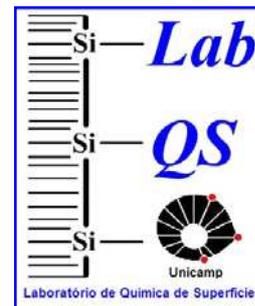




Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Laboratório de Química de Superfície



*SiO₂/TiO₂/Grafite preparado pelo método
sol-gel: um novo material carbono cerâmico
eletricamente condutor*

Tese de Doutorado

Camila Marchetti Maroneze

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Junho/2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Maroneze, Camila Marchetti.

M347s SiO₂/TiO₂/grafite preparado pelo método sol-gel: um novo material carbono cerâmico eletricamente condutor / Camila Marchetti Maroneze. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Carbono cerâmico. 2. Eletrocatalise. 3. Sílica. 4. Titânia. I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: SiO₂/TiO₂/graphite prepared by the sol-gel method: a new electrically conducting carbon ceramic material

Palavras-chaves em inglês: Carbon ceramic, Electrocatalysis, Silica, Titania

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Yoshitaka Gushikem (orientador), Aldo José Gorgatti Zarbin (DQ-UFPR), Alzira Maria Serpa Lucho (UNIFAL), Ítalo Odone Mazali (IQ-UNICAMP), Fernando Aparecido Sigoli (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 16/06/2008

Dedico esta Tese...

*À minha família: meus pais FRANCISCO E GLEYCE,
pelo imenso esforço e dedicação durante todos momentos de minha vida,
e ao meu irmão DANIEL.*

Agradecimentos

Ao *Professor Yoshitaka Gushikem* pela orientação, paciência, amizade e valiosa oportunidade de ampliar horizontes durante todo nosso convívio.

À amiga *Patricia Kaori Soares*, pela amizade sincera, compreensão e apoio nos momentos mais difíceis, sem me esquecer jamais da ótima companhia nos momentos de descontração e das inúmeras gargalhadas proporcionadas pelo seu bom astral e senso de humor incomparável. Obrigada por ser minha amiga, sempre!

Aos amigos que aqui encontrei, com os quais pude compartilhar momentos maravilhosos e inesquecíveis. Entre eles destaco: *Mauricio, Edson, Fezinho, Thiago, Kátia, Zeine, Zeique, Nicola e Martha*, sem esquecer da *Maria Geralda*, tão querida por todos.

Aos parceiros de grupo *Thiago, Lelíz, Hérica, Eduardo, André, Alzira, Fábio, Rita, Jaqueline, Paulo, Victor, Natália, e Rodrigo*, e também a todos os colegas dos grupos que dividiram o laboratório e bons momentos de convivência.

Ao *Professor Richard Landers* e à funcionária *Rita de Cássia Gagnani Vinhas* do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp pelas análises de XPS.

À companheira de grupo *Lelíz T. Arenas* pela obtenção das micrografias eletrônicas de transmissão na UFRGS.

Aos *Professores* do IQ da Unicamp, pelos conhecimentos transmitidos que foram fundamentais na realização deste trabalho, e a todos os *Técnicos e Funcionários* do IQ, em especial à *Neusa*, pelo auxílio e disponibilidade sempre que precisei.

À *FAPESP*, pelo financiamento deste trabalho.

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

CAMILA MARCHETTI MARONEZE

Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas

Filiação: Francisco João Maroneze e Gleyce Marchetti Maroneze

Nascimento: 12 de setembro de 1982

Naturalidade: Birigui, SP

Nacionalidade: Brasileira

Documento de Identidade (RG): 27.791.916-2

FORMAÇÃO ACADÊMICA

03/2004 – 06/2008

Doutorado em Química, Instituto de Química – UNICAMP.

Título: SiO₂/TiO₂/Grafite preparado pelo método sol-gel: um novo material carbono cerâmicos eletricamente condutor.

Área: Inorgânica Apoio: FAPESP Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

03/2000 – 01/2004

Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas, Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, PR.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO NACIONAL COM RESUMO

Maroneze, C.M., Muxel, A.A., Scarminio, J., Alfaya, R.V.S., Alfaya, A.A.S., Gardes, B.J.L. Síntese de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,50; 0,75; 1,00; 1,25$ e $1,50$) por processo Pechini modificado. 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002, Poços de Caldas, MG, Brasil.

Maroneze, C.M., Muxel, A.A., Scarminio, J., Alfaya, R.V.S., Alfaya, A.A.S., Gardes, B.J.L. Estudos de raios X de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0,50; 0,75; 1,00; 1,25$ e $1,50$) visando a utilização destes materiais em baterias recarregáveis de íons Li^+ . X encontro de Química da Região Sul, Química & Indústria: Conhecimento e Qualidade de Vida, 2002, Joinville, SC, Brasil (apresentação oral).

Maroneze, C.M., Muxel, A.A., Alfaya, R.V.S., Alfaya, A.A.S., Gardes, B.J.L. Síntese de LiMn_2O_4 e $\text{LiM}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ na forma de pó com $M = \text{Cr, Fe, Ni}$ e Zn ($0 < y \leq 1$), por processo Pechini modificado. 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química, 2004, Salvador, BA, Brasil.

Maroneze, C.M., Muxel, A.A., Alfaya, R.V.S., Alfaya, A.A.S., Gardes, B.J.L. Síntese de filmes finos de LiMn_2O_4 e $\text{LiM}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ com $M = \text{Cr, Fe, Ni}$ ($0 < y \leq 1$) e Zn ($0 < y \leq 0,2$) por processo sol-gel. 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química, 2004, Salvador, BA, Brasil.

Maroneze, C.M., Lucho, A.M.S., Gushikem, Y. Síntese de SiO₂/TiO₂/Grafite por processo sol-gel, caracterização e avaliação das propriedades eletroquímicas. 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas, MG, Brasil.

Maroneze, C.M., Lucho, A.M.S., Gushikem, Y. Preparação e avaliação eletroquímica de filmes de hexacianoferrato de cobre depositados quimicamente sobre eletrodos de SiO₂/TiO₂/C. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia, SP, Brasil.

Maroneze, C.M., Lucho, A.M.S., Gushikem, Y. Adsorção e avaliação eletroquímica de três corantes na matriz SiO₂/TiO₂/C-grafite. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP, Brasil.

Maroneze, C.M., Gushikem, Y. Imobilização de Azul de Meldola no novo material SiO₂/TiO₂/Grafite e suas propriedades eletrocatalíticas na oxidação de NADH. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia, SP, Brasil.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO INTERNACIONAL

Maroneze, C.M., Lucho, A.M.S., Gushikem, Y. Synthesis, Characterization and Some Electrochemical Properties of a New Carbon Ceramic Material SiO₂/TiO₂/C-Graphite. Solid State Chemistry Conference, 2006, Pardubice, Czech Republic.

PARTICIPAÇÃO EM CURSOS E EVENTOS CIENTÍFICOS

XVII Semana de Química, 2000, Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, PR, Brasil.

IX Encontro de Química da Região Sul, 2001, Londrina, PR, Brasil.

XI Encontro Anual de Iniciação Científica, 2002, Maringá, PR, Brasil, com apresentação na forma de painel do trabalho: Síntese de LiMn_2O_4 por processo Pechini modificado.

XVIII Semana de Química, 2003, Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, PR, Brasil.

XII Encontro Anual de Iniciação Científica, 2003, Foz do Iguaçu, 2003, PR, Brasil, com apresentação oral do trabalho: Preparação e Caracterização por raios X de Compostos do tipo LiMn_2O_4 Dopados com Metais de Transição.

Encontro: “Resíduos Laboratoriais no Ensino Médio – Diretrizes para o Futuro”, 2003, Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, PR, Brasil.

Curso: “Eletroquímica aplicada a compostos inorgânicos”, ministrada pelo Professor Assis V. Benedetti (Unesp). 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química, 2004, Salvador, BA, Brasil.

Curso: “Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density”, ministrada pelo Dr. Matthias Thommes (Quantachrome Instruments), 2007, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.

ESTÁGIOS E MONITORIAS

Bolsista de Iniciação Científica da C.P.G./UEL, junto ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. Título do Projeto: *“Preparação do Composto LiMn_2O_4 na forma de Pó e de Filme Fino pelo Processo Pechini. Análise de Propriedades de Intercalação de Íons Li”*. Orientador: Prof. Dr. Bernard Joseph Louis Gardes. Período: 08/2001 a 07/2002.

Bolsista de Iniciação Científica da CNPq, junto ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. Título do Projeto: *“Preparação e Caracterização de Compostos do tipo $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ”*. Orientador: Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya. Período: 08/2002 a 07/2003.

Estágio de Docência, na disciplina Química Inorgânica Experimental II, do IQ-Unicamp, no período de 03/2007 a 07/2007.

ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS

Maroneze, C.M., Arenas, L.T., Luz, R.C.S., Benvenuti, E.V., Landers, R., Gushikem, Y. Meldola Blue Immobilized on a New

SiO₂/TiO₂/Graphite Composite for Electrocatalytic Oxidation of NADH, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4167-4175.

Maroneze, C.M., Luz, R.C.S., Landers, R., Gushikem, Y. Preparation of a new carbon ceramic electrode SiO₂/TiO₂/Sb₂O₅/graphite with strongly adsorbed meldonium blue dye: Study of electrocatalytic oxidation of NADH, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, submetido, 2008.

RESUMO

SiO₂/TiO₂/Grafite preparado pelo método sol-gel: um novo material carbono cerâmico eletricamente condutor

Este trabalho reporta a preparação, caracterização e aplicação de um novo material carbono cerâmico eletricamente condutor, SiO₂/TiO₂/Grafite. O método sol-gel foi empregado como procedimento de síntese e permitiu a inclusão de carbono grafite por toda a estrutura porosa do óxido misto SiO₂/TiO₂. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostram que os materiais sintetizados apresentam-se altamente homogêneos quanto à distribuição e dispersão dos componentes na matriz, sem indícios de segregação de fase ou da formação de domínios dos óxidos puros. As matrizes apresentaram alta estabilidade térmica, nas quais não se observou a cristalização do TiO₂ em temperaturas abaixo de 1000 °C. Os valores de energia de ligação para o nível 2p do Ti obtidos por espectroscopia fotoeletrônica excitada por raios X (XPS) revelam a possível inserção de átomos de Ti em sítios tetraédricos da sílica bem como a existência de ligações Si-O-Ti na interface entre os óxidos. Tais ligações são tidas como as responsáveis pela estabilização e baixa mobilidade do Ti nas matrizes cerâmicas. Imagens de campo escuro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) permitiram observar que os cristalitos de grafite encontram-se dispersos em toda a extensão das partículas, sem localização preferencial. Duas reações químicas foram realizadas entre os grupos ≡Ti-OH presentes na superfície e espécies ácidas como o H₃PO₄ e SbCl₅, dando origem a materiais do tipo SiO₂/TiO₂/Fosfato/Grafite e SiO₂/TiO₂/Sb₂O₅/Grafite, com interessantes

propriedades de troca iônica. Estes materiais foram então avaliados e utilizados como substratos condutores na construção de eletrodos carbono cerâmicos que foram modificados quimicamente através da adsorção do corante catiônico azul de metileno. Os eletrodos modificados apresentaram bom desempenho e atividade catalítica frente à oxidação da coenzima β -NADH, reduzindo drasticamente o potencial de oxidação em relação a eletrodos convencionais. O material $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Grafite}$ se mostra como uma promissora alternativa no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, atuando como um substrato condutor robusto e versátil para a confecção de novos eletrodos de trabalho carbono cerâmicos.

ABSTRACT

SiO₂/TiO₂/Graphite prepared by the sol-gel method: a new electrically conducting carbon ceramic material

This work reports the preparation, characterization and application of a new electrically conducting carbon ceramic material, SiO₂/TiO₂/Graphite. The sol-gel methodology was used as synthesis procedure and allowed the incorporation of carbon graphite all over the porous structure of the mixed oxide SiO₂/TiO₂. Scanning electronic microscopy (SEM) images coupled to energy dispersive spectroscopy (EDS) showed materials with high degree of homogeneity related to the distribution and dispersion of the components in the matrix, with no evidence of phase segregation or formation of pure oxide domains. The matrices presented high thermal stability, in which we do not observed the TiO₂ crystallization bellow the temperature of 1000 °C. The binding energy values for Ti 2p level obtained by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed possible insertion of Ti atoms in tetragonal sites of silica as well as the existence of Si-O-Ti linkages at the interface between the oxides. Such linkages are pointed as the responsible by the stabilization and low mobility of Ti in the ceramic matrix. Dark field high resolution transmission electronic microscopy images allowed us to observe that the graphite crystallites are well dispersed through the particles, with no preferential location. Two chemical reactions were carried out between the ≡Ti-OH groups found on the surface and acidic species H₃PO₄ and SbCl₅, resulting in materials like SiO₂/TiO₂/Fosfato/Graphite and SiO₂/TiO₂/Sb₂O₅/Graphite. These materials were utilized as conducting supports in the construction of carbon ceramic electrodes that were chemically

modified by the adsorption of the cationic dye methyl blue. The modified electrodes presented good performance and catalytic activity toward β -NADH oxidation, decreasing drastically the oxidation potential when compared to conventional electrodes. The SiO₂/TiO₂/Graphite material has shown to be a promising alternative in the development of electrochemical sensors, acting as a robust and versatile conducting substrate for the construction of new carbon ceramic electrodes.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	xxiii
I – Capítulo I: INTRODUÇÃO.....	1
I.1 - O óxido misto SiO ₂ /TiO ₂	1
I.2 - O processo sol-gel na síntese de óxidos mistos.....	4
I.3 - Aplicação eletroquímica do óxido misto SiO ₂ /TiO ₂	8
II – Capítulo II: OBJETIVOS.....	15
III – Capítulo III: MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
III.1 – Reagentes utilizados.....	16
III.2 – Síntese de SiO ₂ /TiO ₂ /grafite por processo sol-gel.....	17
III.3 – Reações de modificação da matriz STG2.....	18
III.3.1 – Reação com H ₃ PO ₄	19
III.3.2 – Reação com SbCl ₅	20
III.4 – Metodologia.....	20
III.4.1 – Análise elementar.....	20
III.4.2 – Espectroscopia de fluorescência de raios X.....	20
III.4.3 – Área superficial.....	21

III.4.4 – Termogravimetria.....	21
III.4.5 – Difração de raios X.....	21
III.4.6 – Espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X.....	22
III.4.7 – Condutividade elétrica.....	22
III.4.8 – Microscopia eletrônica de varredura.....	22
III.4.9 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução...	23
III.5 – Preparo dos eletrodos de trabalho.....	23
III.5.1 – Modificação dos eletrodos de trabalho.....	24
III.6 – Medidas eletroquímicas.....	25
IV – Capítulo III: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
IV – Resultados e discussão.....	26
IV.1 – Análise química e área superficial específica.....	26
IV.2 – Termogravimetria.....	27
IV.3 – Difração de raios X e tratamento térmico.....	28
IV.4 – Medidas de Condutividade Elétrica.....	33
IV.5 – Espectroscopia fotoeletrônica excitada por raios X.....	35
IV.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	40
IV.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	45

IV.8 – Reações de modificação do material STG2.....	49
IV.8.1 – Reação de modificação com H ₃ PO ₄	50
IV.8.2 – Reação de modificação com SbCl ₅	51
IV.9 – Estudo Eletroquímico.....	55
IV.9.1 – Modificação dos eletrodos de trabalho.....	58
IV.9.2 – Caracterização eletroquímica dos eletrodos STG2P e STG2P/MB.....	60
IV.9.3 – Oxidação eletrocatalítica da coenzima NADH nos eletrodos STG2P e STG2P/MB.....	65
IV.9.4 – Caracterização analítica do eletrodo modificado STG2P/MB para NADH.....	72
IV.9.5 – Caracterização eletroquímica dos eletrodos STG2Sb e STG2Sb/MB.....	74
IV.9.6 – Oxidação eletrocatalítica de NADH nos eletrodos STG2Sb e STG2Sb/MB.....	79
IV.9.7 – Caracterização analítica do eletrodo modificado STG2Sb/MB para NADH.....	82
IV.9.8 – Comparação entre os eletrodos STG2P/MB e STG2Sb/MB.....	84

IV – Capítulo V: CONCLUSÕES.....88

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....90

LISTA DE FIGURAS

- Figura I.1** – Esquema ilustrativo da modificação da superfície do óxido misto $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com uma porfirina e do carbono cerâmico $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ com a flavina adenina dinucleotídeo.....12
- Figura III.1** – Esquema do processo sol-gel utilizado para a síntese de STG1 e STG2.....19
- Figura III.2** – Fotos da pastilha e o do eletrodo de trabalho montado após a fixação da pastilha no tubo de vidro.....24
- Figura IV.1** – Curvas termogravimétricas para STG1 e STG2 realizadas em atmosfera de argônio.....27
- Figura IV.2** – Difratomogramas de raios X para STG1 em (a) e STG2 em (b)...28
- Figura IV.3** – Difratomogramas de raios X para os materiais STG1 em (a) e STG2 em (b) realizados nas temperaturas indicadas nos respectivos difratogramas.....31
- Figura IV.4** – Difratomogramas de raios X para os materiais STG1 (a) e STG2 (b) realizados a 1000 °C: (1) carbono grafite, (2) cristobalita, (3) anatásio e (4) rutilo.....32

Figura IV.5 – Valores de condutividade elétrica para STG1 (▲) e STG2 (●) calcinados em diferentes temperaturas.....	34
Figura IV.6 – Ilustração de valores de condutividade elétrica para diferentes materiais em comparação com STG1 e STG2.....	35
Figura IV.7 – Espectros de XPS para o nível 2p do Ti do material STG1 em (a) e de STG2 em (b).....	36
Figura IV.8 – Micrografias eletrônicas de varredura da amostra STG2 obtidas utilizando elétrons secundários.....	41
Figura IV.9 – Micrografia eletrônica de varredura da amostra STG2 obtida utilizando elétrons retroespalhados.....	42
Figura IV.10 – Imagens de MEV de STG1 em (a) e STG2 em (b); mapeamento por EDS de Ti nas figuras (c) e (d) e de Si em (e) e (f), respectivamente.....	43
Figura IV.11 – Micrografias eletrônicas de varredura do grafite puro utilizado na síntese dos materiais STG1 e STG2 com diferentes ampliações.....	45
Figura IV.12 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para a amostra STG2. Imagem de campo claro em (a) e a correspondente imagem de campo escuro em (b). Em (c) está apresentada uma	

segunda imagem de campo claro utilizando maior magnificação e em (d) o espectro de energia dispersiva.....46

