forma estrutural do corante Azul de Meldola que é dependente do valor de pH também envolve a participação de dois elétrons e um próton em pH em torno de 7<sup>105</sup>. Portanto esta é condição ideal para que o processo de eletrooxidação do NADH ocorra.

Inicialmente foi determinada a quantidade de azul de meldola eletroativa na superfície do eletrodo de disco rígido, SiSnSbMB/C, por meio da integração da área do pico anódico (Figura 9) obtido utilizando a

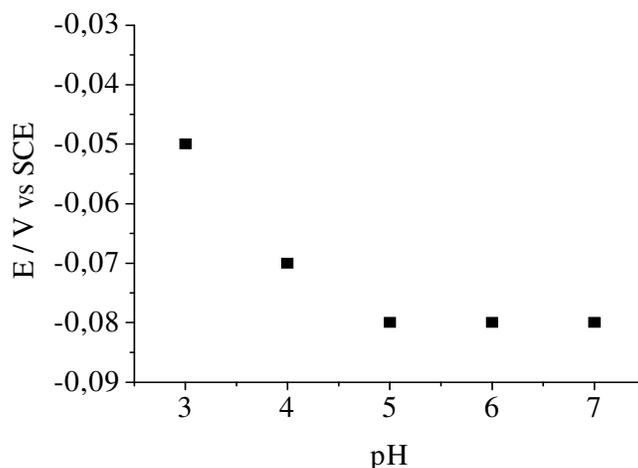
voltametria de pulso diferencial. A quantidade de espécies eletroativas estimada foi de  $2,5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ .



**Figura 9:** Voltamograma de pulso diferencial do material SiSnSbMB/C obtido em KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7, em atmosfera de nitrogênio.

A influência do pH no comportamento do eletrodo SiSnSbMB/C também foi estudado por meio da obtenção dos voltamogramas de pulso diferencial com o pH da solução aquosa de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  variando de 4 – 7 na ausência de NADH. A Figura 10 mostra que o potencial (E) varia para valores mais negativos em  $\text{pH} < 5$ , porém para valores de  $\text{pH} \geq 5$  o potencial permanece constante,  $E = -0,08 \text{ V}$ , diferente do que ocorre quando o corante Azul de Meldola está em livre em solução ou imobilizado em eletrodos de grafite no qual o potencial varia drasticamente com a variação do  $\text{pH}^{106,107}$ . A possível explicação para o deslocamento do potencial para valores de  $\text{pH} < 5$  está relacionado com o fato de ocorrer a protonação do corante Azul de Meldola interferindo assim no potencial, porém para valores de  $\text{pH} \geq 5$  o potencial permanece praticamente constante, em virtude da matriz SiSnSb ser

altamente ácida e proteger o azul de meldola de possíveis protonações devido a presença de fortes interações, estando fortemente confinado nos poros da matriz, semelhante a outros trabalhos envolvendo o azul de meldola adsorvido em matrizes contendo Ti e Zr<sup>105,108,109</sup>.

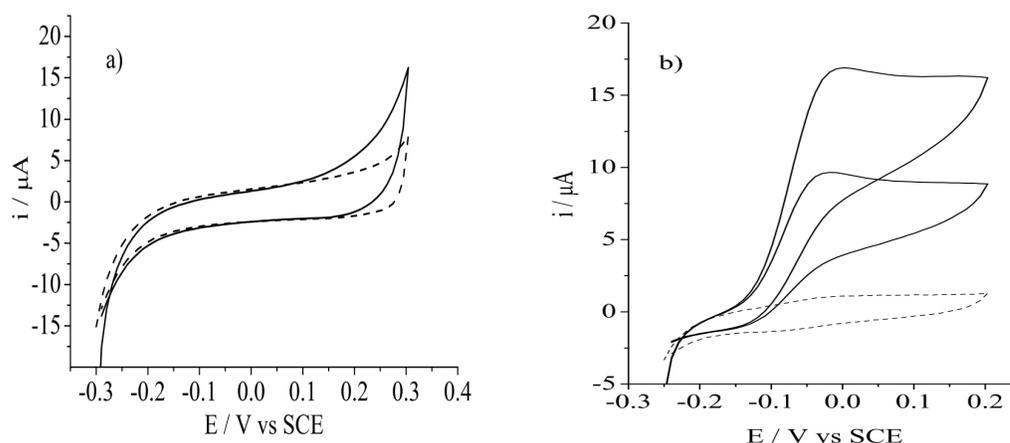
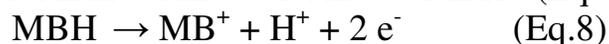


**Figura 10:** Influência da variação do pH no potencial do eletrodo de disco SiSnSbMB/C, resultados obtidos em solução aquosa de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio.  $v=0,01 \text{ Vs}^{-1}$ .

Com o objetivo de estudar a atividade eletrocatalítica do eletrodo SiSnSbMB/C, foi realizado um teste preliminar imergindo o eletrodo sem a presença de Azul de Meldola, SiSnSb/C, na solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> contendo  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de NADH. Observou-se que não houve mudança na corrente catalítica (Figura 11a) indicando que nenhum processo eletrocatalítico está ocorrendo na superfície do eletrodo SiSnSb/C, porém quando o mesmo teste é realizado com o eletrodo contendo azul de meldola, SiSnSbMB/C, observa-se aumento significativo da corrente catalítica que é proporcional ao aumento da concentração de NADH. Este aumento da corrente com o aumento da concentração de NADH indica que esta ocorrendo

um processo electrocatalítico na superfície do eletrodo mediado pelo corante azul de meldola (Figura 11b). Sendo assim, o eletrodo contendo azul de meldola, SiSnSbMB/C, pode ser utilizado para determinação de NADH visando o desenvolvimento de um biossensor electroquímico.

Este comportamento é característico de um processo electrocatalítico de oxidação no qual o mediador azul de meldola reduzido, MB<sub>red</sub>, é oxidado a MB<sub>oxi</sub> via dois elétrons e um próton, e este produto reage com NADH que é oxidado a NAD<sup>+</sup> na superfície do eletrodo.

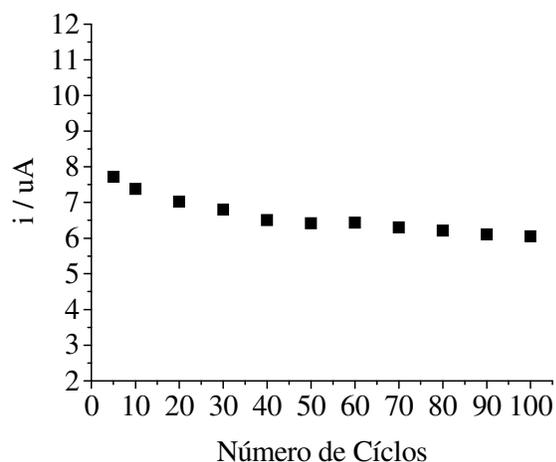


**Figura 11:** a) Resposta do eletrodo SiSnSb/C na presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de NADH e b) Resposta do eletrodo SiSnSbMB/C na presença de  $3 \times 10^{-4}$  e  $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de NADH. Dados obtidos em KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,3, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio.

Uma excelente característica apresentada pelo eletrodo SiSnSbMB/C foi a significativa redução do sobrepotencial de oxidação do NADH, aproximadamente 0,0 V, valor este diferente dos encontrados em outros

trabalhos reportados na literatura,  $-0,14 \text{ V}^{18}$ ,  $-0,12 \text{ V}^{21}$ ,  $-0,05 \text{ V}^{106}$ ,  $-0,10 \text{ V}^{110}$ ,  $-0,12 \text{ V}^{111}$ . Vale ressaltar que estes valores são bem diferentes dos valores de potencias apresentados para oxidação do NADH em eletrodos convencionais como, platina (Pt), ouro (Au) e carbono vítreo (GC) que é em torno de  $1 \text{ V}^6$ . O baixo potencial de eletrooxidação apresentado pelo eletrodo SiSnSbMB/C referente à oxidação do NADH é muito importante em processos electrocatalíticos, em virtude de evitar que espécies facilmente oxidáveis presentes em amostras reais, como dopamina e ácido ascórbico<sup>112</sup>, interfiram no processo de oxidação, além de evitar a adsorção de produtos intermediários da reação de oxidação do NADH na superfície do eletrodo<sup>111,113</sup>. A possível adsorção destes intermediários de reação faz com que o eletrodo perca a sensibilidade e se torne inativo com o decorrer das análises. O baixo potencial de eletrooxidação obtido pelo eletrodo SiSnSbMB/C é fruto da combinação do corante azul de meldola com a matriz  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ , que tem como principais características propriedades semicondutoras e presença de sítios ácidos que fará com que o azul de meldola fique fortemente imobilizado na matriz resultando em uma boa cinética de transferência de elétrons nos processos de eletrooxidação do NADH.

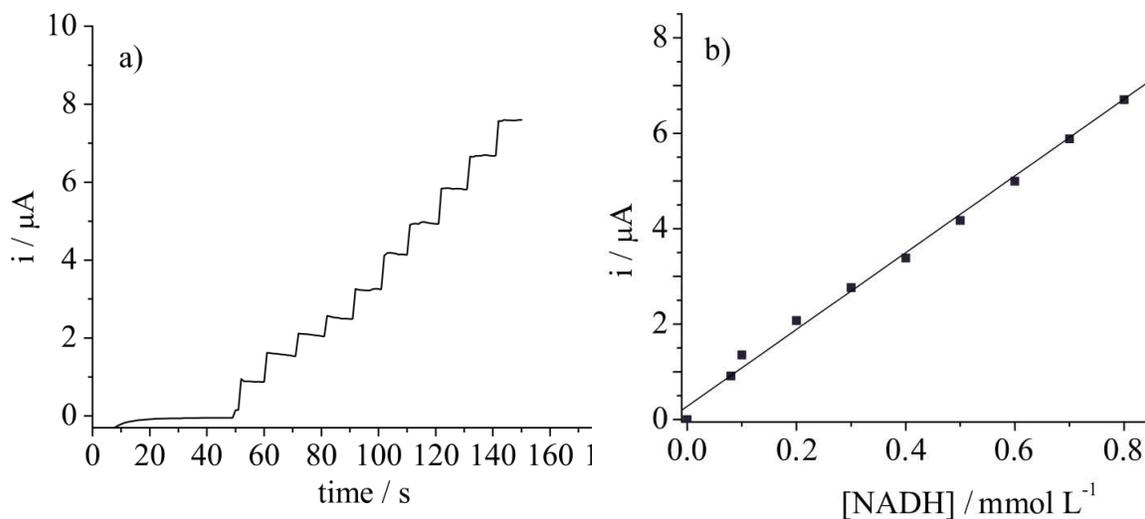
A estabilidade do eletrodo de disco rígido também foi estudada (Figura 12) na presença de  $4 \text{ mmol L}^{-1}$  de NADH, sendo que depois de 100 ciclos uma pequena mudança na intensidade de corrente foi observada, aproximadamente 10 %, permanecendo praticamente constante, indicando que o corante azul de meldola está fortemente ligado à matriz SiSnSb, não sendo lixiviado durante às análises. Outra característica importante, é que este eletrodo permaneceu ativo durante meses sem perda da atividade electrocatalítica.



**Figura 12:** Estudo da estabilidade do eletrodo na presença de 4 mmol L<sup>-1</sup> de NADH. Dados obtidos em solução aquosa de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,3 em atmosfera de nitrogênio.  $\nu = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$ .

#### 6.2.4 Determinação do NADH

Após comprovar a atividade electrocatalítica do eletrodo, SiSnSbMB/C, foi realizada a determinação do NADH com a concentração variando  $8 \times 10^{-5}$  e  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando a técnica de cronoamperometria, com potencial fixo em  $-0,05 \text{ V}$ , como pode ser visto pela Figura 13a. Este eletrodo apresentou excelente resposta electrocatalítica com a concentração de NADH variando  $8 \times 10^{-5}$  e  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , obtendo-se assim uma curva analítica linear (Figura 14b) que pode ser expressa pela equação:  $i(\mu\text{A}) = 0,00276 (\pm 0,00087) + 8,1 (\pm 0,17)[\text{NADH}] / \text{mmol L}^{-1}$  com  $r = 0,998$ .

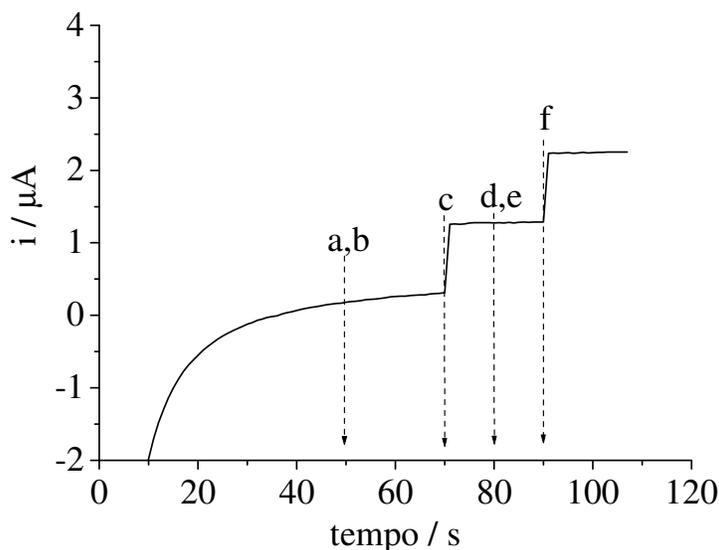


**Figura 13:** a) Eletrooxidação do NADH pelo eletrodo SiSnSbMB/C, b) Curva de calibração,  $i \times [\text{NADH}]$ , com a concentração variando  $8 \times 10^{-5}$  e  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Dados obtidos em KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,3, em atmosfera de nitrogênio.

Observou-se também pela Figura 13a, que a intensidade da corrente ( $i$ ) aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de NADH indicando que o eletrodo apresenta boa atividade eletrocatalítica em direção à oxidação do NADH. Outra característica apresentada pelo eletrodo SiSnSbMB/C foi a boa repetibilidade para determinação do NADH, com desvio padrão de 5%, levando em consideração 10 determinações com a concentração de NADH em  $7,8 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

O eletrodo apresentou um limite de detecção de  $1,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, calculado usando a razão  $3\sigma/\text{coeficiente angular}$ , no qual  $\sigma$  refere-se ao valor do desvio padrão obtido levando em consideração os valores de corrente apresentados pelo eletrodo na ausência do analito, de acordo com a IUPAC<sup>114</sup>. Neste eletrodo também foi investigada a possível interferência que o ácido ascórbico e a dopamina poderiam exercer na determinação do NADH, devido serem os interferentes mais comuns em amostras reais. Esta análise foi

realizada por meio da técnica de cronoamperometria, com o potencial fixo em -0,05 V. Observou-se pela Figura 14, que após sucessivas adições de ácido ascórbico juntamente com dopamina nas concentrações  $4 \times 10^{-4}$  (a,b) e  $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (d,e) não interferem na determinação de NADH no qual a corrente catalítica aumenta com o aumento da concentração. A não interferência é comprovada pelo não aumento da corrente catalítica à medida que o ácido ascórbico e a dopamina são adicionados simultaneamente nos tempos de 50 e 80 s.



**Figura 14:** Estudo da interferência do ácido ascórbico e da dopamina na determinação de NADH nas concentrações de  $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (c) e  $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (f). Dados obtidos em KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,3, em atmosfera de nitrogênio.

Este teste é muito importante para que o eletrodo SiSnSbMB/C possa ser possivelmente aplicado na determinação de NADH em amostras reais. A Tabela 9 mostra a comparação quanto a eficiência do eletrodo SiSnSbMB/C

no processo de eletrooxidação do NADH em relação a outros eletrodos recentemente reportados na literatura.

**Tabela 9:** Comparação entre o eletrodo SiSnSbMB/C com outros eletrodos modificados em relação a eletrooxidação do NADH.

<b>Materiais Modificados</b>	<b>Mediadores</b>	<b>Limite de detecção (Mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Potencial</b>	<b>Sensibilidade <math>\mu\text{ALmmol}^{-1}</math></b>
SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Azul de Meldola	0,15x 10 <sup>-6</sup>	-0,05V vs. SCE	8,1
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /PO <sub>4</sub> <sup>21</sup>	Azul de Meldola	8,0x10 <sup>-6</sup>	-0,12V vs. SCE	0,58
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>1</sup> <sub>8</sub>	Azul de Meldola	3,0x10 <sup>-6</sup>	-0,14V vs. SCE	0,94
Óxido de Zinco <sup>111</sup>	Azul de Meldola	10x10 <sup>-6</sup>	0,0V vs. Ag/AgCl	-
Nanotubos de Carbono <sup>115</sup>	Boro dopado	0,05x10 <sup>-6</sup>	0,3V vs. SCE	2,25
Eletrodo de pasta de carbono <sup>116</sup>	(4-NPHN)	0,25x10 <sup>-6</sup>	0,1V vs. Ag/AgCl	0,5
Zeolite <sup>117</sup>	Fenotiazina	-	0,26V vs. SCE	-
Mesoporos de carbono ordenado <sup>110</sup>	Azul do Nilo	1,2x10 <sup>-6</sup>	-0,1V vs. Ag/AgCl	0,648
Carbono vítrio <sup>118</sup>	Ácido Xanturenico polimerizado	0,1x10 <sup>-6</sup>	0,1V vs. Ag/AgCl	2,2

4-NPHN: 4-nitrofitalonitrila. Ag/AgCl vs. SCE = -0,045 V.

Observou-se que o eletrodo SiSnSbMB/C apresentou limite de detecção semelhante aos eletrodos contendo os mediadores azul do nilo e azul de meldola. Porém, sua sensibilidade é muito superior em relação aos demais eletrodos comparados, indicando que este eletrodo tem potencial aplicabilidade na determinação de NADH em amostras reais.

*IV) Formação do filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na superfície do material cerâmico, SiO<sub>2</sub>/C, obtido pelo processo sol-gel. Estudo das propriedades eletrocatalíticas frente à oxidação da hidroquinona, catecol e resorcinol.*

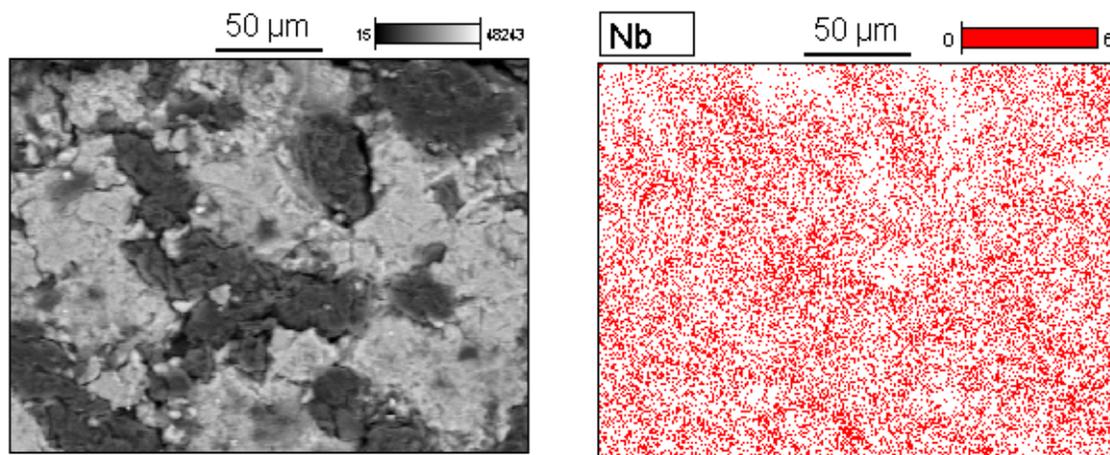
### **6.3 Valor de área superficial, volume e diâmetro de poros.**

O material carbono cerâmico, SiO<sub>2</sub>/C, utilizado como matriz para formação do filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi obtido na forma de pó e apresentou área superficial de 270 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volume de poros de 0,07 cm<sup>-3</sup> e diâmetro de poros de menores que 2 nm, sendo classificado como material microporoso, de acordo com a classificação da IUPAC<sup>79</sup>. Vale lembrar que este material antes de ser utilizado como matriz para formação do filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi transformado em um disco rígido conforme relatado anteriormente.

#### **6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).**

A morfologia do filme formado e o grau de dispersão do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na superfície do disco SiO<sub>2</sub>/C foram estudados utilizando o MEV e seu correspondente EDS (Figura 15), respectivamente. A imagem de MEV foi

obtida utilizando elétrons retroespalhados devido nos fornecer informações mais detalhadas sobre a composição do material em virtude de levar em consideração a diferença de número atômico entre os elementos presentes.



**Figura 15:** Micrografia eletrônica de varredura da superfície do material  $\text{SiO}_2/\text{C}$  contendo o filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e mapeamento do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtido utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Observou-se, pela micrografia obtida utilizando elétrons retroespalhados que o material  $\text{SiO}_2/\text{C}$  contendo o filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou duas regiões distintas, sendo a região mais clara referente à presença de sílica e a região mais escura referente a grafite disperso na matriz de sílica,  $\text{SiO}_2$ . Este contraste de cor é devido o silício apresentar maior número atômico em relação ao carbono e com isso absorver mais energia.