Figura IV.13 – Termogramas do material STG2: (a) obtido em atmosfera inerte (sob fluxo de argônio) e em (b) atmosfera oxidante (sob fluxo de ar sintético).....48

Figura IV.14 – Espectro de XPS para o nível 2p do P referente ao material STG2P.....50

Figura IV.15 – Espectros de XPS para o nível 4d do Sb em (a) e para o nível $3d_{3/2}$ em (b) referentes ao material STG2Sb.....52

Figura IV.16 – Imagem de MEV de STG2Sb (a); mapeamento de Si em (b), Ti em (c) e de Sb em (d).....54

Figura IV.17 – Voltamogramas cíclicos de eletrodos preparados conforme procedimento 1 (curva 1) e procedimento 2 (curva 2).....56

Figura IV.18 – Esquema ilustrativo do processo de adsorção do corante na matriz STG2P realizado de acordo com diferentes procedimentos e o efeito da pressão na oclusão de espécies eletroativas.....58

Figura IV.19 – Estrutura do corante catiônico azul de meldola.....59

Figura IV.20 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos STG2P (curva 1) e STG2P/MB (curva 2). Medidas realizadas em tampão fosfato 0,1 mol dm ⁻³ (pH 7,5). Velocidade de varredura: 20 mV s ⁻¹	60
Figura IV.21 – (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo STG2P/MB em diferentes velocidades de varredura: (1) 10, (2) 20, (3) 40, (4) 60, (5) 80 e (6) 100 mV s ⁻¹ . Em (b) estão plotados os valores de corrente de pico de oxidação e redução versus velocidade de varredura (10 – 100 mV s ⁻¹) e em (c) os valores de corrente de pico de oxidação e redução versus raiz quadrada da velocidade de varredura (200 – 1000 mV s ⁻¹).....	62
Figura IV.22 – Influência do pH nos valores de (a) corrente de pico e (b) potencial médio do processo redox para o eletrodo STG2P/MB. Medidas realizadas em tampão fosfato. Velocidade de varredura: 20 mV s ⁻¹	64
Figura IV.23 – Estrutura da coenzima NADH.....	65
Figura IV.24 – Voltamogramas cíclicos para: (a) STG2P na ausência (curva 1) e na presença de diferentes concentrações de NADH (curvas 2, 3 e 4: 1, 3 e 5 mmol dm ⁻³); (b) STG2P/MB na ausência (curva 1) e na presença de diferentes concentrações de NADH (curvas 2, 3 e 4: 1, 3 e 5 mmol dm ⁻³).....	67
Figura IV.25 – Ilustração da oxidação de NADH numa superfície modificada com um mediador de elétrons.....	68
Figura IV.26 – Reação da oxidação eletroquímica da coenzima NADH.....	69

Figura IV.27 – Variação da corrente de pico anódica I_p versus a raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$ para o eletrodo STG2P/MB em tampão fosfato 0,1 mol dm⁻³ (pH 7,5) na presença de NADH 3 mmol dm⁻³. Velocidade de varredura 10 – 100 mV s⁻¹71

Figura IV.28 – Cronoamperogramas (a) e a respectiva curva de calibração (b) para a eletrooxidação de NADH obtida em tampão fosfato pH 7,5 para as concentrações: 0,018, 0,052, 0,084, 0,166, 0,386, 0,781, 1,55, 2,30, 3,05, 3,77, 4,48, 5,22, 6,60 e 7,29 mmol dm⁻³. $E_{aplicado} = -120$ mV vs ECS.....73

Figura IV.29 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos STG2Sb (curva 1) e STG2Sb/MB (curva 2). Medidas realizadas em tampão fosfato 0,1 mol dm⁻³ (pH 7,5). Velocidade de varredura: 20 mV s⁻¹75

Figura IV.30 – (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo STG2Sb/MB em diferentes velocidades de varredura: (1) 10, (2) 20, (3) 40, (4) 60, (5) 80 e (6) 100 mV s⁻¹. Em (b) estão plotados os valores de corrente de pico de oxidação e redução versus velocidade de varredura (10 – 100 mV s⁻¹) e em (c) os valores de corrente de pico de oxidação e redução versus raiz quadrada da velocidade de varredura (200 – 1000 mV s⁻¹).....76

Figura IV.31 – Influência do pH nos valores de (a) corrente de pico e (b) potencial médio do processo redox para o eletrodo STG2Sb/MB. Medidas realizadas em tampão fosfato. Velocidade de varredura: 20 mV s⁻¹78

Figura IV.32 – Voltamogramas cíclicos para: (a) eletrodo STG2Sb na ausência (curva 1) e na presença de 10 mmol dm⁻³ de NADH (curva 2); (b) STG2Sb/MB na ausência (curva 1) e na presença de 5 e 10 mmol dm⁻³ de NADH (curvas 2 e 3).....80

Figura IV.33 – Variação da corrente de pico anódica I_p versus a raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$ para o eletrodo STG2Sb/MB em tampão fosfato 0,1 mol dm⁻³ (pH 7,5) na presença de NADH 10 mmol dm⁻³. Velocidade de varredura 10 – 100 mV s⁻¹.....81

Figura IV.34 – Curva de calibração para a eletrooxidação de NADH obtida em tampão fosfato pH 7,5 para as concentrações: 0,0009, 0,0039, 0,009, 0,02, 0,07, 0,08, 0,16, 0,63, 0,78, 1,55, 3,05, 5,92 and 7,29 mmol dm⁻³. $E_{aplicado} = -140$ mV vs ECS.....83

Figura IV.35 – Comparação entre as curvas de calibração para a oxidação de NADH nos eletrodos STG2P/MB e STG2Sb/MB.....84

Figura IV.36 – Influência do pH nos valores de potencial médio do processo redox para os eletrodos STG2Sb/MB e STG2P/MB. Medidas realizadas em tampão fosfato. Velocidade de varredura: 20 mV s⁻¹.....85

Capítulo I

INTRODUÇÃO

I.1 O óxido misto $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

O óxido misto $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ representa uma classe de material que tem atraído grande atenção dos pesquisadores por apresentar um amplo campo de aplicações, principalmente na área de catálise ^[1-2], onde atua como suporte ou catalisador em um grande número de reações. Dentre elas, pode-se citar reações de epoxidação ^[3-6], hidratação do eteno ^[7], aminação do fenol ^[7], isomerização de alcenos ^[7] e desidratação de álcoois ^[8]. Além das aplicações catalíticas, o óxido misto $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ também é utilizado como recobrimento protetor em alguns tipo de aço ^[9-10], filmes finos com propriedades anti-reflexivas em lentes especiais ^[11-12], fase estacionária em cromatografia ^[13-15], eletroquímica ^[16-18] e na obtenção de vidros com coeficientes de expansão térmica ultra baixos ^[19].

Em aplicações fotocatalíticas, o TiO_2 se apresenta como um dos mais eficientes catalisadores na fotodegradação e na completa mineralização de poluentes orgânicos em soluções aquosas ^[20-22], permitindo a remoção de componentes altamente tóxicos e não biodegradáveis de resíduos domésticos e

industriais. Estes processos fotocatalíticos estão baseados no uso da radiação ultravioleta para estimular o material semicondutor, em cuja superfície ocorre a oxidação dos poluentes. Entretanto, a aplicação deste óxido apresenta dois problemas. Para maximizar a atividade catalítica do TiO_2 , as partículas devem ser pequenas o suficiente para oferecer uma grande área superficial. Infelizmente, do ponto de vista prático, na medida em que se utilizam partículas de dimensões nanométricas, com maior eficiência catalítica, aumenta a tendência de aglomeração e de crescimento destas partículas (“Ostwald ripening”) ^[23], que resulta no efeito contrário ao desejado. Além disto, aumentam significativamente os custos dos processos de filtração e remoção do catalisador após o fim das reações ^[24]. Estes problemas motivaram então o desenvolvimento de catalisadores suportados, nos quais o TiO_2 pode ser disperso e estabilizado no mais diversos substratos, como vidros porosos, compostos lamelares, zeólitas, etc. A matriz sólida mais utilizada e estudada para este objetivo é sem dúvida a SiO_2 ^[1-3,25-34], uma vez que ela apresenta características muito desejadas em aplicações fotocatalíticas como a estabilidade química, alta área superficial específica e transparência à radiação ultravioleta.

A grande versatilidade apresentada pela sílica-titania, que torna possível sua aplicação em tão diversificadas tecnologias, está fundamentada nas suas

Introdução

propriedades físico-químicas únicas, que não se baseiam apenas nas propriedades catalíticas do TiO_2 ou na alta estabilidade térmica e resistência mecânica da SiO_2 , mas sim da geração de novos sítios catalíticos ativos resultantes da interação em nível atômico entre estes óxidos ^[1-2,4,36-37], que não existem nos óxidos puros. Dois tipos de interação entre a SiO_2 e o TiO_2 podem ocorrer: interações fracas, que se resumem a forças de van der Waals, como em uma mistura mecânica dos óxidos; e interações mais fortes, que se relacionam com a formação da ligação química (Si-O-Ti) entre os componentes. Quando a interação resulta em ligação química, as propriedades físico-químicas e reativas são muito distintas da apresentada pela simples combinação das fases individuais (mistura mecânica). Em reações ácido-catalisadas ou fotocatalisadas, o ganho em desempenho catalítico do óxido misto $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ em relação ao TiO_2 puro tem sido demonstrado e estudado por vários pesquisadores ^[1-2,38]. Nestes trabalhos, aborda-se tanto o efeito de confinamento quântico de nano partículas de TiO_2 dispersas e estabilizadas na matriz de sílica bem como alterações eletrônicas nos átomos de Ti que se localizam na interface $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (ocupando sítios tetraédricos da sílica) como os responsáveis pelas propriedades diferenciadas dos óxidos mistos. Além disto, o óxido misto $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ também combina as propriedades dos óxidos puros, no qual a sílica contribui com grande estabilidade térmica e mecânica,

conferindo rigidez a matriz, enquanto que a titania continua desempenhando a atividade catalítica característica do TiO₂.

Dentro do contexto abordado anteriormente, é importante salientar que todas as propriedades apresentadas por óxidos mistos binários são dependentes tanto da composição quanto do grau de homogeneidade dos componentes no sólido ^[1,28,34]. Sendo assim, muitas estratégias de síntese têm sido desenvolvidas para a obtenção de materiais que apresentem alto grau de dispersão e homogeneidade do óxido metálico na matriz de sílica. Como exemplo de métodos utilizados na preparação desta classe de materiais pode-se citar a co-precipitação ^[15,39-40] e a impregnação ^[35,41-42], mas o método que se mostra mais versátil e amplamente utilizado é o processo sol-gel ^[6,9,22,43-45].

I.2 O processo sol-gel na síntese de óxidos mistos

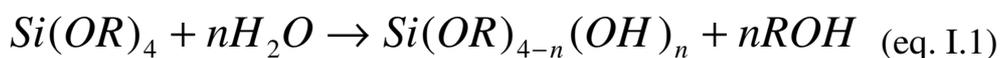
Dentre todas as características do processo sol-gel, aquela que faz com que o método seja muito atrativo é a possibilidade de promover as reações em condições brandas de temperatura, que tornou possível a obtenção de materiais híbridos que podem combinar em um único sólido a rigidez de matrizes inorgânicas com a reatividade de componentes orgânicos e até mesmo biológicos ^[43-47]. Além disso, o método apresenta grande versatilidade, pois o controle e alteração de parâmetros experimentais como pH,

concentração/tipo dos precursores, temperatura, natureza do solvente, tipo de catalisador, etc., podem originar uma infinidade de materiais com enormes diferenças estruturais e morfológicas, e conseqüentemente, com as mais diversas propriedades e aplicações ^[43-50]. No caso específico da síntese de óxidos mistos, o processo sol-gel mostra-se bastante adequado, pois as condições de síntese levam a formação de materiais com alta pureza e homogeneidade, sem que haja a segregação de fase com formação de domínios de óxido dos elementos individuais ^[44]. Esta é uma característica importante, pois apenas uma distribuição homogênea de todos os componentes dos quais os óxidos mistos são compostos garante que estes materiais apresentem propriedades distintas daquelas apresentadas pela simples mistura mecânica dos óxidos puros.

O processo sol-gel ^[43-44,51-52] se caracteriza por uma rota de síntese onde em um determinado momento ocorre uma transição de um sistema no estado *sol* para um sistema no estado *gel*. O termo *sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estável em um líquido, enquanto que o termo *gel* pode ser visto como um sistema rígido de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida em seus interstícios. Os precursores utilizados no processo se dividem em duas classes: a dos sais (cloretos e nitratos) e a dos alcóxidos, sendo a última a mais versátil e

utilizada atualmente. Reações de hidrólise e condensação dos precursores levam a formação do *gel*, que após a remoção dos componentes líquidos converte-se no óxido ou sólido de interesse. As reações envolvidas podem ser divididas em duas etapas, que serão representadas a seguir utilizando um tetraalcoxissilano como exemplo:

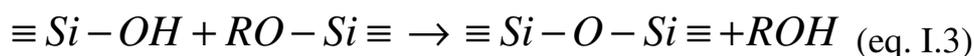
(1) Hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupo reativos do tipo silanol



(2) Condensação entre as unidades reativas que podem levar a eliminação de água ou álcool



ou



Um ponto bastante importante que precisa ser ressaltado é que muitos fatores influenciam a cinética das reações de hidrólise e condensação, e os sistemas são consideravelmente mais complexos do que os representados pelas equações simplificadas acima (Eq. I.1, I.2 e I.3). Muitas espécies estão presentes em solução, com as reações de hidrólise e policondensação ocorrendo simultaneamente.

Como dito anteriormente, na preparação de óxidos mistos é de extrema importância que se evite a formação de aglomerados constituídos por fases segregadas dos óxidos que compõem o material. Para a formação dos óxidos mistos, diferenças nas velocidades de hidrólise e policondensação dos precursores bem como na eletronegatividade dos átomos centrais afetam bruscamente a formação do óxido misto desejado, e tendem a levar a separação de fase durante a polimerização. Neste caso, duas medidas podem ser adotadas para que se obtenha um óxido misto o mais homogêneo possível. A primeira medida essencial é que as reações de hidrólise (na etapa de formação do *sol*) sejam catalisadas por ácido, pois a catálise básica resulta na precipitação e formação de um *sol* não homogêneo, dependendo das diferenças de eletronegatividade dos átomos centrais. Sob condições alcalinas, o catalisador é o íon hidróxido, que ataca diretamente o átomo central para acelerar as reações de hidrólise e condensação. Isto resulta preferencialmente na hidrólise e condensação dos átomos mais eletropositivos, o que leva a formação imediata de domínios e na indesejada separação de fase. Em condições ácidas e utilizando alcóxidos como precursores, o próton ataca preferencialmente o oxigênio ligado ao átomo central. Diferenças de eletronegatividade entre estes átomos não afetam significativamente a

densidade de elétrons nos oxigênios ligados a eles, portanto, o próton não os diferencia no seu ataque ^[43].

Outra maneira de compensar a diferença de reatividade dos vários precursores na formação do óxido misto consiste em realizar uma etapa de pré-hidrólise do precursor menos reativo. A reatividade de alcóxidos como o de titânio, zircônio, estanho ou alumínio com água é muito maior que a dos alcóxissilanos. Dentre as várias razões, destaca-se a menor eletronegatividade e maior acidez de Lewis dos íons metálicos e a possibilidade de aumento do número de coordenação.

I.3 Aplicação eletroquímica do óxido misto SiO₂/TiO₂

A utilização do processo sol-gel na obtenção de SiO₂/TiO₂ tem se caracterizado pela alta dispersão e distribuição homogênea do TiO₂ na matriz de SiO₂ ^[16,53], permitindo obter materiais com alta porosidade e elevada resistência térmica e mecânica. A titania confinada na matriz cerâmica citada possui sítios capazes de reagir, por exemplo, com espécies ácidas como o H₃PO₄ ^[16,53] e Sb(OH)₅ ^[17,54]. Os materiais resultantes, com as espécies ácidas imobilizadas quimicamente em suas superfícies, possuem propriedades de troca iônica e podem ser utilizados na adsorção de diversas espécies catiônicas. Quando as espécies adsorvidas nestas matrizes possuem

propriedades eletroativas, estes materiais cerâmicos modificados podem ser aplicados na fabricação de sensores eletroquímicos ^[16-17] que apresentam grande estabilidade, nos quais as espécies eletroativas estão fortemente confinadas nos poros da matriz, não sendo lixiviadas na presença de H⁺ e de concentrações elevadas de eletrólito suporte.

Entretanto, um problema de tais materiais cerâmicos é a alta resistência elétrica, característica não desejada em dispositivos eletroquímicos. Para contornar esta adversidade, estes materiais têm sido utilizados na forma de pastas de carbono. Os eletrodos de pasta de carbono consistem de uma mistura mecânica de grafite em pó e dos materiais de interesse com vários tipos de aglomerantes não condutores (Nujol, parafinas líquidas, óleos de silicone). Estes eletrodos são de baixo custo, geralmente apresentam baixas correntes de fundo (corrente capacitiva) e superfícies facilmente renováveis ^[55-57]. No entanto, a reprodutibilidade no preparo das pastas é difícil de ser alcançada, e pequenas alterações na sua composição afetam significativamente a reatividade do eletrodo ^[57]. Um pequeno aumento na quantidade do aglomerante pode diminuir bruscamente a taxa de transferência de elétrons, assim como aumentar as contribuições da corrente de fundo. Apesar da popularidade, o comportamento exato de eletrodos de pasta de carbono não é bem compreendido e envolve problemas como a permeação das espécies

eletroativas no líquido aglomerante e tendência de ocorrer dissolução deste líquido em soluções contendo solventes ou componentes orgânicos. Estes fatores, juntamente com a baixa reprodutibilidade e estabilidade dos eletrodos limitam a utilização das pastas, por exemplo, em análises de cromatografia líquida, análises em fluxo e outras aplicações eletroanalíticas rotineiras que despendem um tempo maior durante as medidas.