A formação do filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ser avaliada pelo mapeamento de nióbio utilizando EDS. Observou-se pelo mapeamento de nióbio que a formação do filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ocorreu de forma homogênea e bem dispersa, considerando as dimensões micrométricas, não havendo formação de “ilhas” de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na superfície do material  $\text{SiO}_2/\text{C}$ .

### 6.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

A espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X foi utilizada para obter informações sobre as espécies químicas, estados de oxidação e razões atômicas na superfície do material. A Tabela 10 mostra as energias de ligação dos níveis O1s, Nb3d<sub>3/2</sub>, Nb3d<sub>5/2</sub> e porcentagem atômica dos estados de oxidação Nb<sup>5+</sup>/Nb<sup>4+</sup> para o material SiO<sub>2</sub>/C/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Tabela 10:** Valores das energias de ligação dos níveis O1s, Nb3d<sub>3/2</sub>, Nb3d<sub>5/2</sub> e a porcentagem atômica das espécies Nb<sup>5+</sup> e Nb<sup>4+</sup>.

Amostra	O1s	Nb3d <sub>3/2</sub>	Nb3d <sub>5/2</sub>	%Atômica	
				Nb <sup>4+</sup>	Nb <sup>5+</sup>
C/SiO <sub>2</sub> /Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	530,1	207,3	210,1	0,2	0,2
	528,2	205,6	208,4		
	532,7				
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>119-121</sup>	529,7	207,5	210,2		
NbO <sub>2</sub> <sup>122,123</sup>	528,0	205,7	208,5		
SiO <sub>2</sub> <sup>41,65,66</sup>	532,7				

Erro: ± 0,3 eV

Os valores de energia de ligação apresentados, pelo par da componente spin-orbita 3d<sub>3/2</sub> e 3d<sub>5/2</sub>, em 207,3 e 210,11 e em 205,6 e 208,4 eV indicam, respectivamente, a presença de óxido de nióbio nos estados de oxidação (5+ e 4+), ou seja, Nb<sup>5+</sup> e Nb<sup>4+</sup>. Os valores apresentados pela componente spin-orbita O<sub>1s</sub> em 530,1 e 532,8 eV mostram que o filme formado apresenta, respectivamente, os óxidos Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e NbO<sub>2</sub><sup>119-123</sup>. A formação de NbO<sub>2</sub>, ou seja, nióbio com estado de oxidação (4+) não é muito comum em processo sol-gel,

tendo como matriz suporte a sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Diversos trabalhos reportados mostraram que a espécie mais comum formada é o,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>41,65,66,119,120</sup>, ou seja, nióbio com estado de oxidação 5+.

Na literatura são descritas algumas maneiras de ocorrer a redução do  $\text{Nb}^{5+}$  em  $\text{Nb}^{4+}$ . Esta redução é considerada difícil de ocorrer sendo dependente da quantidade e do ambiente que os átomos de nióbio se encontram<sup>124</sup>. A redução do  $\text{Nb}^{5+}$  em  $\text{Nb}^{4+}$  pode se dar por aquecimento a 1100 °C na presença de  $\text{H}_2$  e por fotoirradiação a vácuo<sup>124,125</sup>. É sabido que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  quando suportado em sílica apresenta estrutura distorcida  $\text{NbO}_x$ <sup>126</sup>, dependente da quantidade de átomos de Nb e do grau de hidratação, com a presença da ligação terminal  $\text{Nb}=\text{O}$ .<sup>125,127</sup>

Sabendo disso, podemos sugerir que a presença de Nb (4+) na material  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  é devido este material ser submetido a fotoirradiação de raios X, a vácuo, durante a análise de XPS. A fotoirradiação à vácuo, faz com que haja rompimento da ligação  $\text{Nb}=\text{O}$ , dando origem a  $\text{Nb}-\text{O}^-$ . A formação da ligação  $\text{Nb}-\text{O}^-$ , leva a formação das espécies  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ , quer irá reduzir  $\text{Nb}^{5+}$  em  $\text{Nb}^{4+}$ <sup>125</sup>.

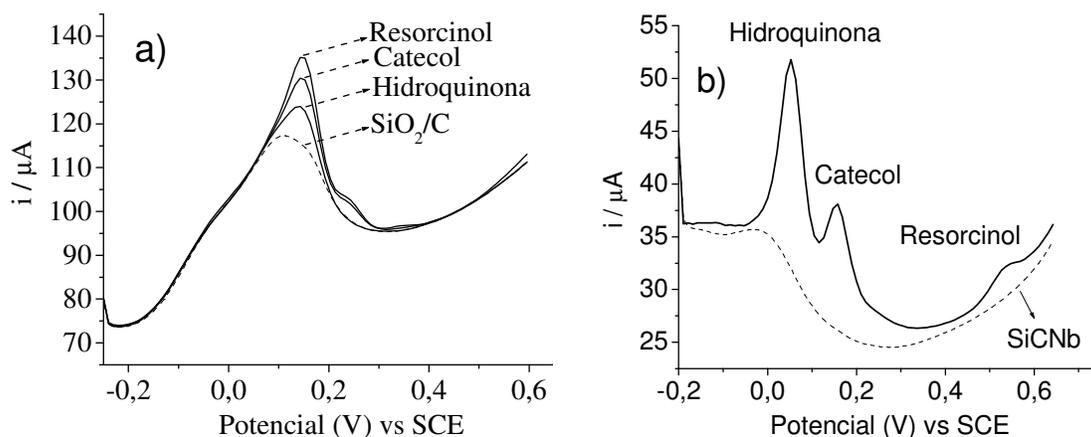
O valor da energia de ligação apresentado pela componente spin-orbita  $\text{Si}2p$  de 103,5 eV refere-se a espécie  $\text{SiO}_2$  semelhante aos valores reportados nos trabalhos contendo  $\text{Nb}_x\text{O}_y$  ligado à matriz de sílica<sup>41,65,66,119,120</sup>.

### **6.3.3 Medidas eletroquímicas e estudo da oxidação da hidroquinona, catecol e resorcinol pelo filme Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na superfície SiO<sub>2</sub>/C.**

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando o eletrodo formado pelo material SiO<sub>2</sub>/C, contendo filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formado em sua superfície, no qual foi anteriormente designado como SiCNb. As medidas eletroquímicas em relação à oxidação da hidroquinona, catecol e resorcinol foram realizadas utilizando a voltametria de pulso diferencial devido ser uma técnica mais sensível em relação às demais técnicas eletroquímicas em virtude de ocorrer a minimização do efeito da corrente capacitiva e aumento da relação sinal-ruído<sup>128</sup>. Esta técnica é adequada para a determinação de quantidades muito baixas de analitos, devido à sua natureza diferencial, no qual uma corrente anterior ao pulso de potencial é subtraída da corrente obtida após o pulso ser aplicado, com isso quantidades muito baixas de hidroquinona, catecol e resorcinol poderão ser determinadas. O estudo eletroquímico dos compostos fenólicos foi realizado utilizando tampão Tris-HCl, contendo solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

Visando estudar a atividade eletrocatalítica do filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, um teste preliminar foi realizado utilizando o eletrodo SiCNb e o eletrodo formado apenas com a matriz SiO<sub>2</sub>/C. Este teste foi realizado em solução tampão Tris-HCl, pH 7, contendo solução 1 mol L<sup>-1</sup> de KCl, no qual sucessivas adições de hidroquinona, catecol e resorcinol nas concentrações 2,34 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> foram adicionadas, como mostrado na Figura 16. Observou-se que o eletrodo formado apenas pela matriz SiO<sub>2</sub>/C apresentou um alta corrente capacitiva e não conseguiu realizar a separação dos picos da hidroquinona, catecol e

resorcinol no qual se sobrepuseram em potencial de 0,146 V, à medida que os isômeros foram sendo adicionados, Figura 16a. Porém, quando o mesmo teste foi realizado com o eletrodo contendo filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiCNb, houve uma excelente separação de picos no qual o processo de eletrooxidação da hidroquinona ocorreu em potencial de 0,05 V, catecol em 0,16 V e resorcinol em 0,53 V, Figura 16b, indicando que eletrodo SiCNb apresenta boa atividade electrocatalítica sendo capaz de identificar separadamente os isômeros fenólicos.



**Figura 16:** Eletrooxidação da hidroquinona, catecol e resorcinol pelos eletrodos a)  $\text{SiO}_2/\text{C}$  e b) SiCNb. Resultados obtidos em tampão Tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 Mol L<sup>-1</sup>.

A capacidade do eletrodo SiCNb conseguir identificar separadamente a hidroquinona, catecol e resorcinol é devido não apenas à presença de sítios ácidos (Brønsted), o que permite que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seja utilizado com suporte base no desenvolvimento de sensores eletroquímicos aplicados na determinação de diversas moléculas, como NADH<sup>129</sup>, oxigênio<sup>19</sup>, dopamina<sup>130</sup>, fenóis<sup>20,131</sup>,

como também ao fato de ser um semicondutor. Baseado neste contexto, foi realizado um estudo teórico com o objetivo de identificar como a propriedade semicondutora apresentada pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  influencia na capacidade de separação dos fenóis pelo eletrodo SiCNb, sendo que, recentemente foi reportado um trabalho por Arenas<sup>41</sup> e colaboradores mostrando que os sítios ácidos de Brønsted (Nb-OH) estão diretamente envolvidos no processo de eletrooxidação que ocorre na superfície do eletrodo.

#### **6.3.4 Explicação teórica para o processo de eletrooxidação da hidroquinona, catecol e resorcinol pelo eletrodo SiCNb.**

Como dito anteriormente, estes cálculos ajudaram a mostrar que a propriedade semicondutora apresentada pelo filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , presente no eletrodo SiCNb, tem influência direta na separação individual da hidroquinona, catecol e resorcinol. As energias de ionização da hidroquinona, catecol e resorcinol foram calculadas levando em consideração as energias de Gibbs das moléculas neutras e dos íons destas moléculas a 25 °C utilizando a teoria G3 (Gaussian 3). Utilizando a Teoria G3 pode obter energias de ionização, afinidade eletrônica, afinidade de prótons, entalpias de formação com um desvio absoluto médio, em relação ao resultado experimental, menor que  $\pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $\pm 0,1 \text{ eV}^{132,133}$ . É importante ressaltar que para este estudo teórico as energias de ionização foram calculadas considerando os processos adiabáticos, as geometrias dos cátions e das moléculas foram inteiramente otimizadas e fez-se a consideração de que as moléculas estavam isoladas. O efeito do solvente foi analisado levando em consideração a contribuição local que uma e duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  exercem na hidroquinona, catecol e no

resorcinol por meio das ligações de hidrogênio. Todos estes cálculos foram obtidos utilizando o programa Gaussian/2003<sup>134</sup>.

As energias de ionização (EI), em elétron-volts, da hidroquinona, catecol e resorcinol, considerando que elas estejam isoladas, ou seja, no vácuo e também na presença de moléculas de H<sub>2</sub>O, estão apresentadas na Tabela 11.

**Tabela 11:** Energias de ionização (EI), considerando processo adiabático, da hidroquinona, catecol e resorcinol das moléculas isoladas e na presença de uma e duas moléculas de H<sub>2</sub>O. Dados obtidos a 25 °C, a partir das energias livres de Gibbs utilizando a teoria G3.

<b>Hidroquinona</b>	<b>EI (eV)</b>	<b>Catecol</b>	<b>EI (eV)</b>	<b>Resorcinol</b>	<b>EI (eV)</b>
Isolada	7,96	Isolado	8,19	Isolado	8,23
Hidroquinona + H <sub>2</sub> O	7,54	Catecol + H <sub>2</sub> O	7,70	Resorcinol + H <sub>2</sub> O	7,81
Hidroquinona + 2H <sub>2</sub> O	7,45	Catecol + 2H <sub>2</sub> O	7,56	Resorcinol + 2H <sub>2</sub> O	7,54

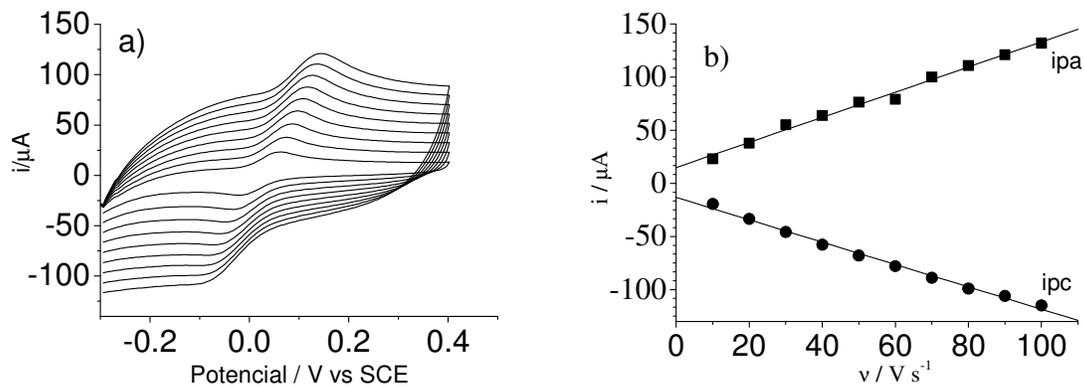
Observou-se que a hidroquinona, quando isolada, apresenta menor energia de ionização seguida pelo catecol e depois pelo resorcinol. Isto mostra que a hidroquinona é mais facilmente ionizada em relação ao catecol que conseqüentemente ioniza-se mais facilmente que o resorcinol.

A partir destes resultados observa-se que à medida que a hidroquinona, catecol e resorcinol ficam hidratados suas energias de ionização se tornam semelhantes e isto faz com que as três moléculas apresentem mesmo potencial de eletrooxidação não havendo separação dos picos. Estas conclusões estão de acordo com os resultados apresentados pelo eletrodo SiO<sub>2</sub>/C, Figura 16a. Entretanto, na presença do filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a interação da hidroquinona,

catecol e resorcinol com a superfície do eletrodo SiCNb minimiza o efeito do solvente e isto faz com que a hidroquinona, catecol e resorcinol apresentem potenciais de eletrooxidação diferentes justificando os resultados apresentados experimentalmente pelo eletrodo SiCNb, Figura 16 b. Ou seja, uma explicação físico-química destes resultados pode ser dada levando em consideração que as energias de ionização, em nível da teoria de Hartree-Fock, estão associadas com a energia negativa do orbital HOMO. Sendo assim, podemos sugerir que a interação do HOMO da hidroquinona, catecol e resorcinol com a banda de condução do filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é mais efetiva devido à minimização do efeito do solvente, o que facilita a transferência de elétrons na superfície do eletrodo SiCNb fazendo com que este eletrodo seja capaz de separar os três isômeros. É importante ressaltar que estes cálculos foram realizados em colaboração com o prof. Dr. Rogério Custódio.

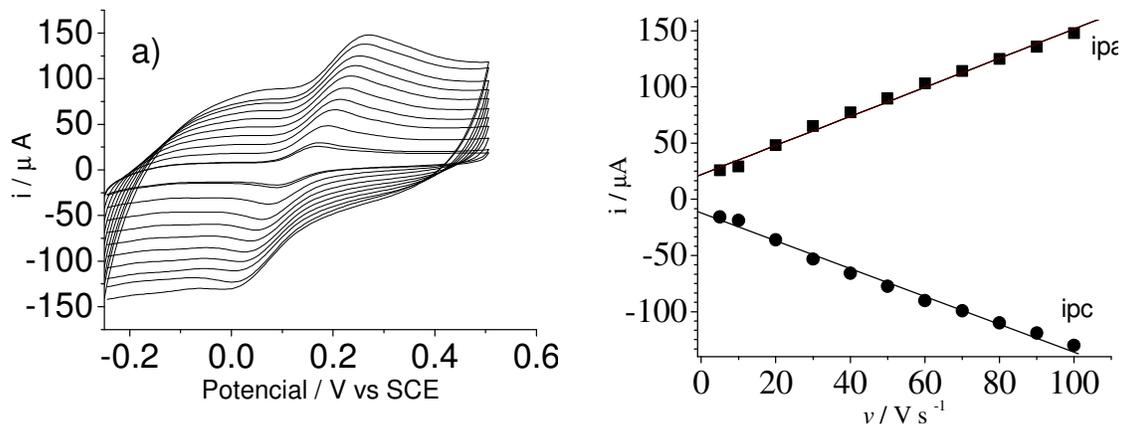
### **6.3.5 Caracterização eletroquímica**

O efeito da velocidade de varredura em relação à corrente anódica ( $i_{pa}$ ) e catódica ( $i_{pc}$ ), no eletrodo SiCNb, foi estudado com objetivo de definir qual processo de transferência de massa ocorre na interface eletrodo-solução durante a eletrooxidação da hidroquinona e catecol. Este estudo foi realizado individualmente na presença de hidroquinona (Figura 17) e catecol (Figura 18), ambos na concentração de  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , com a velocidade variando entre 10 e  $100 \text{ V s}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio. Este estudo não foi realizado com o resorcinol devido o eletrodo SiCNb não apresentar boa sensibilidade para o resorcinol, como mostrado pela Figura 16 b.



**Figura 17:** a) Voltamogramas cíclicos obtidos para hidroquinona, na concentração de  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com a velocidade variando entre 10 e  $100 \text{ V s}^{-1}$  e b) gráfico de corrente ( $i$ ) *versus* velocidade ( $v$ ).

Observou-se que a  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  varia linearmente com a velocidade de varredura, Figura 18b, com  $r=0,999$ , indicando que a hidroquinona é primeiro adsorvida na superfície do eletrodo SiCNb antes de sofrer o processo de eletrooxidação. De forma semelhante ocorre com o catecol, no qual a  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  também varia linearmente com a velocidade de varredura, Figura 19b, com  $r=0,999$ .



**Figura 18:** a) Voltamogramas cíclicos obtidos para catecol, na concentração de  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com a velocidade variando entre 10 e  $100 \text{ V s}^{-1}$  e b) gráfico de corrente ( $i$ ) *versus* velocidade ( $v$ ).

Sabendo que a hidroquinona e o catecol são adsorvidos na superfície do eletrodo, a quantidade de ambos adsorvida foi calculada utilizando o coeficientes angulares dos gráficos de corrente ( $i$ ) *versus* velocidade ( $v$ ) juntamente com a equação de Laviron<sup>128</sup>, no qual  $i_p = 9,39 \times 10^5 n^2 v A \Gamma$ , onde  $v$  é a velocidade de varredura,  $A$  é a área do eletrodo,  $n$  é o número de elétrons do processo,  $F$  é a constante de Faraday, sendo a quantidade média adsorvida ( $\Gamma$ ) de hidroquinona na superfície do eletrodo SiCNb foi de  $1,12 \times 10^{-12}$  e de catecol  $1,23 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ . Estes resultados são semelhantes aos reportados por outros eletrodos modificados<sup>135,136</sup>.

A influência do pH no comportamento do eletrodo SiCNb foi também investigada por meio da obtenção de voltamogramas de pulso diferencial (Figura não mostrada) variando o pH da solução tampão tris-HCl, contendo solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , entre 3 e 7. O estudo mostrou que o potencial formal desloca para valores menos positivos à medida que o pH aumenta sendo que o menor valor foi obtido em pH 7. Portanto este valor de pH será

utilizado nas determinações de hidroquinona, catecol e resorcinol. Este comportamento é devido o processo de eletrooxidação destes fenóis envolver a participação de prótons para formar quinona que é seu principal produto<sup>135,137</sup>.

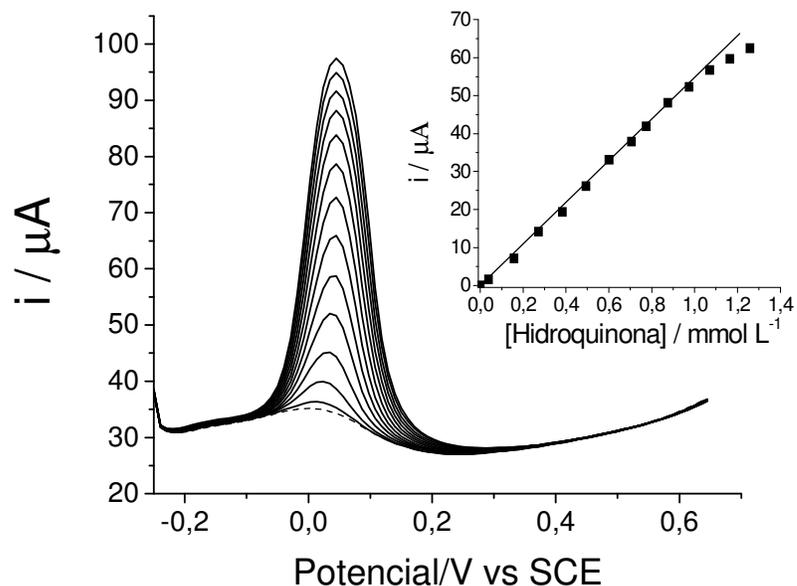
### **6.3.6 Determinação individual de hidroquinona e catecol pelo eletrodo SiCNb.**

Com objetivo de mostrar a eficiência do eletrodo SiCNb para determinação individual da hidroquinona e do catecol foi realizado um estudo mais detalhado envolvendo a mistura destes fenóis. É importante ressaltar que a determinação do resorcinol não foi realizada devido o eletrodo não apresentar boa resposta eletrocatalítica para esta molécula, como mostrado na Figura 16b.