Em 1994, O. Lev e colaboradores ^[58-59] apresentaram uma alternativa versátil para transpor os problemas apresentados acima. Através da metodologia sol-gel, sintetizaram compósitos carbono cerâmicos e introduziram uma nova classe de eletrodos, denominados como eletrodos carbono cerâmicos (CCEs). Estes eletrodos consistem basicamente em uma dispersão de grafite numa matriz cerâmica de sílica ou sílica modificada derivada do processo sol-gel. Os eletrodos podem ser preparados de diferentes formas e configurações geométricas, e estas incluem a moldagem do gel em tubos capilares ou a deposição de filmes finos sob diferentes substratos ^[58-60]. Desde então, muitos trabalhos vêm sendo executados no aperfeiçoamento dos eletrodos e também na modificação das matrizes cerâmicas visando à incorporação de espécies eletroativas de interesse eletroquímico ^[61-64].

Dentro deste contexto, a modificação química da superfície de diversos tipos de materiais e eletrodos e, conseqüentemente, a possibilidade de imobilização de espécies eletroativas, é um campo de estudo bastante amplo e que se mostra muito importante atualmente.

Quando se modifica quimicamente a superfície de um eletrodo, pretende-se propositalmente alterar as propriedades eletroquímicas da interface eletrodo/solução. A denominação de eletrodo quimicamente modificado foi inicialmente utilizada por Murray e colaboradores ^[65], na década de 70, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície destes dispositivos. Esta modificação pode se dar por adsorção, recobrimento físico ou pela ligação química de espécies específicas. O objetivo consiste em bloquear o acesso direto ao eletrodo, inibindo alguns processos e promovendo outros. Normalmente a camada modificadora é eletroativa, agindo como mediadora na transferência de elétrons entre a solução e o eletrodo (substrato). Exemplos comuns de eletrodos quimicamente modificados são filmes poliméricos depositados na superfície de eletrodos (por eletropolimerização ou por evaporação do solvente a partir de soluções contendo o monômero de interesse) ^[66-67] e camadas auto-organizadas de alcanotióis ligadas na superfície de eletrodos de ouro ^[68-69]. Mais recentemente, a utilização de

nanotubos de carbono como agente modificador se apresenta como uma área em grande ascensão e destaca as propriedades químicas, eletrônicas e mecânicas únicas desta classe de materiais [70-74]. Ressalta-se aqui que na literatura também já está reportado o efeito de impurezas, sempre presentes nos nanotubos de carbono, como as responsáveis pela eletrocatalise observada em alguns eletrodos modificados [76].

Na Figura I.1 estão apresentadas ilustrações da modificação de algumas superfícies que originaram eletrodos quimicamente modificados.

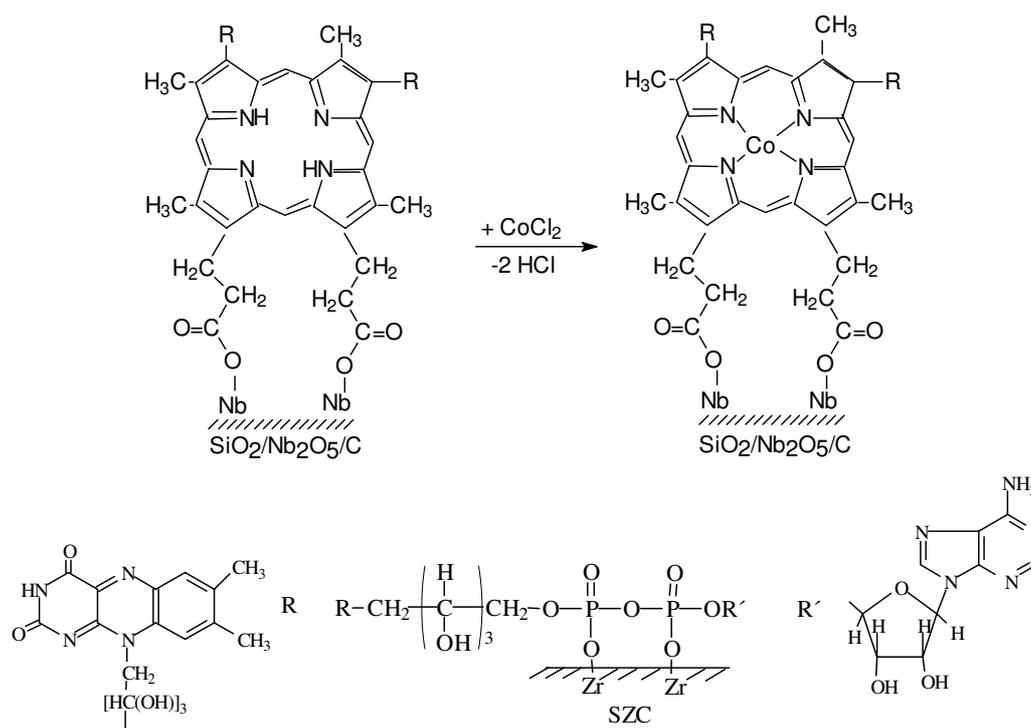


Figura I.1 – Esquema ilustrativo da modificação da superfície do óxido misto $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com uma porfirina [77] e do carbono cerâmico $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ com uma flavina [75].

As modificações químicas na superfície solucionaram muitos problemas analíticos, melhorando o desempenho dos eletrodos principalmente através do aumento de seletividade e sensibilidade e também reduzindo o envenenamento ou contaminação da superfície dos dispositivos, geralmente ocasionada pela forte adsorção dos produtos das reações de oxidação ou redução ^[78-79].

Dentro da perspectiva de modificação de superfícies, o óxido misto $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ apresenta-se como um material bastante versátil, com interessantes propriedades que podem ser exploradas na modificação de sua superfície e na utilização destes materiais na construção de novos eletrodos para diferentes aplicações eletroquímicas. Duas modificações que podem ser realizadas nesta matriz e que levam a obtenção de materiais com alta capacidade de troca iônica, são as reações em meio aquoso com ácido fosfórico e pentacloreto de antimônio, abordadas sucintamente anteriormente. Ambas as reações ocorrem entre os grupos $\equiv\text{Ti-OH}$ presentes na superfície e as espécies ácidas H_3PO_4 ou Sb(OH)_5 , com formação das ligações Ti-O-P ^[53] e Ti-O-Sb ^[54].

Tanto o fosfato de titânio (IV) quanto o antimonato de titânio (IV) puros são conhecidos por suas excelentes propriedades de troca iônica ^[80-82]. O procedimento de preparação destes materiais normalmente envolve a mistura do óxido de titânio (IV) em solução de ácido fosfórico ou pentacloreto de antimônio (V), com a separação do precipitado sólido por filtração. Na

Introdução

maioria dos casos, são obtidos pós extremamente finos com uma resistência mecânica pobre, baixa área superficial específica e baixa estabilidade térmica.

Desta forma, as reações de preparação destes compostos sobre o óxido de titânio suportado e estabilizado numa matriz rígida como a sílica, é uma alternativa interessante para tentar se obter materiais que unam as propriedades íon trocadoras do fosfato ou antimonato de titânio com a estabilidade térmica e mecânica promovida pela sílica. A adsorção de espécies eletroativas em eletrodos preparados com estes materiais é bastante promissora e se enquadra em um campo de trabalho de pesquisa com as mais variadas aplicações.

Capítulo II

OBJETIVOS DO TRABALHO

II.1 - OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo a obtenção, caracterização e avaliação das propriedades de um novo material carbono cerâmico condutor, SiO₂/TiO₂/grafite. O desenvolvimento do trabalho foi dividido nas etapas mostradas a seguir:

- I. preparação do material SiO₂/TiO₂/grafite por processo sol-gel e caracterização dos sólidos obtidos.
- II. promover reações de modificação na superfície visando a imobilização de espécies ácidas com propriedades de troca iônica e caracterização dos materiais modificados.
- III. confecção de eletrodos de trabalho auto-suportados a partir dos materiais modificados na forma de pó, sem uso de aglomerantes.
- IV. adsorção de espécies eletroativas na superfície dos eletrodos de trabalho e avaliação do potencial dos mesmos na construção de sensores eletroquímicos.

Capítulo III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 REAGENTES UTILIZADOS

A tabela III.1 apresenta as características dos reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela III.1 – Características dos reagentes utilizados

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	Aldrich	>98%
Tetrabutóxido de titânio	$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$	Aldrich	>99%
Grafite	C	Aldrich	>99,99%
Sílica	SiO_2	Merck	>99%
Dióxido de titânio	TiO_2	Riedel	>99%
Pentacloreto de antimônio	SbCl_5	Riedel	>99%
Ácido clorídrico	HCl	Nuclear	>37%*
Ácido fosfórico	H_3PO_4	Synth	>98%
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Synth	>98%
Azul de meldola	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OCl}$	Aldrich	>90%
Nicotinamida adenina dinucleotídeo (β -NADH)	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{P}_2$	Aldrich	>98%
Hidrogenofosfato de sódio	Na_2HPO_4	Aldrich	>99%
Dihidrogenofosfato de potássio	KH_2PO_4	Aldrich	>99%

* Teor dissolvido em água

III.2 Síntese de SiO₂/TiO₂/grafite por processo sol-gel

Os materiais SiO₂/TiO₂/grafite, apresentando diferentes proporções entre seus componentes, foram preparados pelo método sol-gel de acordo com o seguinte procedimento ^[83-84]: 3,2 cm³ de uma solução aquosa 3,5 mol dm⁻³ de ácido clorídrico foram adicionados em 68,0 cm³ de uma solução de tetraetil-ortosilicato (TEOS) em etanol na proporção de 1:1 (v/v). Esta solução foi mantida sob agitação a 333 K por 3 h (Solução A). Em seguida, o aquecimento foi suspenso, e a esta Solução A foram adicionados 26,0 cm³ de uma solução de tetrabutóxido de titânio em etanol anidro na proporção de 1:1 (v/v), 3,0 g de grafite em pó (área superficial específica de 9 m²g⁻¹) e 3,5 cm³ de uma solução aquosa 3,5 mol dm⁻³ de ácido clorídrico. Esta foi então mantida sob agitação em temperatura ambiente (298 K) por 8 h. Após este período, o solvente foi evaporado por aquecimento do xerogel formado a 333 K durante 6 h. O material sólido obtido, denominado como STG1, foi então primeiramente submetido a um processo de lavagem com água deionizada e em seguida com etanol anidro num extrator Soxhlet por 24 h. Finalmente, o material foi triturado mecanicamente e seco a vácuo a 333 K durante 2 h. Um segundo material designado STG2, com diferente composição, foi preparado exatamente de acordo com o procedimento descrito anteriormente, alterando-

se apenas as quantidades dos precursores utilizados. As quantidades utilizadas em cada síntese estão apresentadas na Tabela III.2.

Tabela III.2 - Quantidade dos precursores utilizados na preparação dos materiais STG1 e STG2.

	TEOS/Etanol 1:1 (v/v) / cm³	Tetrabutóxido de titânio/Etanol 1:1 (v/v) / cm³	Grafite / g
STG1	68,0	26,0	3,0
STG2	57,0	26,0	4,5

A rota sintética também pode ser observada esquematicamente na Figura III.1.

III.3 Reações de modificação da matriz STG2

Duas reações de modificação da matriz STG2 foram realizadas com o intuito de imobilizar espécies ácidas íon-trocadoras em sua superfície. A primeira delas consistiu em uma reação com H₃PO₄ e a segunda com SbCl₅. Os procedimentos adotados estão descritos nos subitens III.3.1 e III.3.2.

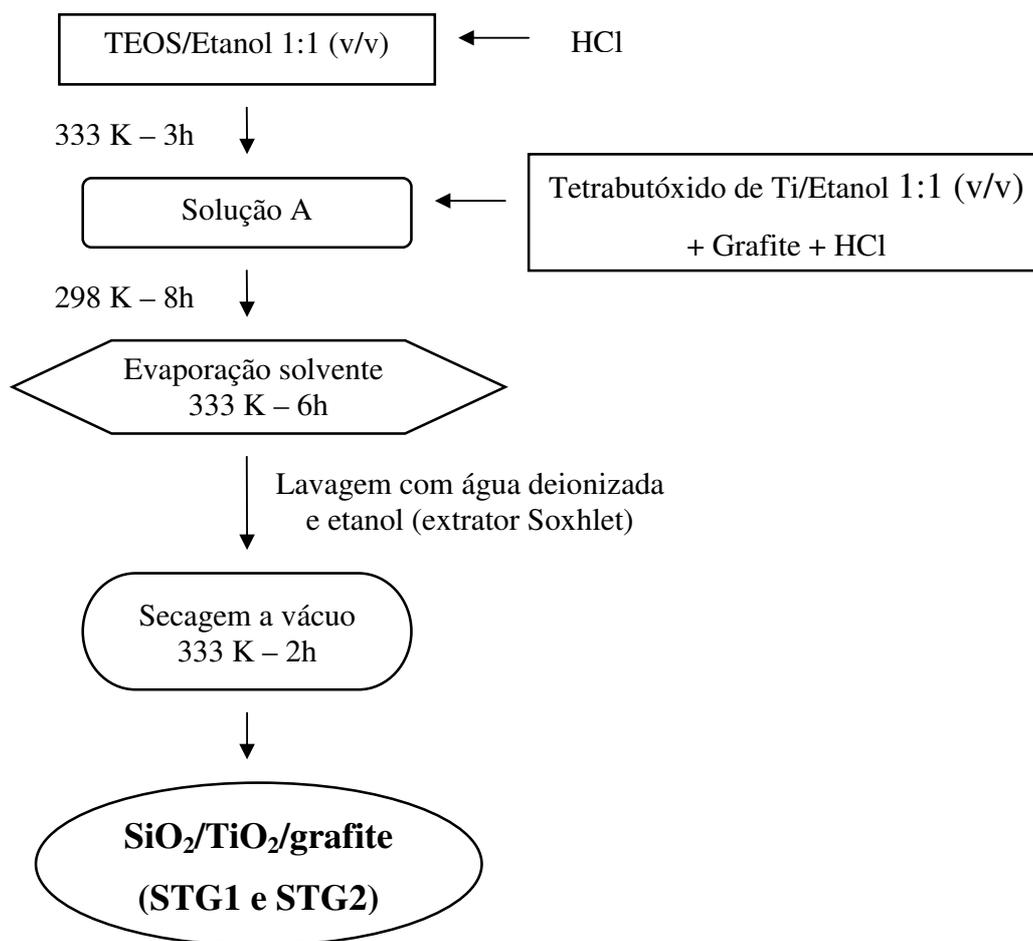


Figura III.1 – Esquema do processo sol-gel para a síntese de STG1 e STG2.

III.3.1 Reação com H_3PO_4

A adsorção da espécie fosfatada na superfície do material STG2 foi realizada pela imersão de 30 mg do sólido em 25 cm³ de uma solução aquosa 1,0 mol dm⁻³ de H_3PO_4 durante 1 h em temperatura ambiente. Na seqüência o material foi lavado com água deionizada e seco a vácuo a 333 K por 2 h. Esta amostra foi denominada STG2P.

III.3.2 Reação com SbCl₅

A incorporação de Sb(V) na superfície de STG2 foi realizada promovendo a imersão do material na forma de pó em uma solução 1,0 mol dm⁻³ de SbCl₅ preparada em uma solução aquosa de HCl 2,5 mol dm⁻³. A mistura foi mantida em um banho aquecido a 333 K por 2 h. A amostra foi então filtrada e lavada primeiramente com uma solução aquosa de HCl 2,5 mol dm⁻³ para evitar a hidrólise e precipitação do Sb(V) em solução. Na seqüência o sólido foi lavado com água deionizada e finalmente seco a vácuo a 333 K por 2 h. Esta amostra foi denominada STG2Sb.

III.4 Caracterização

III.4.1 Análise elementar

A análise elementar de carbono foi realizada em um equipamento Perkin Elmer, modelo 2400, com o intuito de determinar o percentual de grafite nas amostras STG1 e STG2.

III.4.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X

As medidas de fluorescência foram efetuadas em um espectrômetro Spectrace, modelo 5100 EDXRF. As análises permitiram determinar o teor de

titânio e silício nas amostras STG1 e STG2. Para isto, levantou-se uma curva de calibração utilizando misturas mecânicas de SiO₂, TiO₂ e grafite como padrões. Os sólidos foram secos, peneirados e homogeneamente dispersos antes de serem utilizados como mistura padrão.

III.4.3 Área superficial

A área superficial específica ($S_{B.E.T}$) foi determinada através da adsorção de nitrogênio, no equipamento Autosorb I - Quantachrome Instruments, utilizando o método B.E.T. (multipontos).

III.4.4 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas dos materiais STG1 e STG2 foram realizadas em um analisado DuPont, modelo 9900, aquecendo-se aproximadamente 10,0 mg das amostras em um intervalo de 298 e 1273 K com velocidade de aquecimento de 5 K min⁻¹, sob fluxo de argônio ou ar sintético.

III.4.5 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com as seguintes condições: radiação Cu K α ($\lambda=0.154$

nm) a 30 kV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de 2° min^{-1} . As amostras submetidas ao tratamento térmico foram aquecidas a $10^\circ \text{ min}^{-1}$ e mantidas na temperatura de análise por 15 min antes da obtenção dos respectivos difratogramas.

III.4.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos em um espectrômetro McPherson ESCA-36, usando ânodo de alumínio (Al $K\alpha=1486,1 \text{ eV}$). A pressão foi mantida em $2,63 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ e a calibração feita com base na energia de ligação do nível 2p do silício em $103,5 \text{ eV}$ ^[85]. As análises foram realizadas no Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp.

III.4.7 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica das amostras foi avaliada utilizando o método de quatro-pontas ^[86], tendo como fonte um equipamento Keithley 617. As medidas foram realizadas em pastilhas circulares (0,8 cm de diâmetro e 0,04 cm de espessura) das amostras STG1 e STG2.

III.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360LV operando a 20 kV, equipado com microsonda da Noran Instruments para análise de energia dispersiva de raios-X (EDS). As amostras foram fixadas em fita condutora de carbono e recobertas com uma camada condutora de ouro ou carbono com o auxílio de um metalizador Bal-Tec MD20.

III.4.9 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

As micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão 200 kV JEOL – JEM 2010, equipado com microsonda da Noran Pioneer Instruments para análise de energia dispersiva de raios X (EDS). A amostra foi suspensa em acetona e depositada em uma tela de cobre (Quantifoil, 200 mesh) recoberta com filme de carbono. As análises foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

III.5 Preparo dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho foram preparados pressionando 30,0 mg dos materiais STG2, STG2P e STG2Sb em um pastilhador cilíndrico de aço,

obtendo-se pastilhas esféricas de 0,5 cm de diâmetro e 0,1 cm de espessura. As pastilhas foram então coladas na extremidade de tubos de vidro (15,0 cm de comprimento x 0,5 cm de diâmetro). O contato elétrico foi promovido através de um fio de cobre e grafite em pó inserido no interior do tubo. Na Figura III.2 estão apresentadas fotos da pastilha de STG2 e do eletrodo de trabalho confeccionado, após a colagem da mesma na extremidade de um tubo de vidro.



Figura III.2 – Fotos da pastilha e o do eletrodo de trabalho montado após a fixação da pastilha no tubo de vidro.

III.5.1 Modificação dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho preparados com os materiais STG2P e STG2Sb foram modificados através da imersão dos mesmos em solução aquosa $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do corante azul de meldola durante 30 minutos, sob agitação

magnética. Na seqüência eles foram lavados com água deionizada, estando prontos para o uso.

Este modo de modificação dos eletrodos de trabalho foi escolhido após a realização de alguns experimentos comparativos nos quais as reações de modificação e adsorção do corante na matriz STG2 foram realizadas tanto no material na forma de pó, antes do preparo dos eletrodos de trabalho, como também nos eletrodos prontos. Desta forma foi possível verificar o efeito da prensagem utilizada na preparo das pastilhas no comportamento eletroquímico das espécies eletroativas adsorvidas. Os resultados destes experimentos estão apresentados no capítulo IV.

III.6 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT 20, utilizando uma cela convencional de três eletrodos constituída de um eletrodo de referência (calomelano saturado), um eletrodo auxiliar de platina e os eletrodos de trabalho citado anteriormente. O eletrólito suporte utilizado em todas as medidas foi tampão fosfato $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. Resultados e discussão

IV.1 Análise química e área superficial específica

Na Tabela IV.1 estão apresentados os resultados de análise química bem como os valores de área superficial específica ($S_{B.E.T}$) para as amostras preparadas, possuindo duas composições distintas. As amostras STG1 e STG2, apresentando 20 e 29 wt% de grafite, respectivamente, são materiais porosos com área superficial específica de 273 e 258 m^2g^{-1} .

Tabela IV.1 – Dados obtidos na quantificação de SiO_2 e TiO_2 por fluorescência de raios X, carbono por análise elementar e área superficial específica (S_{BET}).

amostra	SiO_2 (% wt)	TiO_2 (% wt)	C (% wt)	S_{BET} (m^2g^{-1})
STG1	56	16	20	273
STG2	45	18	29	258

IV.2 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas para STG1 e STG2 estão apresentadas na Figura IV.1. As análises foram realizadas em atmosfera inerte, sob fluxo de argônio.

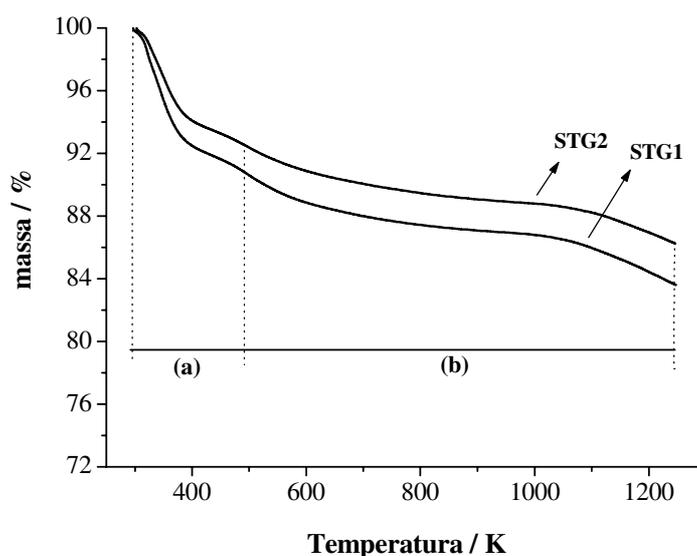


Figura IV.1 – Curvas termogravimétricas para STG1 e STG2 realizadas em atmosfera de argônio.

Observa-se nos termogramas da Figura IV.1 um decréscimo de massa de 10% para STG2 e 12 % para STG1 até 500 K (região (a)), o qual corresponde à perda de água de hidratação e possíveis resíduos da síntese (solvente e precursores não hidrolisados). Na região de 500 a 1250 K (região (b)) foi observado decréscimo de massa de 3,8% para STG2 e 4,3% para STG1, relacionado com a perda de água estrutural pela condensação dos grupos $\equiv\text{Ti-OH}$ e $\equiv\text{Si-OH}$ ^[53,87]. Neste intervalo não deve haver perda

significativa de carbono pela oxidação de grafite, pois as análises foram realizadas em atmosfera inerte, ausente de quantidade significativa de oxigênio.

IV.3 Difração de raios X e tratamento térmico de STG1 e STG2

A Figura IV.2 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais recém preparados realizado sobre pó.

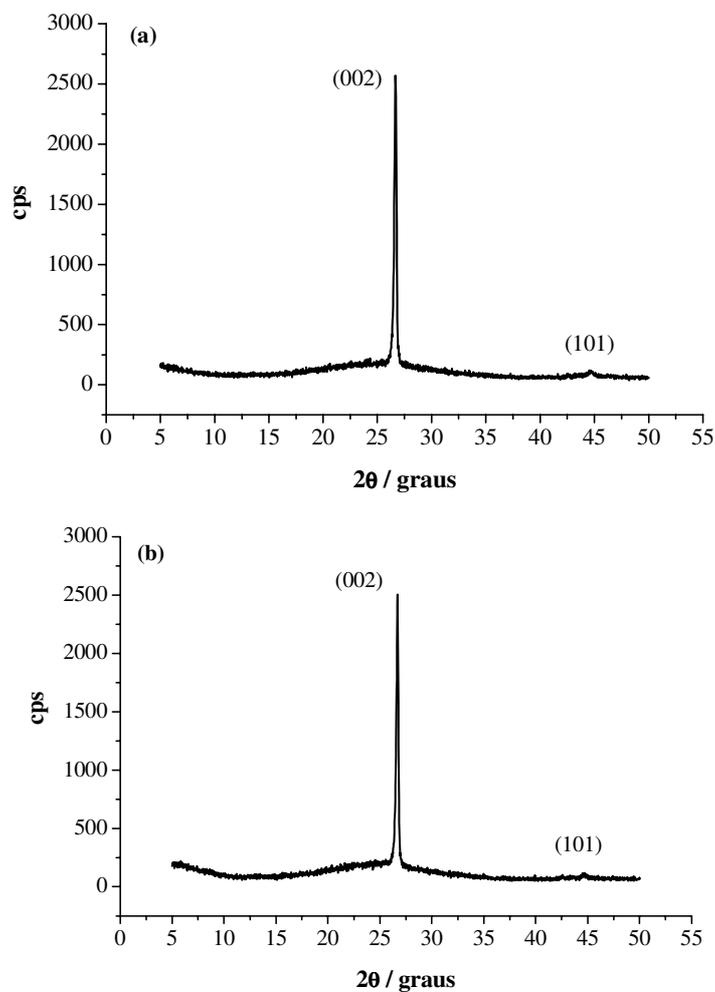


Figura IV.2 – Difratogramas de raios X para STG1 em (a) e STG2 em (b).

É possível observar a presença de uma única fase cristalina, com picos característicos e atribuídos ao carbono grafite ^[88-89]. Não foram detectados picos relacionados com fases cristalinas de SiO₂ ou TiO₂.

Na seqüência, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico com o intuito de se avaliar a estabilidade térmica dos componentes na matriz, principalmente os processos envolvendo a formação e transformação de fases cristalinas de TiO₂. Este estudo é de extrema importância uma vez que revela informações importantes a respeito da dispersão da titânia na matriz de sílica. A incorporação deste óxido numa matriz rígida como a sílica tem como objetivo aumentar a estabilidade e reduzir a mobilidade térmica do Ti, melhorando o desempenho dos materiais em aplicações catalíticas nas quais a titânia atua como suporte. Os catalisadores comumente utilizados em reações fotocatalíticas são constituídos de TiO₂ cristalino, geralmente na forma anatásio ^[20]. O grande interesse em compreender e retardar ao máximo os processos de cristalização ou transformações de fase (anatásio → rutilo) nesta classe de catalisadores têm sido extensivamente estudado durante as últimas décadas ^[90-96], pois a perda de eficiência 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. Para o óxido de titânio puro, a mudança da fase cristalina

Resultados e Discussão

anatásio para rutilo ocorre em torno de 700 °C ^[97]. No entanto, esta temperatura pode variar de 400 a 1200 °C, dependendo de variáveis como o método de preparação do pó, atmosfera de calcinação e do tipo e/ou quantidade de aditivos ^[35,42,98,99]. Todas estas variáveis envolvidas no processamento dos materiais alteram significativamente a cinética e o mecanismo pelo qual as transformações ocorrem, podendo ser maiores ou menores que a titânia pura. No óxido de titânio puro, um fator que merece atenção muito especial nos estudos de transformação de fase é o tamanho das partículas, uma vez que a área superficial, reatividade e estabilidade química estão diretamente relacionadas com a dimensão dos agregados ou cristalitos ^[90-96].

Na Figura IV.3 estão apresentados difratogramas de raios X dos materiais STG1 e STG2 obtidos em diferentes temperaturas. As amostras foram aquecidas em atmosfera de N₂ e os respectivos difratogramas registrados nas temperaturas de interesse.

Pela análise dos difratogramas, à medida que os materiais foram aquecidos, não se observou a presença de outra fase cristalina além do carbono grafite até que a temperatura atingisse 1000 °C.

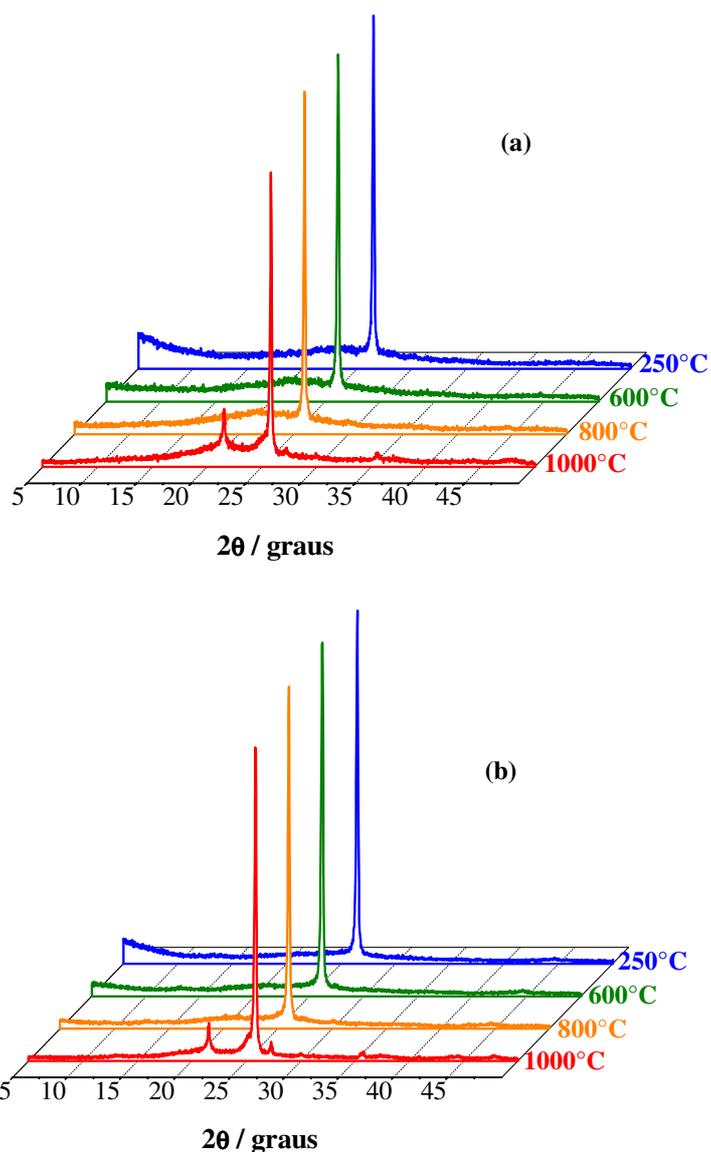


Figura IV.3 – Difrátogramas de raios X para os materiais STG1 em (a) e STG2 em (b) realizados nas temperaturas indicadas nos respectivos difratogramas.

Na temperatura de 1000 °C, além dos picos referentes ao carbono grafite, observa-se picos relativos a outras fases cristalinas, especificamente SiO₂ (cristobalita) ^[100] e TiO₂ nas fases anatásio e rutilo. ^[98-99, 101-102].

Na Figura IV.4 estão apresentados separadamente os difratogramas das amostras realizados a 1000 °C nos quais os picos estão caracterizados e atribuídos.

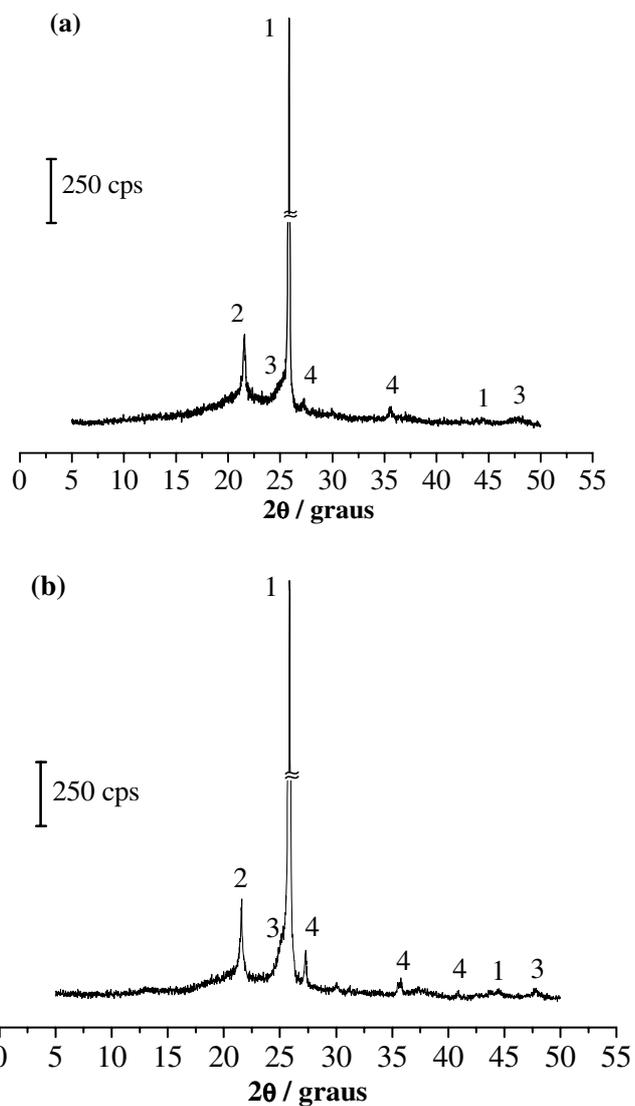


Figura IV.4 – Difratogramas de raios X para os materiais STG1 (a) e STG2 (b) realizados a 1000 °C: (1) carbono grafite, (2) cristobalita, (3) anatásio e (4) rutilo.

Este resultado é bastante expressivo e sugere a obtenção de materiais nos quais o titânio não deve se encontrar segregado e formando grandes domínios de TiO_2 , e sim altamente disperso e confinado na matriz de SiO_2 , que dificulta a movimentação do átomos e impede os processos de nucleação e crescimento dos cristalitos.

IV.4 Medidas de Condutividade Elétrica

Tendo em vista a aplicação destes materiais (STG1 e STG2) 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 ^[86] para os materiais recém preparados STG1 e STG2 são respectivamente 5 e 11 S cm^{-1} . Um estudo de como a propriedade de condução elétrica se altera nos sólidos calcinados em diferentes temperaturas também foi realizado. Na Figura IV.5 estão plotados os valores de condutividade elétrica para os materiais calcinados em atmosfera de nitrogênio entre 250 e 1000 °C.