A determinação individual da hidroquinona (Figura 19) e do catecol (Figura 20) foi realizada utilizando a voltametria de pulso diferencial. Observou-se que à medida que as concentrações de hidroquinona e catecol foram aumentadas conseqüentemente ocorreu aumento das respectivas correntes catalítica indicando que os fenóis estão sendo eletrooxidados na superfície do eletrodo SiCNb. O eletrodo SiCNb apresentou excelente resposta eletrocatalítica determinando a hidroquinona em potencial próximo a 0,043 V e o catecol em 0,148 V.

A curva de calibração,  $i \times [\text{hidroquinona}]$ , apresentou ótima relação linear com a concentração de hidroquinona variando entre  $3,98 \times 10^{-5}$  a  $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com coeficiente de correlação  $r = 0,999$ ,  $n=12$ , de acordo com a

seguinte equação:  $i \text{ (}\mu\text{A)} = 0,00062 (\pm 0,000372) + 54,5 (\pm 0,58)$   
[Hidroquinona] / mmol L<sup>-1</sup>.

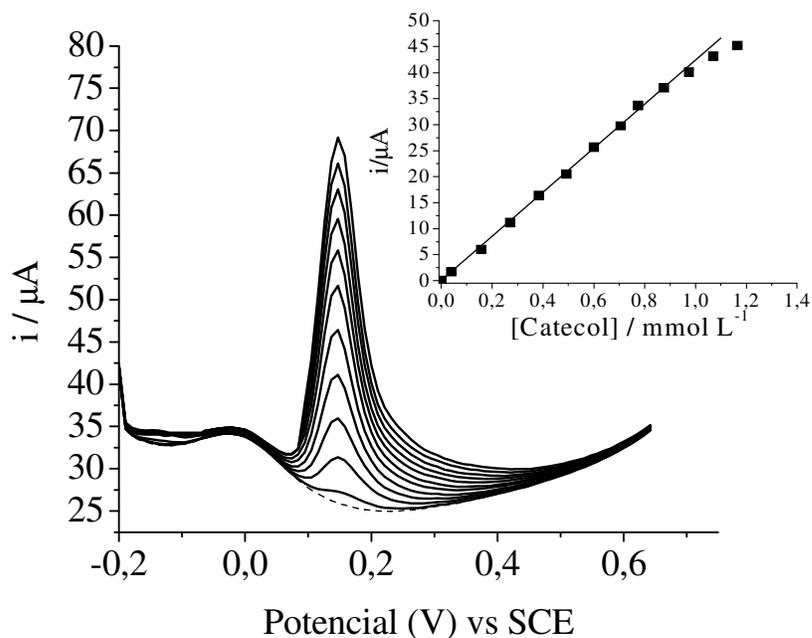


**Figura 19:** Determinação individual da hidroquinona com a concentração variando entre  $3,98 \times 10^{-5}$  a  $1,25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, in tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Figura inserida: Curva da intensidade de corrente *versus* concentração de hidroquinona.

De forma semelhante também foi realizada a determinação individual do catecol, como mostrado na Figura 20. A curva de calibração de  $i \times$  [catecol], também apresentou ótima relação linear com a concentração de catecol variando entre  $3,98 \times 10^{-5}$  a  $1,25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, com coeficiente de correlação  $r = 0,999$ ,  $n = 11$ , de acordo com a seguinte equação:  $i(\mu\text{A}) = 0,00014 (\pm 0,0003) + 42,31 (\pm 0,51)$  [catecol] / mmol L<sup>-1</sup>.

O eletrodo SiCNb mostrou boa resposta para determinação individual de hidroquinona e catecol com uma diferença de potencial entre

hidroquinona/catecol de 105 mV. Isso indica que este eletrodo pode ser utilizado para determinação da mistura hidroquinona/catecol.



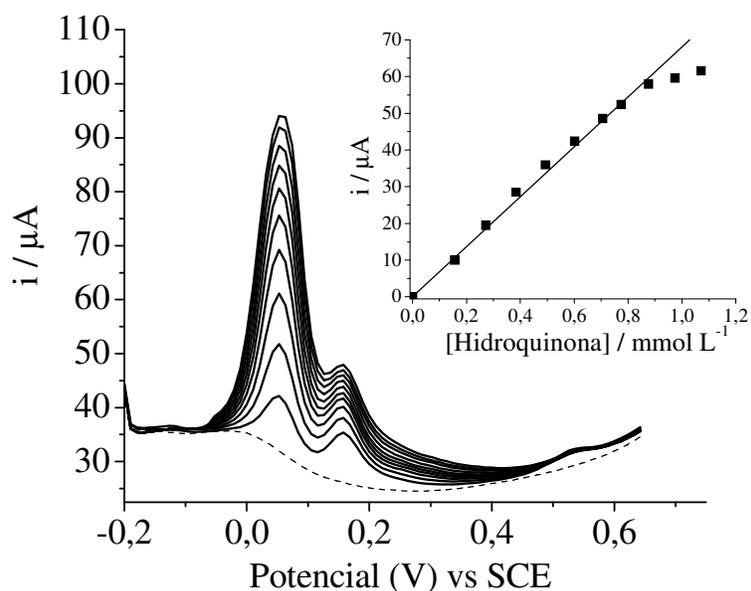
**Figura 20:** Determinação individual do catecol com a concentração variando entre  $3,98 \times 10^{-5}$  a  $1,25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, in tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Figura inserida: Curva da intensidade de corrente *versus* concentração de catecol.

### 6.3.7 Determinação da mistura de hidroquinona e catecol na presença de resorcinol pelo eletrodo SiCNb.

Levando em consideração a boa separação de potencial apresentada entre hidroquinona/catecol na determinação individual, foi realizado um estudo para testar a versatilidade do eletrodo SiCNb para determinar a mistura

de hidroquinona e catecol na presença de resorcinol. É importante ressaltar que o resorcinol pode coexistir com a hidroquinona e o catecol no meio ambiente, portanto pode atuar como possível interferente na determinação da hidroquinona e do catecol. Sendo assim é importante testar o comportamento do eletrodo no que se refere a determinação da hidroquinona na presença de catecol e resorcinol e também na determinação do catecol na presença de hidroquinona e resorcinol.

A Figura 21 mostra a determinação de hidroquinona mantendo a concentração de catecol e resorcinol fixa em  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Analisando a Figura 21, observou-se que a intensidade da corrente do pico de oxidação aumentou proporcionalmente com o aumento da concentração de hidroquinona que variou entre  $1,6 \times 10^{-4}$  a  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Este resultando comprova que o eletrodo SiCNb apresenta boa resposta para determinação de hidroquinona na presença de catecol e resorcinol sem que haja interferência entre eles.

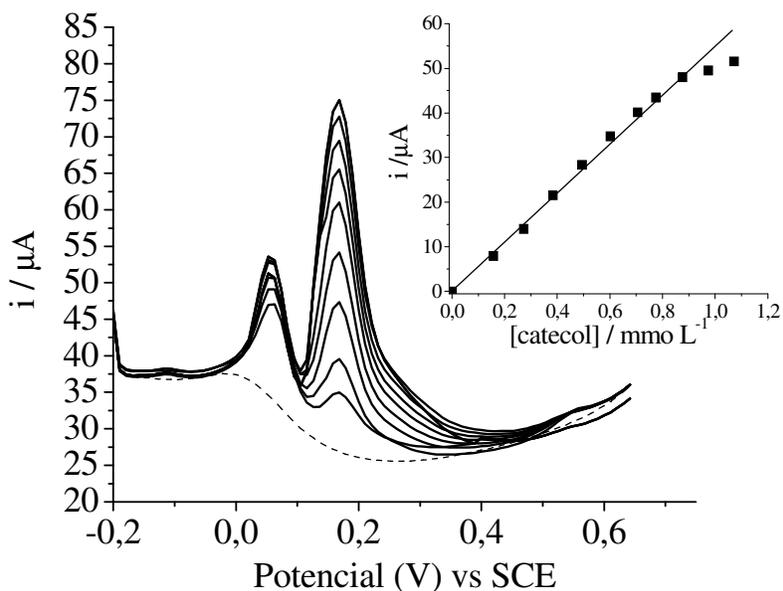


**Figura 21:** Determinação de hidroquinona na presença de catecol e resorcinol em tris-HCl, pH 7, contendo KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Resultados obtidos mantendo a concentração de catecol e resorcinol fixa em  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e variando a concentração de hidroquinona entre  $1,6 \times 10^{-4}$  a  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Figura inserida: Curva da intensidade de corrente *versus* concentração de hidroquinona.

O gráfico de  $i \times [\text{hidroquinona}]$ , inserido na Figura 21, apresentou boa relação linear com a concentração de hidroquinona variando entre  $1,6 \times 10^{-4}$  a  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com um coeficiente de correlação  $r = 0,998$ ,  $n = 10$ , no qual apresentou a seguinte equação:  $i(\mu\text{A}) = 0,00095 (\pm 0,00094) + 67,2 (\pm 1,7) [\text{hidroquinona}] / \text{mmol L}^{-1}$ . Esta boa relação linear reforça a indicação de que o catecol e o resorcinol não interferem na determinação da hidroquinona.

De forma semelhante, foi realizada a determinação do catecol (Figura 22) mantendo a concentração de hidroquinona e resorcinol fixa em  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Analisando a Figura 22, observou que a corrente de pico aumenta

proporcionalmente com a concentração de catecol no qual variou entre  $1,6 \times 10^{-4}$  a  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Este resultado indica que tanto a hidroquinona quanto o resorcinol não interferem na determinação do catecol.