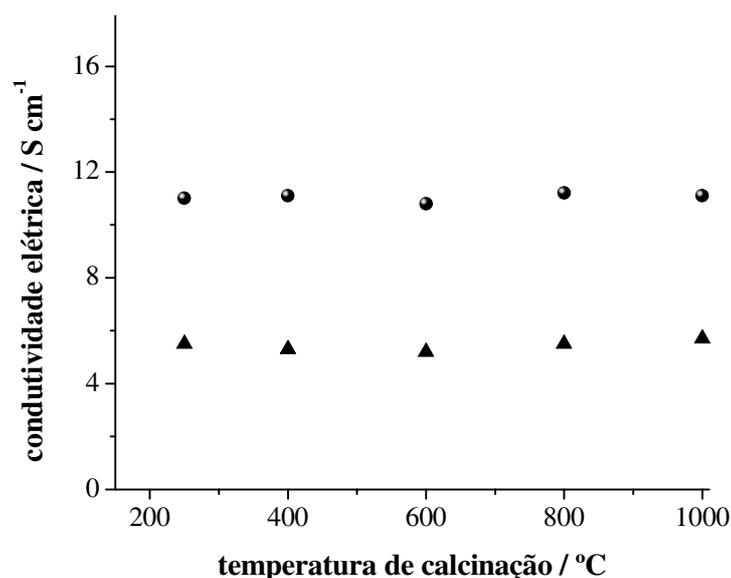


Figura IV.5 – Valores de condutividade elétrica para STG1 (▲) e STG2 (●) calcinados em diferentes temperaturas.

Os resultados obtidos mostram não haver alterações na condução elétrica dos sólidos provocada pelo tratamento térmico efetuado. Os valores de condução obtidos para ambos os materiais são um forte indício de que o grafite foi incorporado nas matrizes com um satisfatório grau de dispersão e homogeneidade. Em magnitude, os valores de condutividade obtidos são similares ao reportado para um sistema binário do tipo SiO₂/grafite ^[63] apresentando 82% em massa de grafite, quantidade significativamente maior do que matrizes STG1 e STG2, respectivamente 20 e 29% em massa.

Na Figura IV.6 está apresentado um quadro ilustrativo contendo valores típicos de condutividade elétrica ^[103] para diferentes materiais, em comparação com os materiais sintetizados.

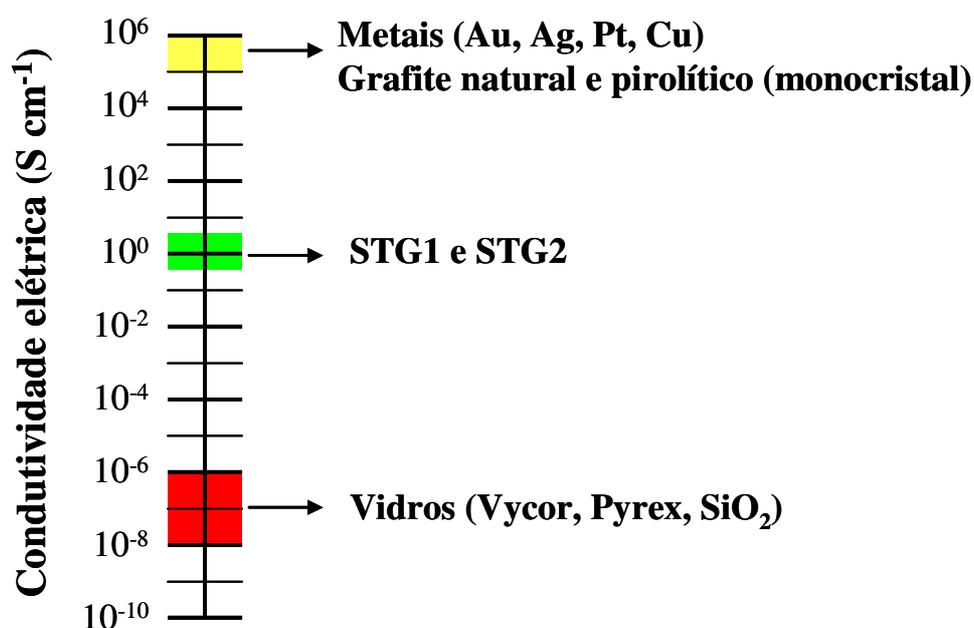


Figura IV.6 – Ilustração de valores de condutividade elétrica para diferentes materiais em comparação com STG1 e STG2.

IV.5 Espectroscopia fotoeletrônica excitada por raios X (XPS)

Na seqüência, estão apresentados os resultados obtidos através de espectroscopia fotoeletrônica excitada por raios X. Na Figura IV.7 estão apresentados os espectros de XPS na faixa de energias do Ti 2p.

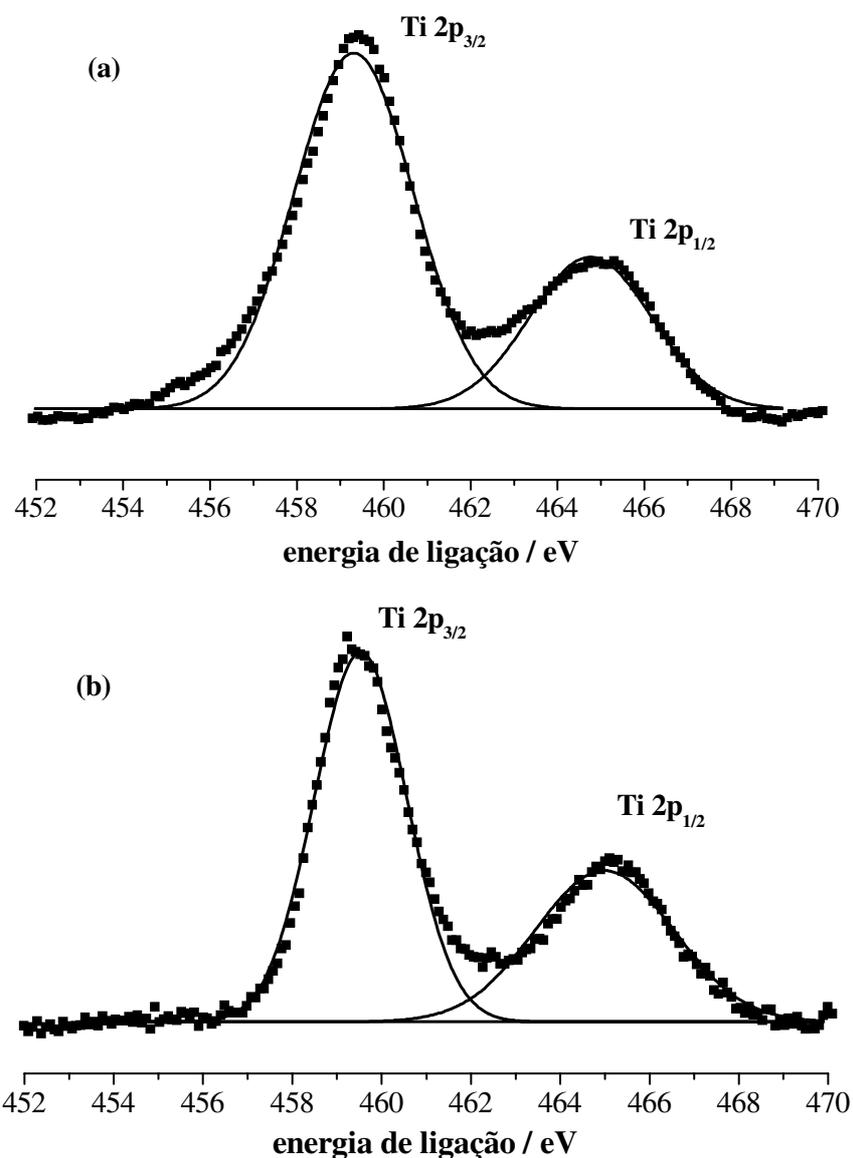


Figura IV.7 – Espectros de XPS para o nível 2p do Ti do material STG1 em (a) e de STG2 em (b).

Dois picos de energia de ligação foram observados para cada matriz: um a 459,5 e 459,6 eV (Ti 2p_{3/2}) e outro a 464,9 e 465,0 eV (Ti 2p_{1/2}), relacionados à fase TiO₂ [35,85].

Resultados e Discussão

Todos os valores das energias de ligação para os materiais STG1 e STG2 estão apresentados na Tabela IV.2. A calibração foi feita com base na energia de ligação do nível 2p do silício em 103,5 eV^[85].

Tabela IV.2 – Valores de energia de ligação obtidos para o material STG1 e STG2.

amostra	energias de ligação ($\pm 0,3$ eV)					
	O 1s		Ti 2p		Si 2p	C 1s
	O _(i)	O _(ii)	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}		
STG1	530,2	532,8	459,5	465,0	103,5	284,3
STG2	530,4	532,9	459,6	464,9	103,5	284,4
SiO ₂ ^[85]	---	532,5	---	---	103,5	---
TiO ₂ ^[85]	529,9	---	458,8	464,5	---	---
C ^[85]	---	---	---	---	---	284,5

Além dos dois picos referentes ao Ti 2p, dois picos de energia de ligação para O 1s também foram observados, respectivamente, para STG1 e STG2: um a 532,8 e 532,9 eV, atribuídos a SiO₂^[85], e outros a 530,2 e 530,4 eV relacionados com o TiO₂^[35,85].

É possível observar que os valores para o duplete Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2} encontram-se deslocados para valores de maior energia de ligação, quando comparados com o TiO₂ puro. Estes deslocamentos sugerem a existência de ligações Si-O-Ti^[1,2,33,35,102]. Considerando que o átomo de silício é mais

Resultados e Discussão

eletronegativo que o titânio, a polarização da ligação Si-O-Ti diminui a densidade eletrônica no átomo de Ti, deslocando a energia de ligação Ti 2p para maiores valores de energia, quando comparada com a ligação Ti-O-Ti no óxido puro ^[1,33,104]. Além das ligações presentes entre a sílica e a titânia, este deslocamento nas energias de ligação do nível 2p do Ti também pode ser explicado pela presença de átomos de titânio em ambientes com um menor número de coordenação. Este resultado sugere a possível inserção de uma parte deste elemento em sítios tetraédricos da rede de SiO₂, onde eles se encontrariam tetracoordenados, e não hexacoordenados como no caso do TiO₂ ^[28,34,105].

A evidência destas ligações (Si-O-Ti) é de fundamental importância na compreensão da alta estabilidade do titânio na matriz de sílica, dado já observado anteriormente através do tratamento térmico e da alta temperatura na qual se iniciou os processos de transformação estrutural do TiO₂. A baixa mobilidade destas espécies na matriz deve refletir tanto os átomos de titânio isolados que podem ter substituído o Si na matriz de sílica, como também a fase TiO₂ altamente dispersa, com domínios em escala microscópica e com grande parte dos átomos de Ti localizados na superfície fazendo parte das ligações Si-O-Ti na interface entre os óxidos.

Para a determinação da estrutura local dos átomos de Ti(IV) em óxidos mistos amorfos como a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, uma combinação de técnicas espectroscópicas como absorção de raios X (XANES/EXAFS) e UV-Vis têm sido empregadas para estabelecer a geometria de coordenação dos átomos de Ti na matriz de SiO_2 [28,34,105]. No presente trabalho, tanto a possibilidade do titânio se encontrar em sítios tetraédricos quanto octaédrico são levadas em conta, pois a proporção Ti/Si nas duas amostras está acima dos valores tidos como limite para a incorporação majoritária do Ti em sítios tetraédricos da sílica. Embora a homogeneidade dos óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ dependa dos métodos de preparação e das condições de síntese, a dispersão em nível atômico pode apenas ser obtida em baixas concentrações de TiO_2 (< 15 wt%) [39,106]. Na presença de maiores quantidades de Ti, a agregação do TiO_2 tende a ocorrer e formar uma fase separada, demonstrando que a sílica não pode acomodar todos os átomos de titânio na sua rede acima de certo limite. Greigor e colaboradores [106-107] demonstram que os átomos de titânio no óxido misto $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ possuem predominantemente coordenação tetraédrica na faixa de 0,05 – 9 wt%, com pequena quantidade do Ti em coordenação octaédrica (menos que 5 % do total de átomos de Ti). Aumentando a proporção do Ti até 15 wt%, a razão Ti-octaédrico/Ti-tetraédrico aumenta, e cristalitos de TiO_2 começam a ser observados como uma segunda fase em

concentrações de $\text{TiO}_2 \geq 15 \text{ wt\%}$. Conclusões similares foram descritas por Liu e colaboradores ^[11] em estudos envolvendo composições distintas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, obtidos pelo método sol-gel.

IV.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Na Figura IV.8 estão apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas utilizando elétrons secundários do material STG1. As imagens de STG2 serão omitidas, pois apresentaram exatamente o mesmo perfil e características morfológicas que a matriz STG1.

Em ambas as imagens é possível observar a obtenção de materiais com uma ampla variação no que diz respeito ao tamanho das partículas. Os materiais mostram-se morfológicamente heterogêneos, sem a existência de um padrão característico ou representativo. A textura e o contraste das partículas são bastante similares e não permitem uma possível diferenciação entre os componentes.

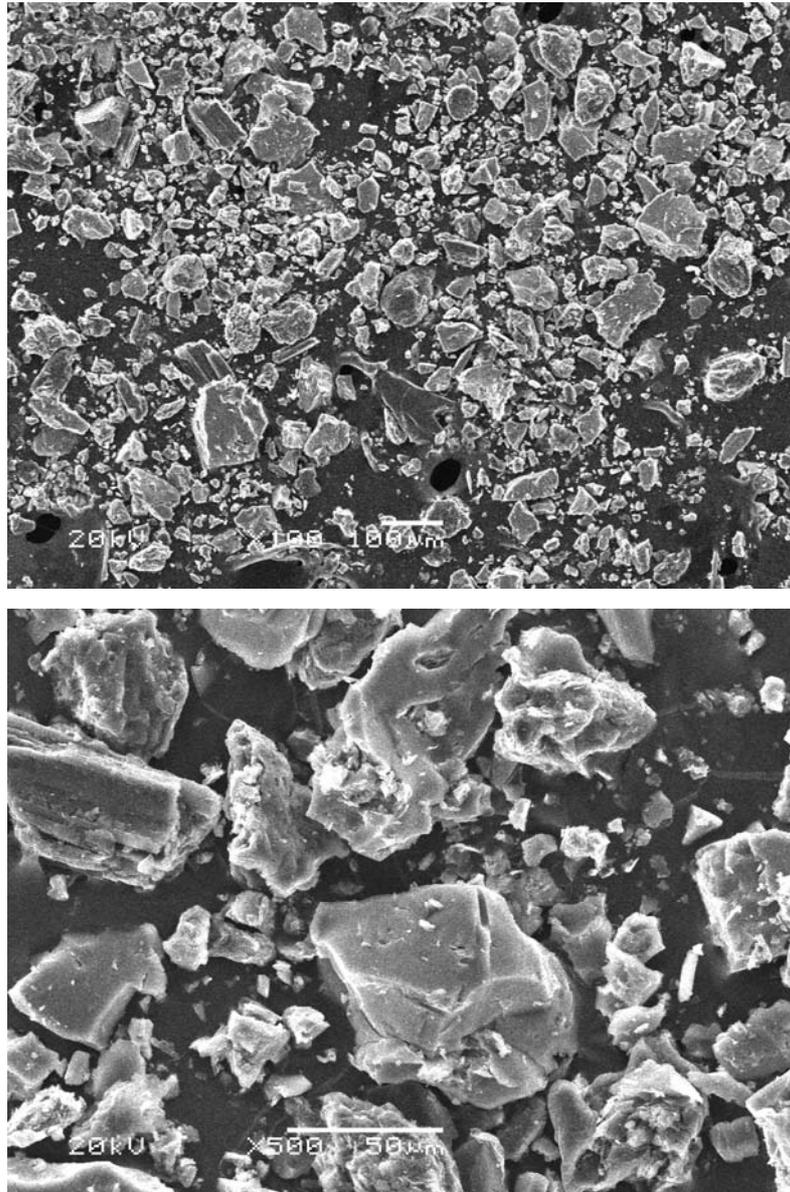


Figura IV.8. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra STG2 obtidas utilizando elétrons secundários.

Na Figura IV.9 está apresentada uma micrografia eletrônica de varredura da amostra STG2 obtida utilizando elétrons retroespalhados.

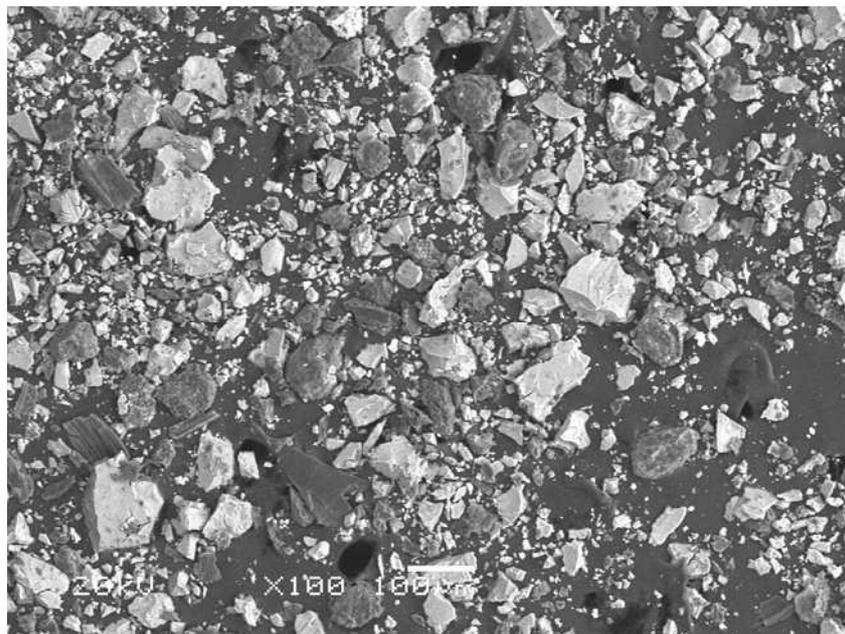


Figura IV.9. Micrografia eletrônica de varredura da amostra STG2 obtida utilizando elétrons retroespalhados.

A utilização de elétrons retroespalhados na formação da imagem proporcionou um maior contraste de composição, e como é possível observar na Figura IV.9, nota-se claramente a presença de dois tipos de partículas. As partículas mais escuras se referem ao carbono grafite, enquanto que as mais claras às partículas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Este contraste está relacionado com o coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados e o número atômico, também chamado de contraste de composição.

Na seqüência, imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras STG1 e STG2, realizadas nas partículas de tonalidade mais clara, bem como os respectivos mapas de EDS estão apresentados na Figura IV.10.