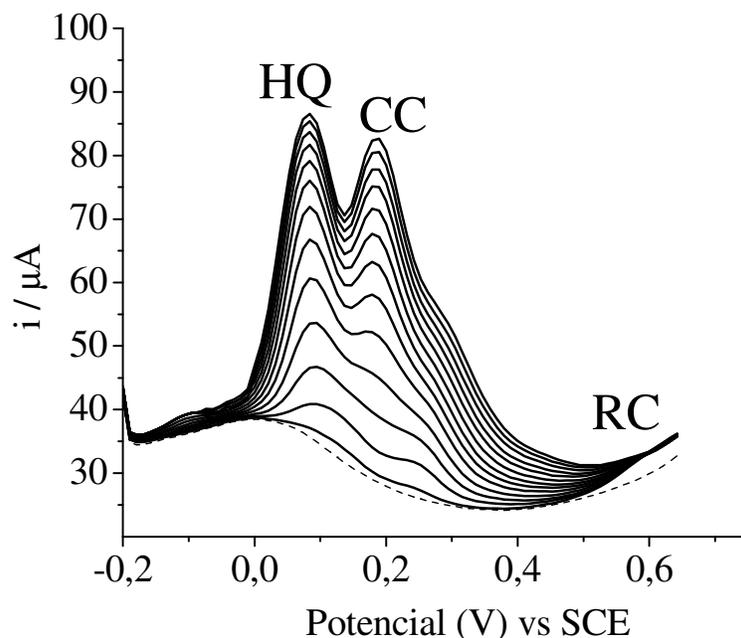
**Figura 22:** Determinação de catecol na presença de hidroquinona e resorcinol em tris-HCl, pH 7, contendo KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Resultados obtidos mantendo a concentração de hidroquinona e resorcinol fixa em  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e variando a concentração de hidroquinona entre  $1,6 \times 10^{-4}$  a  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Figura inserida: Curva da intensidade de corrente *versus* concentração de catecol.

O gráfico de  $i \times [\text{catecol}]$ , inserido na Figura 22, também apresentou boa relação linear, com a concentração de catecol variando entre  $1,6 \times 10^{-4}$  a  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com um coeficiente de correlação  $r = 0,999$ ,  $n = 10$ , no qual apresentou a seguinte equação:  $i(\mu\text{A}) = 0,00038 (\pm 0,00055) + 56,6 [\text{catecol}] / \text{mmol L}^{-1}$ .

Os resultados obtidos acima, mostram que o eletrodo SiCNb apresenta boa resposta eletrocatalítica, em pH 7, determinando hidroquinona (0,05 V) e catecol (0,167 V) na presença de resorcinol em potenciais menos positivos quando comparado a outros eletrodos modificados (0,099 V para hidroquinona e 0,197 V para catecol),<sup>136</sup> (0,102 V para hidroquinona e 0,196 V para catecol),<sup>138</sup> e (0,09 V para hidroquinona e 0,19 V para catecol)<sup>139</sup>.

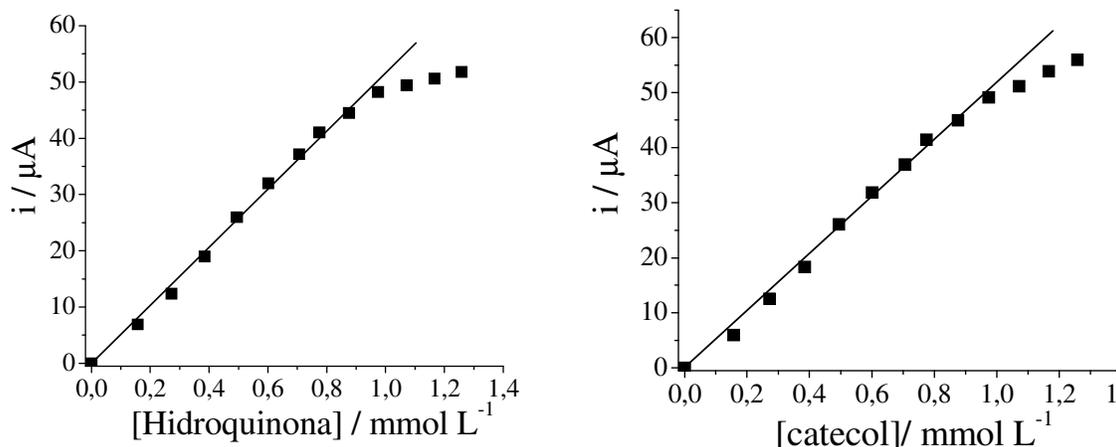
### **6.3.8 Determinação simultânea de hidroquinona e catecol na presença de resorcinol pelo eletrodo SiCNb.**

A Figura 23 mostra a determinação simultânea de hidroquinona (HQ) e catecol (CC) na presença de resorcinol (RC) pelo eletrodo SiCNb, em tampão tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 mol L<sup>-1</sup> com a concentração de hidroquinona e catecol variando entre 3,98 x 10<sup>-5</sup> a 9,8 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, mantendo fixa a concentração de resorcinol em 2,34 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>. Como pode ser visto, à medida que as concentrações de hidroquinona e catecol são aumentadas também ocorre aumento da corrente catalítica indicando que o eletrodo SiCNb apresenta boa resposta catalítica para a determinação simultânea de hidroquinona e catecol na presença resorcinol sem que haja interferência entre eles.



**Figura 23:** Determinação simultânea de hidroquinona e catecol na presença de resorcinol pelo eletrodo SiCNb, em tampão tris-HCl, pH 7, contendo KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, com a concentração de hidroquinona e catecol variando entre 3,98 x 10<sup>-5</sup> a 9,8 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, mantendo fixa a concentração de resorcinol em 2,34 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>.

As curvas analíticas  $i \times [\text{hidroquinona}]$  e  $i \times [\text{catecol}]$  mantendo fixa a concentração de resorcinol em 2,34 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> e variando as concentrações de hidroquinona e catecol entre 3,98 x 10<sup>-5</sup> a 9,8 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> (Figura 24), mostraram boa relação linear na faixa de concentração estudada apresentando um  $r = 0,998$  para hidroquinona e  $r = 0,998$  para catecol, seguidas das seguintes equações:  $i(\mu\text{A}) = 0,000497 (\pm 0,000753) + 52 (\pm 1,24) [\text{hidroquinona}] / \text{mmol L}^{-1}$  e  $i(\mu\text{A}) = 0,000107 (\pm 0,00076) + 53 (\pm 1,25)[\text{catecol}] / \text{mmol L}^{-1}$ .



**Figura 24:** Curva analítica obtida para a) hidroquinona e b) catecol. Resultados obtidos pelo eletrodo SiCNb, em tampão tris-HCl, pH 7, contendo KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , com a concentração de hidroquinona e catecol variando entre  $3,98 \times 10^{-5}$  a  $9,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , mantendo fixa a concentração de resorcinol em  $2,34 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Os limites de detecção para hidroquinona e catecol foram  $1,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, determinados usando a razão  $3\sigma/\text{slope}$ , sendo que  $\sigma$  é o desvio padrão relacionado aos valores das correntes do branco, determinados de acordo com as recomendações da IUPAC<sup>114</sup>. O eletrodo SiCNb apresenta como característica marcante a boa sensibilidade obtida para hidroquinona e catecol, na presença de resorcinol,  $52$  e  $53 \text{ mmol } \mu\text{A L}^{-1}$ , respectivamente, bem superior aos demais eletrodos modificados<sup>140-142</sup>.

O eletrodo SiCNb apresentou também excelente durabilidade e reprodutibilidade podendo ser utilizado por vários meses sem que haja perda considerável da atividade eletrocatalítica, aproximadamente  $1,1\%$  para hidroquinona e  $0,5\%$  para catecol, resultados obtidos levando em consideração diversas medidas realizadas com 10 eletrodos.

Esses resultados mostram que o eletrodo SiCNb, devido suas propriedades ácidas e principalmente, semicondutoras pode se utilizado como sensor eletroquímico para determinação simultânea de hidroquinona e catecol na presença de resorcinol.

## 7.0 Conclusões

O desenvolvimento deste trabalho nos permite chegar às seguintes conclusões:

- O óxido misto,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , sintetizado utilizando o processo sol-gel apresentou diferenças estruturais e morfológicas levando em consideração o tipo de catalisador ácido utilizado. O óxido misto, sintetizado utilizando como catalisador o HCl, apresentou um estrutura microporosa com heterogênea distribuição de poros com diâmetro variando de 15 a 35 Å, porém quando utilizou-se o catalisador ácido HF, no qual seu mecanismo de reação está fundamentado nos íons  $\text{F}^-$ , o óxido misto obtido apresentou estrutura mesoporosa com distribuição homogênea de poros com diâmetro de 126 Å bem diferente dos materiais obtidos utilizando HCl.
- Os materiais,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  e  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ , quando submetidos ao tratamento térmico nas temperaturas de 150, 450, 900 e 1200 °C apresentaram comportamentos diferentes, sendo que o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  apresentou diminuição da área superficial com aumento da temperatura sendo que a 1200 °C não foi possível medir o valor da área superficial devido todos os poros estarem colapsados, porém com o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  isto não aconteceu, sendo que mesmo quando aquecido a 1200 °C apresentou área de  $220 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e volume de poros de  $0,5 \text{ ml g}^{-1}$ .

- Por meio das análises de transmissão eletrônica podemos mostrar que a 900 °C o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  apresentou cristalitos de  $\text{SnO}_2$  maiores que o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  estando de acordo com os resultados obtidos por meio da difração de raios X. A diferença de tamanhos 7,5 nm para  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  e 3,7 nm para  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  influenciou diretamente na condutividade destes matérias. O material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  apresentou condutividade de 3,2 e o  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  22,7  $\text{S cm}^2$ , à 900 °C. Esta diferença é devido a 900 °C as nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  estarem mais próximas, no material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  devido apresentar volume de poros bem inferior ao material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$  facilitando assim a condução elétrica. Devido a estes resultados, visando a utilização destes óxidos como matriz suporte para o desenvolvimento sensores eletroquímicos, o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HCl}$  deverá apresentar melhores respostas devido ser mais condutor em relação ao material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2\text{-HF}$ .

- O recobrimento da superfície do óxido misto,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , sintetizado utilizando o dibutildiacetato de estanho como precursor de  $\text{SnO}_2$ , com  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, permitiu a formação do material,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ , no qual o  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  está altamente disperso na superfície do óxido misto, como mostrado pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A boa dispersão do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  possibilita que este material seja uma excelente matriz trocadora iônica devido a presença de sítios ácidos de Brønsted ( $\text{Sb-OH}$ ) que permite a imobilização do corante catiônico azul de meldola na matriz por meio da reação de troca iônica, conferindo ao material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{MB}$ , propriedades eletrocatalíticas frente à oxidação eletroquímica da coenzima NADH, com significativa redução do potencial, próximo de zero, menos positivo se comparado com eletrodos convencionais, Pt e carbono vítreo.

- O corante azul de meldola manteve – se fortemente ligado a matriz  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  não sendo lixiviado durante as análises. Outra característica

deste material é que ele não sofre interferência do ácido ascórbico e da dopamina durante a determinação de NADH sendo potencialmente útil para desenvolvimento de biossensor para NADH.

- O material carbono cerâmico,  $\text{SiO}_2/\text{C}$ , foi sintetizado utilizando o processo sol-gel, com objetivo de ser utilizado como substrato base para formação do filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em sua superfície, utilizando a técnica de spin coating, visando o desenvolvimento de um sensor eletroquímico. A utilização do  $\text{SiO}_2/\text{C}$ , como matriz base é devido este material apresentar boa condutividade devido as partículas de carbono grafite estarem bem interconectadas dentro da rede de sílica. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Nb}$ , juntamente com EDS, mostrou que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  está homogeneamente distribuído pela superfície da matriz  $\text{SiO}_2/\text{C}$ , sem formação de “ilhas” de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- O eletrodo formado pelo material  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Nb}$  foi utilizado para determinação eletroquímica de hidroquinona e catecol na presença de resorcinol. O eletrodo apresentou excelente resposta eletrocatalítica para determinação individual e simultânea, com boa separação dos picos, dos isômeros fenólicos hidroquinona e catecol na presença de resorcinol sem nenhuma interferência entre eles.
- Outra característica importante apresentada pelo eletrodo  $\text{SiCNb}$  quando comparado com outros eletrodos modificados é a alta sensibilidade, além de apresentar potenciais de oxidação menos positivos em pH 7. Isso faz com que o material  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Nb}$  seja potencialmente útil na fabricação de sensor eletroquímico para estes fenóis.

## Referências Bibliográficas

- 1) A. J. S. Ahammad, Jae-Joon Lee, Md. A. Rahman., *Sensors*, 9, 2009, 2289.
- 2) W. Yantasee, B. Charnhattakorn, G. E. Fryxell, Y. Lin, C. Timchalk, R. S. Addleman, *Anal. Chim. Acta*, 620, 2008, 55.
- 3) M. B. Gholivanda, M. Torkashvand, G. Malekzadeh, *Anal. Chim. Acta*, 713, 2012, 36
- 4) G. Dugo, L. L. Pera, V. L. Turco, G. Di Bella, *Chemosphere*, 61, 2005, 1093.
- 5) A. Walcarius, *Electroanalysis*, 10, 1998, 1217.
- 6) R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* 13, 1980, 135.
- 7) J. Moiroux, P. J. Elving, *Anal. Chem.* 50, 1978, 1056.
- 8) A. C. Pereira, A. S. Santos, L. T. Kubota, *Quim. Nova*, 25, 2002, 1012.
- 9) X. Zhang, A. Gu, G. Wang, Y. Huang, H. Ji, B. Fang, *Analyst*, 136, 2011, 5175.
- 10) Q. Zeng, J-S. Cheng, X-F. Liu, H-T. Bai, J-H. Jiang, *Biosens. Bioelectron*, 26, 2011, 3456.
- 11) X. Chen, Z. Chen, J. Zhu, C. Xu, W. Yan, C. Yao, *Bioelectrochemistry*, 82, 2011, 87.
- 12) T. Ahuja, I. A. Mir, D. Kumara, Rajesh, *Biomaterials*, 28, 2007, 791.
- 13) F. Hu, S. Chen, C. Wang, R. Yuan, Y. Chai, Y. Xiang, C. Wang, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 72, 2011, 298
- 14) W. S. Cardoso, M. S. P. Francisco, A. S. Lucho, Y. Gushikem, *Solid State Ionics* 167, 2004, 165.
- 15) T. C. Canevari, J. Arguello, M. S. P. Francisco, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.* 609, 2007, 61.
- 16) T. C. Canevari, R. C. S. Luz, Y. Gushikem, *Electroanalysis*, 20, 2008, 765.
- 17) G. Zaitseva, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.* 13, 2002, 611.
- 18) C. M. Maroneze, R. C.S. Luz, R. Landers, Y. Gushikem, *J. Solid State Electrochem*, 14, 2010, 115.
- 19) M. S. P. Francisco, W. S. Cardoso, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 574, 2005, 291.
- 20) M. S. P. Francisco, W. S. Cardoso, L. T. Kubota, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.* 602, 2007, 29.
- 21) C. M. Maroneze , L. T. Arenas, R. C.S. Luz, E. V. Benvenuti, R. Landers, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta*, 53, 2008, 4167.
- 22) C. A. Pessoa, Y. Gushikem, *J. Porphyrins phthalocyanines*, 5, 2001, 537.
- 23) J. H. Zagal, S. Griveau, J. F. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* 254, 2010, 2755.

- 24) C. A. Pessoa, Y. Gushikem, L. T. Kubota. *Electrochim. Acta*, 46, 2001, 2499.
- 25) S. S. Rosatto, P. T. Sotomayor, L. T. Kubota, Y. Gushikem. *Electrochim. Acta*. 47, 2002, 4451.
- 26) C. A. Pessoa, Y. Gushikem, L. T. Kubota, L. Gorton, *J. Electroanal. Chem.* 431, 1997, 23
- 27) A. Arvinte, A. M. Sesay, V. Virtanen, C. Bala, *Electroanalysis*, 20, 2008, 2355.
- 28) L. Zhu, J. Zhai, R. Yang, C. Tian, L. Guo, *Biosens. Bioelectron*, 22, 2007, 2768.
- 29) T. C. Canevari, R. Vinhas, R. Landers, Y. Gushikem, *Biosens. Bioelectron*, 26, 2011, 2402.
- 30) G. Zaitseva, Y. Gushikem, E. S. Ribeiro, S. S. Rosatto, *Electrochim. Acta*, 47, 2002, 1469.
- 31) M. Yamashita, S. S. Rosatto, L. T. Kubota, *J. Braz. Chem. Soc.* 13, 2002, 635.
- 32) A. C. Pereira, A. S. Santos, L. T. Kubota, *Electrochim. Acta*, 48, 2003, 3541.
- 33) L. S.S. Santos, R. Landers, Y. Gushikem, *Talanta*, 85, 2011, 1213.
- 34) S. T. Fujiwara, C. A. Pessôa, Y. Gushikem, *Anal. Lett.* 35, 2002, 1117.
- 35) J. Wang, N. Naser, L. Angnes, H. Wu, L. Chen., *Anal. Chem.* 64, 1992, 1285.
- 36) I. S. Vancara, K. Vytras, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang., *Electroanalysis*, 21, 2009, 7.
- 37) L. Rabinovich, O. Lev, *Electroanalysis*, 13, 2001, 265.
- 38) M. Tsionsky, G. Gun, V. Giezer, O. Lev, *Anal. Chem.* 66, 1994, 1747.
- 39) E. Marafon, L. T. Kubota, Y. Gushikem, *J. Solid State Electrochem.* 13, 2009, 377.
- 40) A. Salimi, H. Mamkhezri, R. Hallaj, *Talanta*, 70, 2006, 826.
- 41) L. T. Arenas, P. C. M. Villis, J. Arguello, R. Landers, E. V. Benvenuti, Y. Gushikem, *Talanta*, 83, 2010, 241.
- 42) B. M. Reddy, A. Khan, *Catal. Rev.* 47, 2005, 257
- 43) R. J. Davis, Z. Liu, *Chem. Mater.* 9, 1997, 2311
- 44) D. J. Suh, T. J. Park, *Chem. Mater.*, 8, 1996, 509
- 45) A. Fidalgo, M. E. Rosa, L. M. Ilharco, *Chem. Mater.*, 15, 2003, 2186.
- 46) J. B. Miller, E. I. Ko, *Catal. Today*, 35, 1997, 269.
- 47) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, New York, 1990.
- 48) J. B. Miller, E. I. Ko, *J. Catal.* 159, 1996, 58.

- 49) L. Maldaner, C. H. Collins, I. C. S. F. Jardim, *Quim. Nova*, 33, 2010, 1559.
- 50) G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 36, 2006, 281.
- 51) S Lepoutre, J.H Smatt, C. Laberty, H. Amenitsch, D. Grosso, M. Lindén, *Micropor Mesopor Mater.* 123, 2009, 185.
- 52) R. W. J. Scott, S. M. Yang, G. Chabanis, N. Coombs, D. E. Williams, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* 13, 2001, 1468.
- 53) M. Winter, O. J. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novak, *Adv. Mater.* 10, 1998, 725.
- 54) Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Mater. Sci*, 276, 1997, 1395.
- 55) S. Han, B. C. Jang, T. Kim, S. M. Oh, T. Hyeon, *Adv Funct Mater.* 15, 2005, 1845.
- 56) H. C. Chiu, C. S. Yeh, *J Phys Chem C*. 111, 2007, 7256.
- 57) Z. Deng, B. Peng, D. Chen, F. Tang, A. J. Muscat, *Langmuir*, 24, 2008, 11089.
- 58) Y. Gushikem, S. S. Rosatto, *J. Braz. Chem. Soc.* 12, 2001, 695.
- 59) A. M. Turco, G. Bagnasco, G. Ramis, E. Santacesaria, M. Di Serio, E. Marenga, M. Bevilacqua, C. Cammarano, E. Fanelli. *Appl. Catal. A*. 347, 2008, 179.
- 60) Q. X. Dai, H. Y. Xiao, W. S. Li, Y. Q. Na, X. P. Zhou., *J. Comb. Chem.* 7, 2005, 539.
- 61) C. A. Pessoa, Y. Gushikem. *J. Electroanal. Chem.* 477, 1999, 158.
- 62) C. A. Pessoa, Y. Gushikem, L. T. Kubota, *Electrochim. Acta.* 46, 2001, 2499.
- 63) M. S. P. Francisco , W. S. Cardoso, Y. Gushikem. *J. Electroanal. Chem.* 574, 2005, 291.
- 64) T. Skeika, C. Marcovicz, S. Nakagaki, S. T. Fujiwara, K. Wohnrath, N. Nagata, C. A. Pessoa. *Electroanalysis*, 19, 2007, 2543.
- 65) M. S. P. Francisco, Y. Gushikem., *J. mater. Chem.* 12, 2002, 2552.
- 66) S. Y. Denofre, Y. Gushikem, S. C. Castro, Y. Kawano., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 1993, 1057.
- 67) Y. Murakami, K. Tanaka, Y. Takechi, S. Takahashi, Y. Nakano, T. Matsumoto, W. Sugimoto, Y. Takasu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 29, 2004, 19.
- 68) L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, 90, 1990, 33.
- 69) J. Blanchard, M. In, B. Schaudel, C. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 1115.
- 70) L. Stryer, *Bioquímica*, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1996, pg. 425.
- 71) H. Truong, S. Lomnicki, B. Dellinger, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 1933.