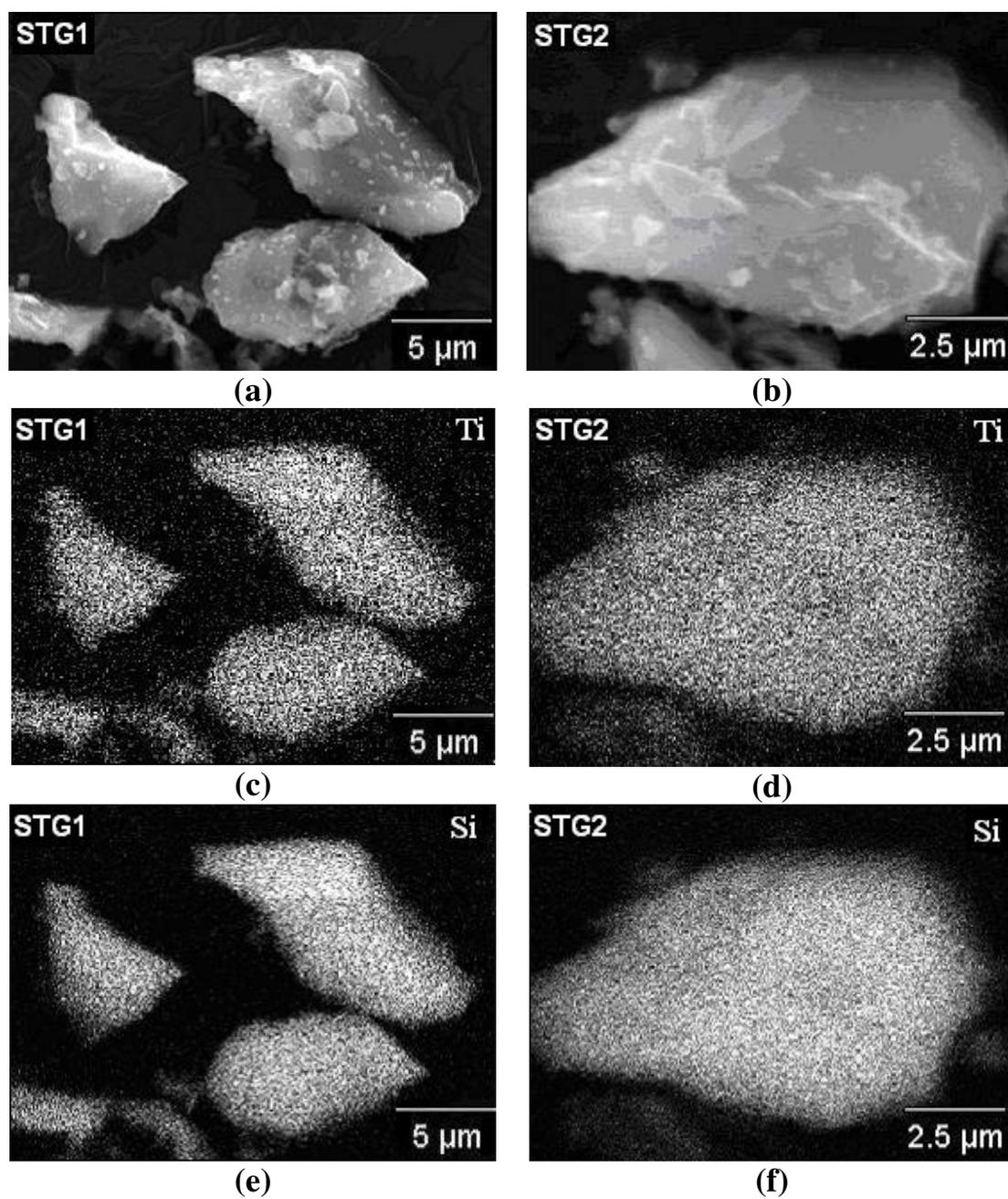


Figura IV.10 – Imagens de MEV de STG1 em (a) e STG2 em (b); mapeamento por EDS de Ti nas figuras (c) e (d) e de Si em (e) e (f), respectivamente.

A uniformidade da dispersão dos átomos de Ti nas matrizes STG1 e STG2 pode ser avaliada respectivamente através dos mapas deste elemento nas Figuras IV.10(c) e IV.10(d). As imagens mostram os átomos de titânio altamente dispersos, assim como os átomos de Si (Figuras IV.10(e) e IV.10(f)). Dentro da magnificação utilizada, não há nenhuma evidência da formação de ilhas ou aglomerados e domínios de SiO_2 ou TiO_2 de dimensões micrométricas. Todas as partículas analisadas apresentaram em sua extensão átomos de titânio e silício distribuídos da mesma forma que os apresentados na Figuras IV.10.

Ao contrário da SiO_2 e do TiO_2 , as imagens de microscopia eletrônica de varredura trazem pouca informação a respeito da possibilidade de ter havido incorporação do grafite nas partículas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Na Figura IV.11, estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura obtidas do grafite puro, que foi utilizado na síntese dos materiais.

É possível observar nas imagens que o grafite apresenta baixa uniformidade em relação à dimensão de suas partículas, com uma ampla distribuição de tamanho. A possibilidade das menores partículas de grafite terem sido incorporadas no óxido misto $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ foi avaliada utilizando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, com os resultados apresentados a seguir.

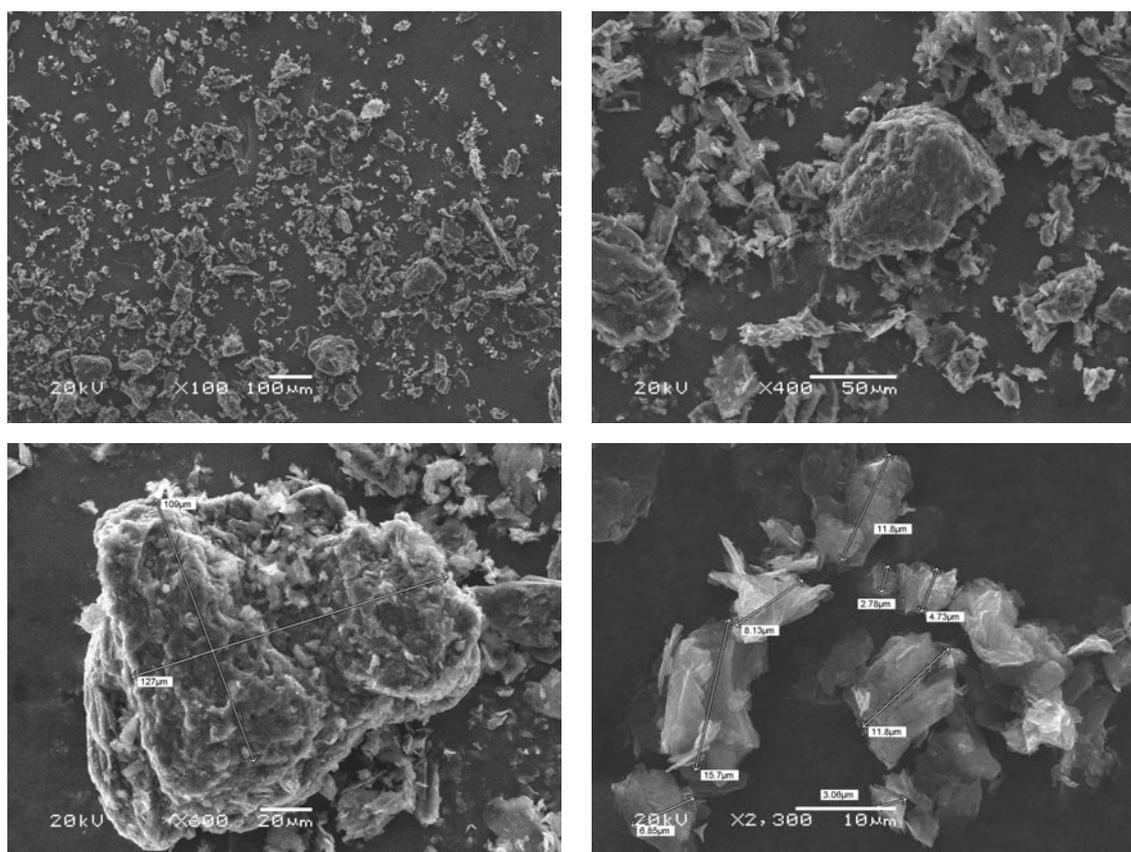


Figura IV.11 – Micrografias eletrônicas de varredura do grafite puro utilizado na síntese dos materiais STG1 e STG2 com diferentes ampliações.

IV.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

Na Figura IV.12 estão apresentadas micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução (campo claro e campo escuro) da matriz STG2, além do espectro de energia dispersiva correspondente.

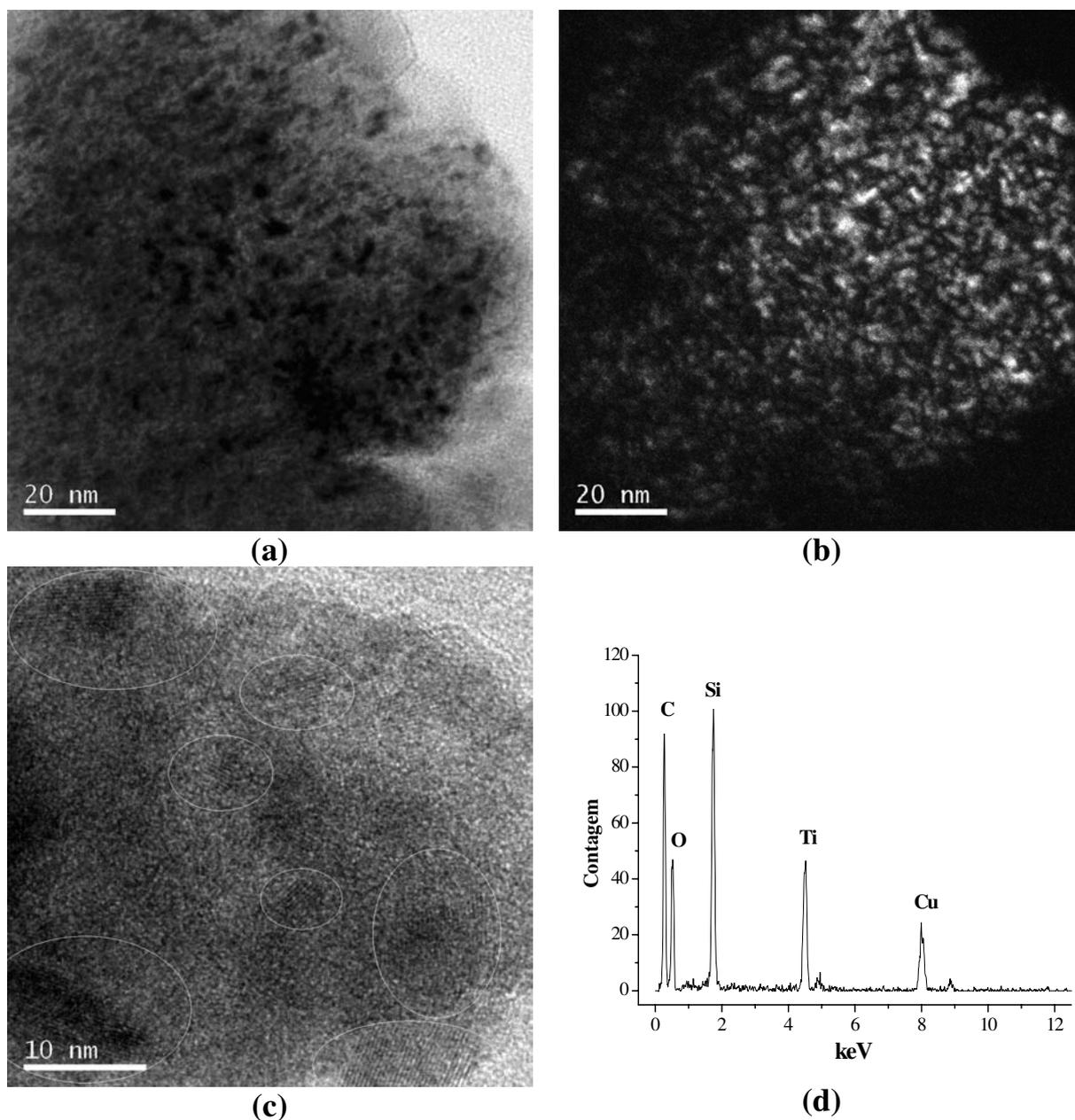


Figura IV.12 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para a amostra STG2. Imagem de campo claro em (a) e a correspondente imagem de campo escuro em (b). Em (c) está apresentada uma segunda imagem de campo claro utilizando maior magnificação e em (d) o espectro de energia dispersiva.

Os domínios claros na imagem de campo escuro (Figura IV.12(b)) são produzidos pela difração do feixe elétrons provocada pelos cristalitos de grafite. Como o grafite é a única fase cristalina no material, estes domínios indicam a localização das partículas cristalinas na matriz amorfa e a maneira como estas estão distribuídas. Quando comparada com a imagem de campo claro correspondente (Figura IV.12(a)), é possível observar que os cristalitos de grafite encontram-se homogeneamente dispersos em toda a extensão da partícula, sem localização preferencial. Na Figura IV.12(c) está mostrada uma imagem de campo claro com maior magnificação. Nesta imagem pode-se notar os planos cristalinos referentes ao grafite (regiões circundadas na figura). Na Figura IV.12(d) está apresentado o espectro de energia dispersiva obtido da região central da partícula mostrada em IV.12(a), no qual os três componentes da matriz mostram-se presentes e dispersos em escala microscópica.

A alta condutividade elétrica observada para ambas as matrizes muito provavelmente é resultado desta distribuição homogênea do componente condutor dentro da matriz cerâmica de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, sem descartar a contribuição das partículas maiores não incorporadas, que se mantêm dispersas e devem promover um bom contato elétrico entre os aglomerados de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{grafite}$.

A observação e confirmação da existência de partículas cristalinas de grafite de dimensões nanométricas confinadas na matriz cerâmica nos levaram a avaliar a estabilidade térmica do material STG2 em atmosfera oxidante. Na Figura IV.13 estão apresentados os termogramas desta amostra em atmosfera inerte e oxidante.

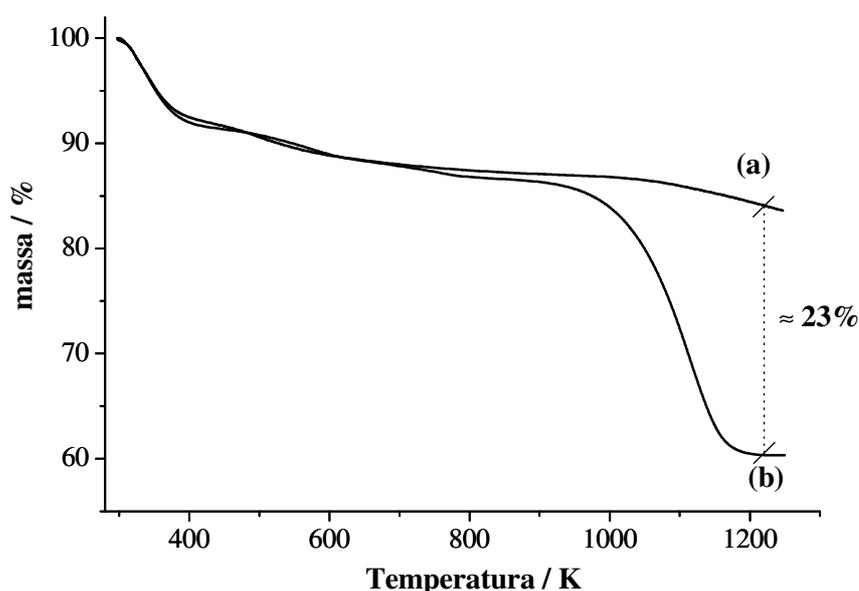


Figura IV.13 – Termogramas do material STG2: (a) obtido em atmosfera inerte (sob fluxo de argônio) e em (b) atmosfera oxidante (sob fluxo de ar sintético).

A diferença de comportamento e a perda significativa de massa da matriz em temperaturas acima de 900 K estão relacionadas com a perda do carbono em atmosfera oxidante, que não deve ocorrer em quantidade significativa na ausência de oxigênio. Deste modo, a diferença entre a

quantidade de matéria eliminada nos dois processos deve ser atribuída apenas à perda de grafite da estrutura cerâmica, e corresponde ao valor de aproximadamente 23% em massa. A quantidade total de grafite na matriz STG2 determinada por análise elementar de carbono foi de 29% em massa. Estes resultados indicam que o carbono não é totalmente removido, e sugere que a matriz de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ deve exercer um forte efeito de confinamento nas partículas de grafite incorporadas na rede cerâmica. O resíduo da amostra STG2 após a análise realizada em atmosfera oxidante apresenta cor levemente acinzentada, enquanto que sob atmosfera inerte ele se mostra bastante escuro, praticamente da mesma coloração que o grafite puro.

IV.8 Reações de modificação do material STG2

A matriz STG2 foi escolhida inicialmente por apresentar maior valor de condutividade elétrica. As reações de modificação foram realizadas com o objetivo de imobilizar espécies ácidas com propriedades de troca iônica na superfície do material, e deste modo possibilitar a utilização destes materiais na construção de novos eletrodos nos quais seja possível a adsorção de moléculas eletroativas de interesse eletroquímico.

IV.8.1 Reação de modificação com H_3PO_4

Na Figura IV.14 está apresentado o espectro de XPS para o material STG2P, sólido resultante da reação da matriz STG2 em solução aquosa de ácido fosfórico (item III.3.1).

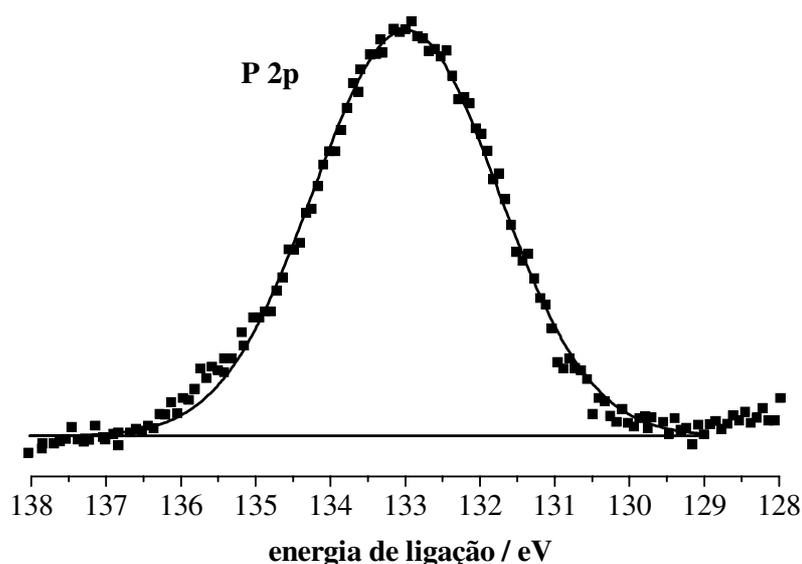
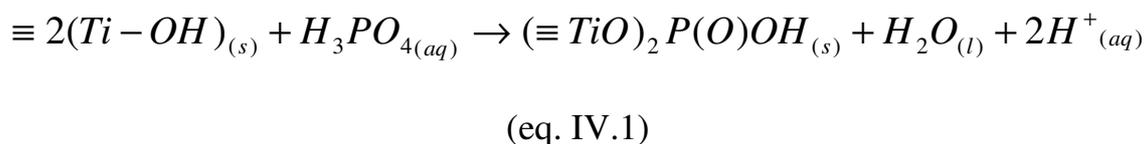


Figura IV.14 – Espectro de XPS para o nível 2p do P referente ao material STG2P.

No espectro apresentado observa-se um pico de energia de ligação para o nível 2p do P com valor de 132,9 eV. As energias de ligação para o nível 2p do P para diversas espécies de fosfato foram analisadas, sendo que o valor obtido neste trabalho está em concordância com o atribuído para a espécie monohidrogenofosfato, especificamente 132,9 eV, para o composto de referência Na_2HPO_4 [85].

A reação de adsorção da espécie HPO_4^{2-} na matriz STG2 pode ser descrita de acordo com a equação IV.1.



IV.8.2 Reação de modificação com SbCl_5

Nas Figuras IV.15(a) e IV.15(b) estão mostrados os picos de energia para os níveis 4d e 3d_{3/2} do Sb para o material STG2Sb (item III.3.2).

Os valores de energia de ligação para os níveis Sb 4d e Sb 3d_{3/2} são respectivamente 35,2 eV e 541,0 eV. Estes valores estão de acordo com aqueles referentes ao óxido Sb_2O_5 [85], confirmando a incorporação desta espécie na matriz STG2.

A modificação de superfície e adsorção do Sb_2O_5 pode ocorrer pela formação de uma fase de antimonato de titânio, estudada previamente por Abe e colaboradores [108] e também pelo nosso grupo [54,109].

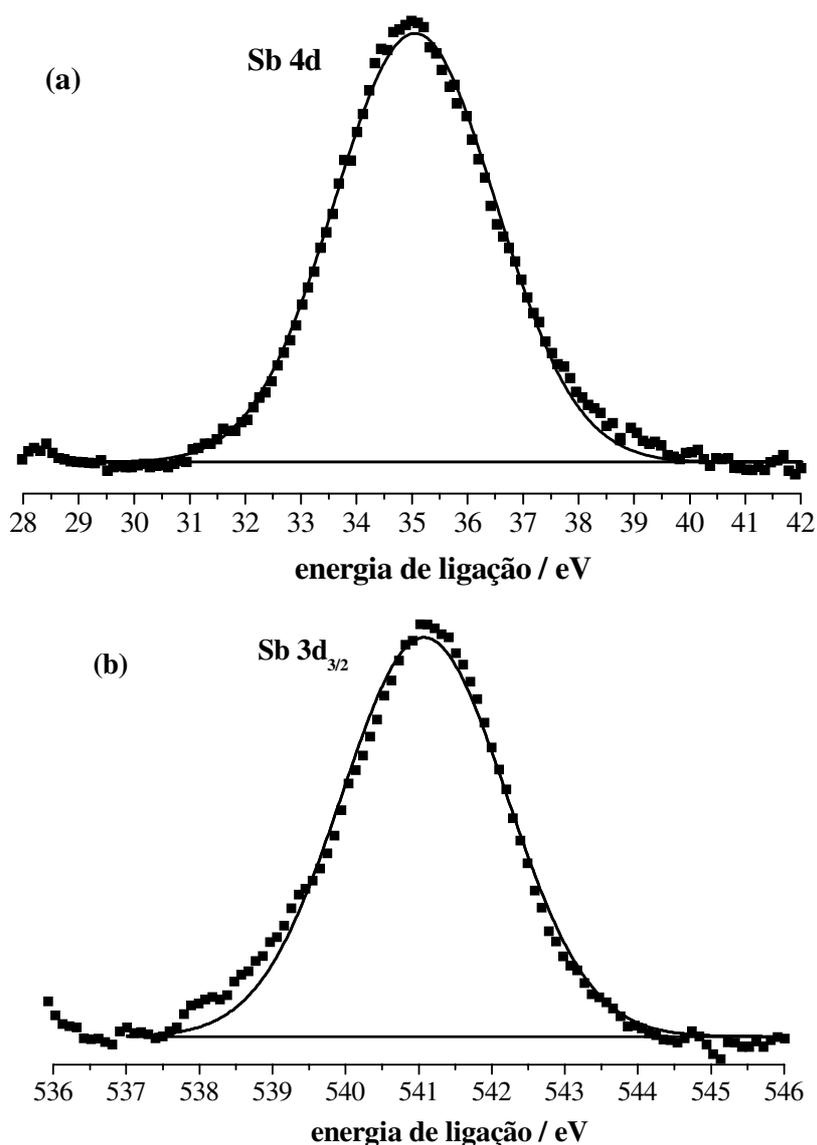
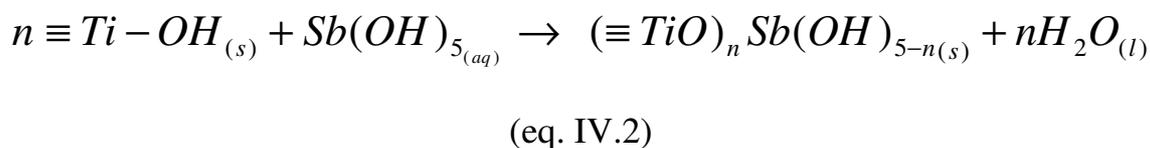


Figura IV.15 – Espectros de XPS para o nível 4d do Sb em (a) e para o nível 3d_{3/2} em (b) referentes ao material STG2Sb.

Este processo pode ser descrito pela reação entre os grupos $\equiv\text{Ti-OH}$ presentes na superfície com os sítios ácidos do Sb(OH)_5 ^[17,54], formando ligações $(\equiv\text{Ti-O})_n\text{Sb(OH)}_{5-n}$, de acordo com a equação IV.2.



Vale a pena ressaltar que o Sb(V) não reage com os grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) em soluções aquosas ácidas, exceto quando a SiO_2 , seca sob vácuo, reage com SbCl_5 em solvente aprótico em atmosfera isenta de água [109-110]. Observou-se que as ligações Si-O-Sb formadas em tais condições são rompidas em soluções aquosas ácidas com lixiviação do Sb(V) para a solução.

Análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada com EDS também foram realizadas na matriz STG2Sb para avaliar o grau de dispersão do antimônio na superfície. Na Figura IV.16 está apresentada uma micrografia de STG2Sb e os respectivos mapas de Si, Ti e Sb.

A incorporação do Sb(V) ocorreu de forma homogênea e não se observou segregação de fase com formação de domínios do óxido Sb_2O_5 . Este componente encontra-se bem disperso na superfície da matriz, como observado na imagem de MEV e no mapeamento de elementos por EDS apresentados na Figura IV.16.

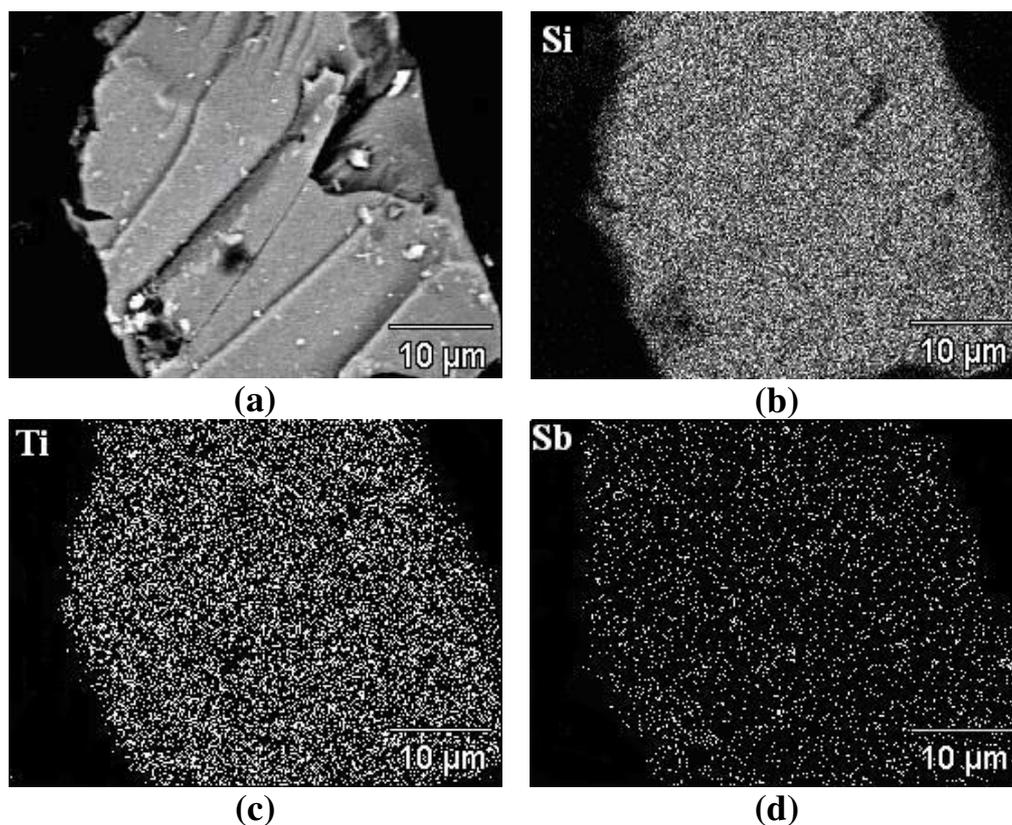


Figura IV.16 – Imagem de MEV de STG2Sb (a); mapeamento de Si em (b), Ti em (c) e de Sb em (d).

O ancoramento do Sb_2O_5 em matrizes rígidas é bastante importante na aplicabilidade deste óxido. Apesar das boas propriedades ácidas, suas propriedades mecânicas são bastante pobres e não permitem a aplicação direta deste material em dispositivos eletroquímicos. Um campo em que o Sb_2O_5 tem sido extensivamente estudado é na preparação de ânodos do tipo $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ que apresentam boas propriedades catalíticas na oxidação de contaminantes orgânicos, desempenhando um importante papel na desinfecção de água e no tratamento de efluentes industriais ^[111,112].

IV.9 Estudo Eletroquímico

Como já dito anteriormente, as reações de modificação bem como os estudos eletroquímicos foram realizados com a matriz STG2 em virtude do maior valor de condutividade elétrica apresentado por este material. Inicialmente, alguns experimentos foram realizados para que se encontrasse a melhor maneira de promover a adsorção da espécie eletroativa na superfície do material. Dois procedimentos foram adotados. No primeiro deles (procedimento 1), a adsorção do corante na matriz STG2P foi realizada no material na forma de pó, antes do preparo do eletrodo, e na seqüência, o material apresentando o corante já adsorvido foi prensado e o eletrodo confeccionado. No segundo procedimento (procedimento 2), a adsorção do corante foi realizada no eletrodo pronto, preparado com o material STG2P. Com isto foi possível verificar o efeito da pressão utilizada na preparo das pastilhas no comportamento eletroquímico das espécies eletroativas adsorvidas.

Na Figura IV.17 estão apresentados voltamogramas cíclicos de eletrodos preparados conforme os procedimentos 1 e 2, nos quais o corante catiônico azul de meldola foi imobilizado.

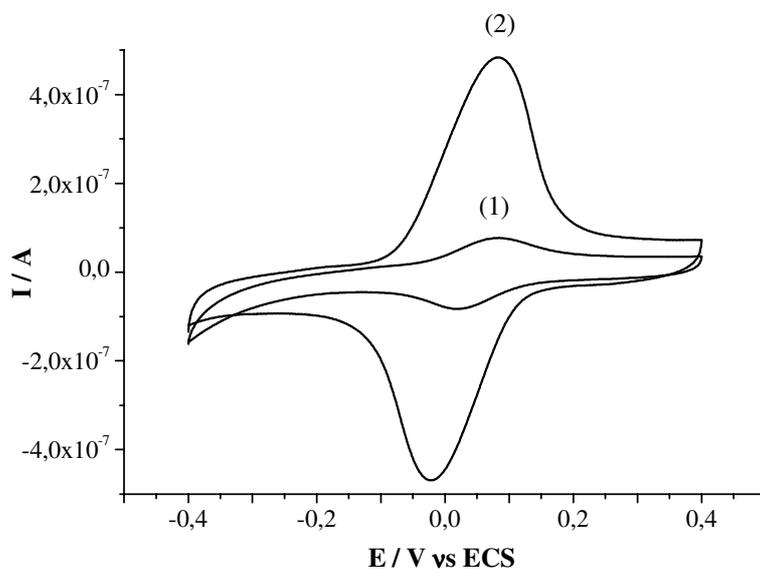


Figura IV.17 – Voltamogramas cíclicos de eletrodos preparados conforme procedimento 1 (curva 1) e procedimento 2 (curva 2).

Uma diferença significativa pode ser notada nos voltamogramas apresentados. Observa-se que a quantidade de espécies adsorvidas que se apresentam eletroativas é maior quando a adsorção é efetuada no eletrodo, ao invés do pó. Esta característica é evidenciada pela maior intensidade de corrente do processo redox neste eletrodo (Figura IV.17).

Fica claro que o comportamento eletroquímico das espécies adsorvidas é fortemente influenciado pelo processo de preparação do eletrodo. Nem toda a matéria adsorvida no pó deve apresentar atividade eletroquímica depois do processo de prensa e colagem do material no tubo de vidro. Parte do material adsorvido pode perder a eletroatividade por não ter contato com o eletrólito de

Resultados e Discussão

suporte depois de submetido à pressão, levando apenas a um aumento na resistência ao transporte de elétrons na matriz.

Quando as modificações são efetuadas na pastilha, ou seja, no eletrodo já preparado, a imobilização das espécies eletroativas deve ocorrer em regiões da superfície que estão posicionadas favoravelmente, totalmente expostas à solução. Ocorrida a imobilização, estes eletrodos são diretamente avaliados eletroquimicamente sem a necessidade de nenhum processamento extra. A avaliação eletroquímica ocorre com as espécies situadas da mesma maneira que foram adsorvidas, e este fato garante que todas as moléculas adsorvidas tenham contato com a solução de eletrólito de suporte e sejam eletroativas.

Na Figura IV.18 está apresentado um esquema ilustrativo dos processos descritos anteriormente.

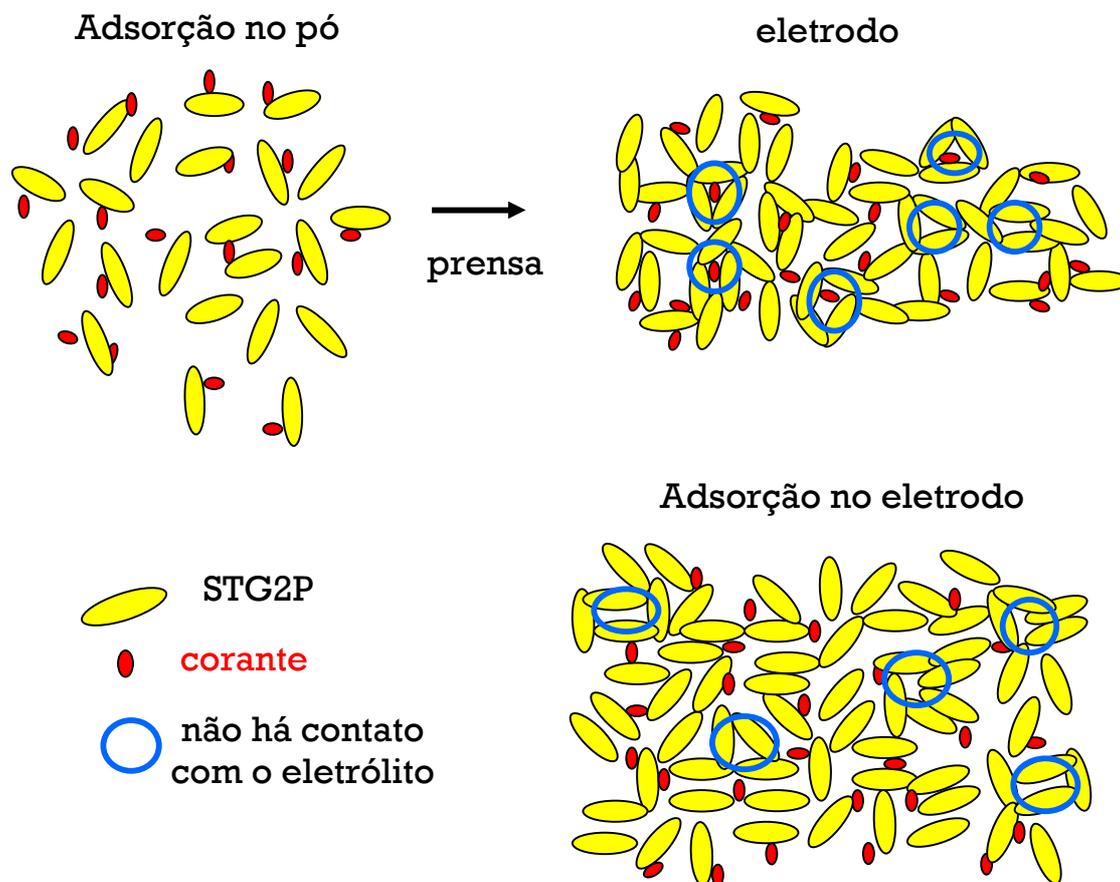
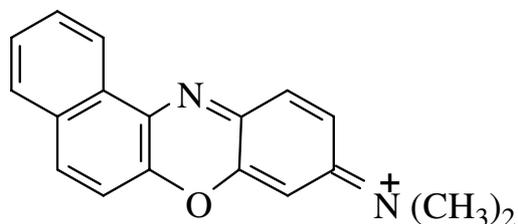


Figura IV.18 – Esquema ilustrativo do processo de adsorção do corante na matriz STG2P realizado de acordo com diferentes procedimentos e o efeito da pressão na oclusão de espécies eletroativas.