- 72) H. Chen, J. Yao, F. Wang, M. M. F. Choib, E. Bramanti, G. Zaray, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **167**, 846.
- 73) J. A. Zazo, J. A. Casas, C. B. Molina, A. Quintanilla, J. J. Rodriguez, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 7146.
- 74) S. Sani, M. Nazlan, M. Muhid, H. Hamdan, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 59, 2011, 7.
- 75) E.V. Benvenuti, Y. Gushikem, C.U. Davanzo, Sandra C. de Castro, I.L.Torriani. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 1992, 3193.
- 76) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1938, 309.
- 77) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2<sup>nd</sup> ed. Academic Press, London, 1982.
- 78) D. A. Shirley, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 5, 1972, 4709.
- 79) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57, 1985, 603.
- 80) E. V. Benvenuti, C. C. Moro, T. M. H. Costa, M. R. Gallas., *Quim Nova.* 32, 2009, 1926.
- 81) S. Lowell. J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes., *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, ed. Springer, Netherlands, 2006.
- 82) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, ed. Jonh Wiley & Sons, EUA, 1979.
- 83) T. W. Wei, C. H. Kuo, Y. J. Hsu, S. Y. Hu, Y. C. Chang, *Micropor Mesopor matter.* 112, 2008, 580.
- 84) Y. C. Wu, W. Hamd, E. Thune, A. Boulle, C. Rochas, R. Guinebretiere, *J. Non-cryst. Solids*, 2009, 355, 951.
- 85) P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir*, 18, 2002, 9830.
- 86) J-B. Chan, D-W. Hua, R. Winter, J. Jonas., *J. Mater. Res.* 4, 1989, 694.
- 87) E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids.* 87, 1986, 185.
- 88) C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids.* 100, 1988, 31.
- 89) R. Dal Maschio, S. Dire, G. Carturan, S. Enzo, L. Battezzati, *J. Mater. Res.* 7, 1992, 435.
- 90) Y.C. Wu, W. Hamd, E. Thune, A. Boulle, C. Rochas, R. Guinebretière, *J. Non-Cryst. Solids.* 355, 2009,951
- 91) P. Innocenzi, *J. Non-Cryst. Solids.* 316, 2003, 309.
- 92) L. C. Klein, *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specially shapes*, ed. Noyes Publications, EUA, 1988.
- 93) C. C. Perry, X. C. Li, *J Chem Soc Faraday Trans.* 87, 1991, 761.
- 94) T. Y. Wei, C. Y. Kuo, Y. J. Hsu, S. Y. Lu, Y. C Chang., *Micropor Mesopor Mater* 112, 2008, 580.
- 95) V. M. Jiménez, J. A. Mejías, J. P. Espinós, A. R. González-Elipe., *Surf Sci*, 366, 1996, 545.

- 96) L. A. Kurihara, S. T. Fujiwara, R. V.S. Alfaya, Y. Gushikem, A. A. S. Alfaya, S. C. de Castro., *J. colloid interface science* , 274, 2004, 579.
- 97) H. Huang, Y. C. Lee, C. L. Chow, O. K. Tan, M. S. Tse, J. T. White., *Sens Actuators B*, 138, 2009, 201.
- 98) V. Dimitrov, T. J. Komatsu. *Solid State Chem.* 163, 2002, 100.
- 99) W. S. Cardoso, M. P. S. Francisco, R. Landers, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta* 50, 2005, 4378.
- 100) Y. D. Wang, C. L. Ma, H. D. Li, S. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* 107, 2008, 248.
- 101) R. K. Sharma, P. C.H. Chan, Z. Tang, G. Yan, I-Ming Hsing, J. K.O. Sina. *Sens Actuators B*, 72, 2001, 160.
- 102) N. Serin, A. Yildiz, A.A. Alsaç, T. Serin, *Thin Solids Films*, 519, 2011, 2302.
- 103) J.Y.W. Seto, *J. Appl. Phys.* 46, 1975. 5247.
- 104) J. E. Goncalves, S. C. Castro, A. Y. Ramos, M. C. M. Alves, Y. Gushikem, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 114, 2001, 307.
- 105) C.U. Ferreira, Y. Gushikem, L.T. Kubota, *J. Solid. State. Electrochem.* 4, 2000, 298.
- 106) A. S. Santos, L. Gorton, L. T. Kubota, *Electroanalysis*, 14, 2002, 805.
- 107) L. T. Kubota, L. Gorton, *Electroanalysis*, 11, 1999, 719.
- 108) F. D. Munteanu, L. T. Kubota, L. Gorton, *J. Electroanal. Chem.*, 509, 2001, 2.
- 109) L. T. Kubota, F. Gouvea, A. N. Andrade, B. G. Milagres, G. Oliveira Neto, *Electrochim. Acta*, 41, 1996, 1465.
- 110) L. Zhu, J. Zhai, R. Yang, C. Tian, L. Guo, *Biosen. Bioelectron.* 22, 2007, 2768.
- 111) S.A. Kumar, Shen-Ming, Chen, *Anal. Chim. Acta.* 592, 2007, 36.
- 112) A. Balamurugan, K. C. Ho, S. M. Chen, T. Y. Huang, *Colloids Surf., A.* 362, 2010, 1.
- 113) B. Prieto-Simon, E. Fabregas, *Biosen. Bioelectron*, 19, 2004, 1131.
- 114) Analytical Methods Commitee, *Analyst*, 112, 1987, 199.
- 115) C. Deng, J. Chen, X. Chen, C. Xiao, N. Nie, S. Yao, *Electrochem. Commun.* 10, 2008, 907.
- 116) P. R. Lima, W. J. R. Santos, A. B. Oliveira, M. A. F. Goulart, L. T. Kubota, *Biosens. Bioelectron.* 24, 2008, 448.
- 117) D. Gligor, F. Balaj, A. Maicaneanu, R. Gropeanu, I. Grosu, L. Muresan, I. C. Popescu, *Mater. Chem. Phys.* 113, 2009, 283.
- 118) F. A. S. Silva, C. B. Lopes, E. O. Costa, P. R. Lima, L. T. Kubota, M. O. F. Goulart, *Electrochem. Commun.* 12, 2010, 450.
- 119) P. Carniti, A. Gervasini, M. Marzo, *J. Phys. Chem. C*, 112, 2008, 14064.

- 120) S. A. O'Neill, I. P. Parkin, R. J. H. Clark, A. Mills, N. Elliott, *J. mater. Chem.* 13, 2003, 2952. 1
- 121) N. Ozer, T. Barreto, T. Buyuklimanli, C. M. Lampert. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 36, 1995, 433.
- 122) I. Milosev, T. Kosec, H.H. Strehblowc, *Electrochim. Acta*, 53, 2008, 3547.
- 123) V.V. Atuchina, I.E. Kalabina, V.G. Keslerb, N.V. Pervukhinac, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*, 142, 2005, 129.
- 124) M. Ziolek, *Catal. Today*, 78, 2003, 47.
- 125) H. Kokusen, S. Matsuhara, Y. Nishino, S. Hasegawa, K. Kubono, *Catal. Today*, 28, 1996, 191.
- 126) X. Gao, I. E. Wachs, M. S. Wong, J. Y. Ying, *J. Catal.* 203, 2001, 18.
- 127) Jih-Mirn Jehng, I. E. Wachs, *Catal. Today*, 16, 1993, 4174.
- 128) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York, Inc. 2001, p. 501.
- 129) C. A. Pessoa, Y. Gushikem, L. T. Kubota. *Electrochim. Acta.*46, 2001, 2499.
- 130) T. Skeika, C. Marcovicz, S. Nakagaki, S. T. Fujiwara, K. Wohnrath, N. Nagata, C. A. Pessoa, *Electroanalysis*, 19, 2007, 2543.
- 131) S. S. Rosatto, P. T. Sotomayor, L. T. Kubota, Y. Gushikem. *Electrochim. Acta.*47, 2002, 4451.
- 132) K. Raghavachari, L. A. Curtiss, "G2, G3, and Associated Quantum Chemical Models for Accurate Theoretical Thermochemistry: *Theory and Applications of Computational Chemistry - The First Forty Years*", Elsevier, Amsterdam, 2005.
- 133) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J.Chem.Phys.*, 1998, **109**, 7764.
- 134) Gaussian 03, Revision B.05; M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. Robb; J. R. Cheeseman; J. Montgomery Jr; T. Vreven; K. N. Kudin; J. C. Burant; J. M. Millam; S. S. Iyengar; J. Tomasi; V. Barone; B. Mennucci; M. Cossi; G. Scalmani; N. Rega; G. Petersson; H. Nakatsuji; M. Hada; M. Ehara; K. Toyota; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T. Nakajima; Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; M. Klene; X. Li; J. E. Knox; H. P. Hratchian; J. B. Cross; V. Bakken; C. Adamo; J. Jaramillo; R. Gomperts; R. E. Stratmann; A. J. Yazyev; R. Cammi; C. Pomelli; J. W. Ochterski; P. Y. Ayala; K. Morokuma; G. Voth; O. Salvador; J. J. Dannenberg; V. G. Zakrzewski; S. Dapprich; A. C. Daniels; M. C. Strain; O. Farkas; D. K. Malick; A. C. Rabuck; K. Raghavachari; J. B. Foresman; J. V. Ortiz; Q. Cui; G. Baboul; S. Clifford; J. Cioslowski; B. B. Stefanov; G. Liu; Liashenko.; P. Piskorz; I. Komaromi; R. L. Martin; D. J. Fox; T. Keith; M. Al-Laham; C. Y. Peng; A.

Nanayakkara; M. Challacombe; P. M. W. Gill; B. Johnson; W. Chen; M. W. Wong; C. Gonzalez; and J. Pople; *Gaussian*, Incorporation, Wallingford CT, 2003.

135) J. Bai, L. Guo, J. C. Ndamaniha, B. J. Qi, *J.Appl.Electrochem.*39, 2009, 2497.

136) P. Yang, W. Wei, L. Yang, *Microchim. Acta.*, 157, 2007, 229.

137) M. A. Ghanem, *Electrochem.Comm.*, 9, 2007, 2501.

138) C. Bu, X. Liu, Y. Zhang, L. Li, X. Zhou, X. Lu, *Colloids. Surf. B.*, 88, 2011, 292.

139) A. J. S. Ahammad, S. Sarker, M. A. Rahman, J. J. Lee, *Electroanalysis*, 22, 2010, 694.

140) Z. Liu, Z. Wang, Y. Cao, Y. Jing, Y. Liu, *Sens. Actuators B*, 157, 2011, 540

141) Z. Huo, Y. Zhou, Q. Liu, X. He, Y. Liang, M. Xu, *Microchim. Acta*, 173, 2011, 119.

142) H. Du, J. Ye, J. Zhang, X. Huang, C. Yu, *J. Electroanal. Chem.* 650, 2011, 209.