IV.9.1 Modificação dos eletrodos de trabalho

Após a definição das melhores condições de confecção e modificação dos eletrodos, um estudo mais detalhado foi realizado. Eletrodos preparados utilizando os materiais STG2P e STG2Sb foram submetidos ao processo de modificação de suas respectivas superfícies. O objetivo desta modificação foi

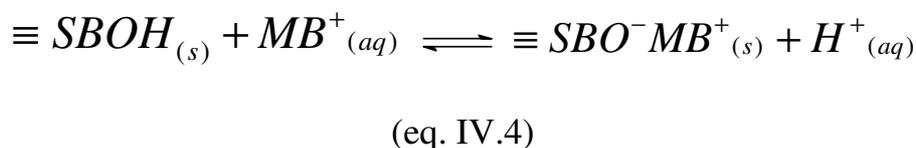
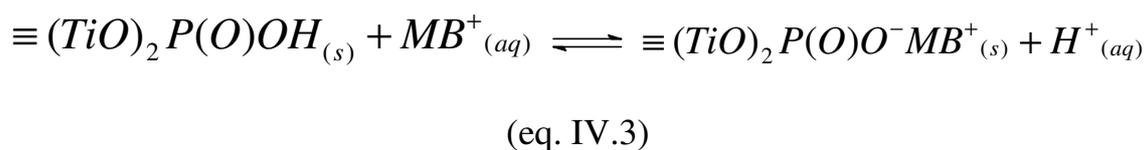
a adsorção do corante catiônico eletroativo azul de meldola (MB^+), cuja estrutura química está apresentada na Figura IV.19.



Azul de Meldola (MB^+)

Figura IV.19 – Estrutura do corante catiônico azul de meldola.

A adsorção do corante na superfície dos eletrodos de trabalho STG2P e STG2Sb pode ser descrita através de reações de troca iônica em solução aquosa, como mostrado genericamente nas equações IV.3 e IV.4.



Os eletrodos de trabalho modificados com o corante azul de meldola serão designados como STG2P/MB e STG2Sb/MB.

IV.9.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos STG2P e STG2P/MB

A primeira técnica eletroquímica utilizada na caracterização dos eletrodos STG2P e STG2P/MB foi a voltametria cíclica. Na Figura IV.20 estão mostrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos STG2P e STG2P/MB, que correspondem aos estados do eletrodo antes e após a modificação com a espécie eletroativa.

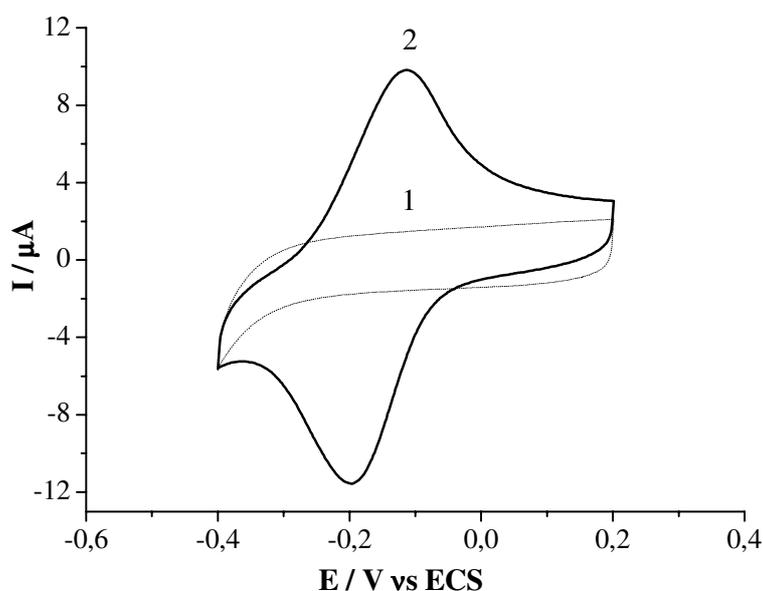


Figura IV.20 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos STG2P (curva 1) e STG2P/MB (curva 2). Medidas realizadas em tampão fosfato $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 7,5). Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Como pode ser visto na figura, nenhum pico de oxidação ou redução foi observado para o eletrodo STG2P no intervalo de potencial entre -0,4 e 0,2V

(Figura IV.20, curva 1). Após a imobilização do azul de metileno na superfície do eletrodo, um par redox bem definido foi observado (Figura IV.20, curva 2). Estes sinais estão associados a reações de oxidação-redução do MB⁺ adsorvido na superfície do eletrodo.

A Figura IV.21 apresenta voltamogramas cíclicos para o eletrodo STG2P/MB realizados em diferentes velocidades de varredura.

Os valores de corrente do pico (oxidação e redução) são diretamente proporcionais à velocidade de varredura na faixa até 100 mV s⁻¹, como mostrado na Figura IV.21(b), comportamento característico de processos adsorptivos ou de processos redox confinados na superfície do eletrodo [113]. Em velocidades de varredura mais altas (200 – 1000 mV s⁻¹), as correntes de pico se tornam proporcionais à raiz quadrada da velocidade (Figura IV.21(c)), indicando um processo redox controlado por difusão, sendo que no presente caso, relaciona-se diretamente com a movimentação dos contra-íons nos poros do eletrodo para manter a eletroneutralidade do sistema.

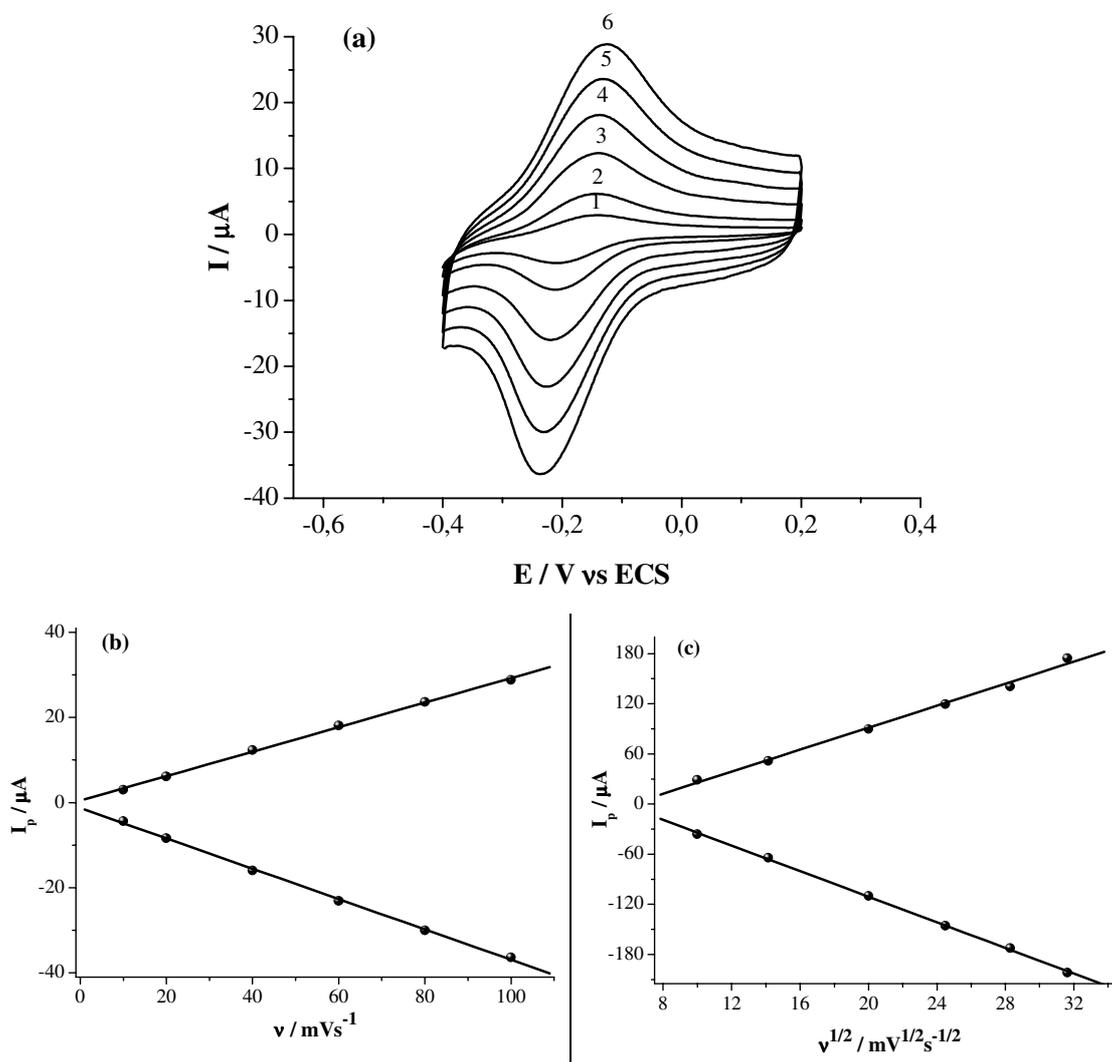


Figura IV.21 – (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo STG2P/MB em diferentes velocidades de varredura: (1) 10, (2) 20, (3) 40, (4) 60, (5) 80 e (6) 100 mV s^{-1} . Em (b) estão plotados os valores de corrente de pico de oxidação e redução versus velocidade de varredura (10 – 100 mV s^{-1}) e em (c) os valores de corrente de pico de oxidação e redução versus raiz quadrada da velocidade de varredura (200 – 1000 mV s^{-1}).

Resultados e Discussão

A concentração de espécies eletroativas na superfície do eletrodo, Γ , pode ser calculada a partir do coeficiente angular do gráfico de I_{pa} versus velocidade de varredura ($v < 100 \text{ mV s}^{-1}$) através da equação IV.5 a seguir [114].

$$I_p = \frac{n^2 F^2 v A \Gamma}{4RT} \quad (\text{eq. IV.5})$$

O valor calculado é de aproximadamente $1,91 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ para o eletrodo STG2P/MB, 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, R é a constante dos gases ideais e T simboliza a temperatura.

A influência do pH no comportamento do eletrodo STG2P/MB foi também investigada através da obtenção de voltamogramas cíclicos variando o pH da solução tampão, no caso, o próprio eletrólito suporte. Na Figura IV.22 estão apresentados os resultados obtidos.

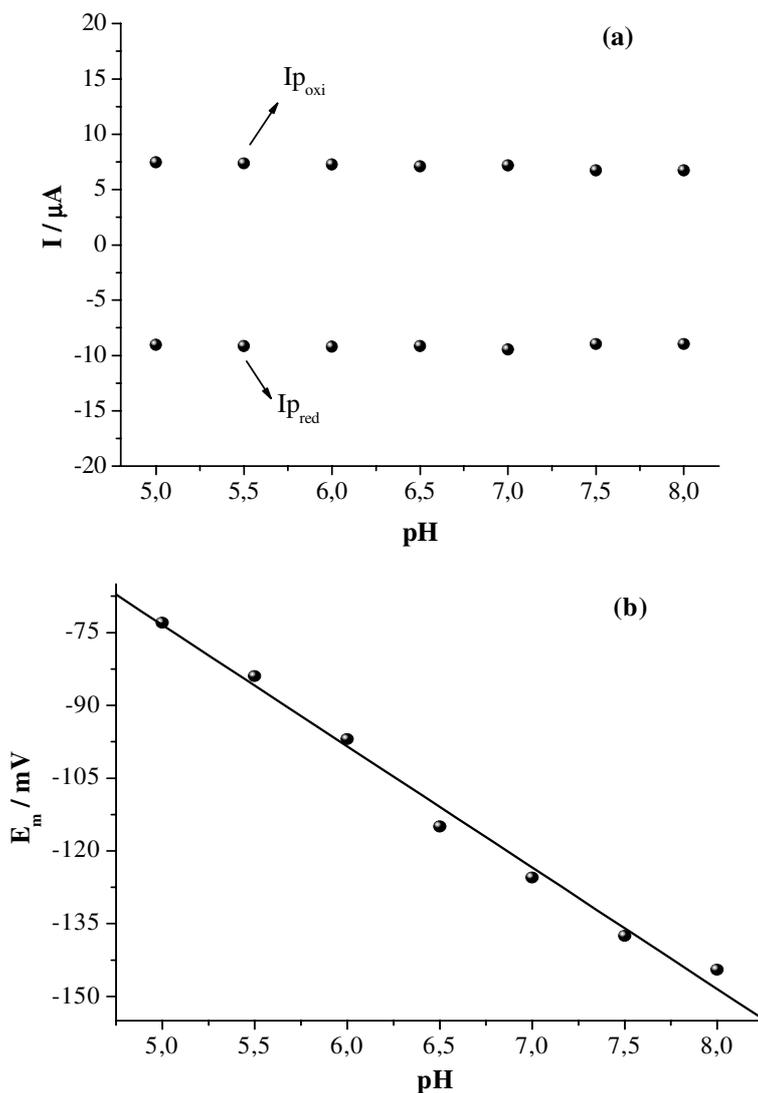


Figura IV.22 – Influência do pH nos valores de (a) corrente de pico e (b) potencial médio do processo redox para o eletrodo STG2P/MB. Medidas realizadas em tampão fosfato. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Analisando a Figura IV.22(a), é possível observar que a intensidade das correntes de pico não foram influenciadas pela variação do pH da solução, indicando não haver lixiviamento ou perda da espécie eletroativa da superfície

do eletrodo. Este é um dado importante e demonstra que o corante encontra-se fortemente imobilizado. Na Figura IV.22(b), o potencial formal (E_m) do par redox na superfície, valor médio entre os potenciais de pico anódico e catódico [$E_m = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$], mostrou-se dependente do pH (5.0 – 8.0) com uma inclinação da curva de 25 mV por unidade de pH.

IV.9.3 Oxidação eletrocatalítica da coenzima NADH nos eletrodos STG2P e STG2P/MB.

A detecção eletroquímica de NADH ^[115-120], cuja estrutura está mostrada na Figura IV.23, é um tópico de grande interesse devido ao importante papel desta molécula como coenzima na atividade metabólica de mais de 300 enzimas desidrogenase.

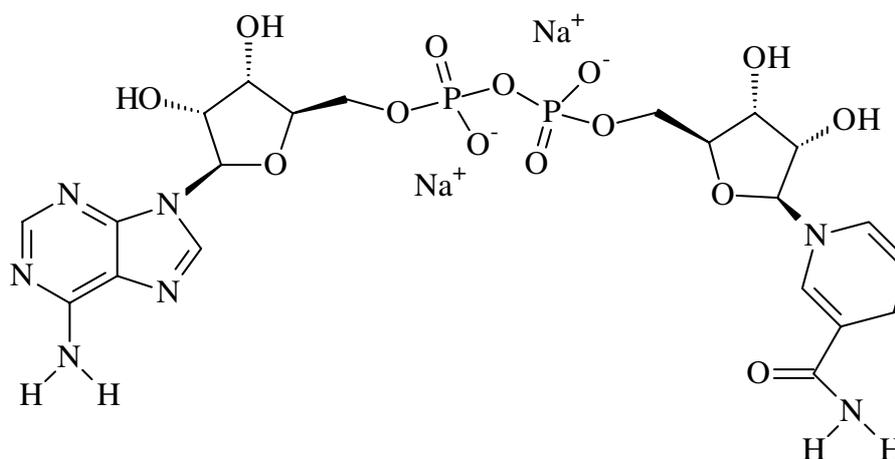


Figura IV.23 – Estrutura da coenzima NADH.

Resultados e Discussão

Em eletrodos não modificados ou limpos (como ouro, platina, carbono vítreo), a oxidação eletroquímica de NADH ocorre em altos potenciais ($\approx 1V$) [121-122]. Esta condição leva a uma diminuição da especificidade da oxidação eletroquímica de NADH uma vez que potenciais tão altos irão também oxidar outras espécies que podem estar presentes na solução sendo analisada. Outro problema é a passivação e contaminação da superfície do eletrodo pelos produtos da oxidação do NADH [123-124], que adsorvem na superfície do eletrodo impedindo processos de transferência de carga. Isto faz com que o eletrodo perca sensibilidade e se torne inativo com o decorrer das análises. Consequentemente, muitos esforços têm sido dedicados no desenvolvimento de novos materiais para a fabricação de eletrodos passíveis de serem modificados com mediadores de elétrons que promovam uma oxidação indireta do NADH em baixos potenciais, prevenindo ou reduzindo a possibilidade de contaminação do eletrodo [115,117,125-127].

A eficiência do material STG2P como suporte bem como as propriedades electrocatalíticas do eletrodo modificado STG2P/MB foram então avaliadas frente à eletrooxidação da coenzima NADH. Na Figura IV.24 estão apresentados voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodos STG2P e STG2P/MB na ausência e em concentrações crescentes de NADH (1, 3 e 5 mmol dm^{-3}).

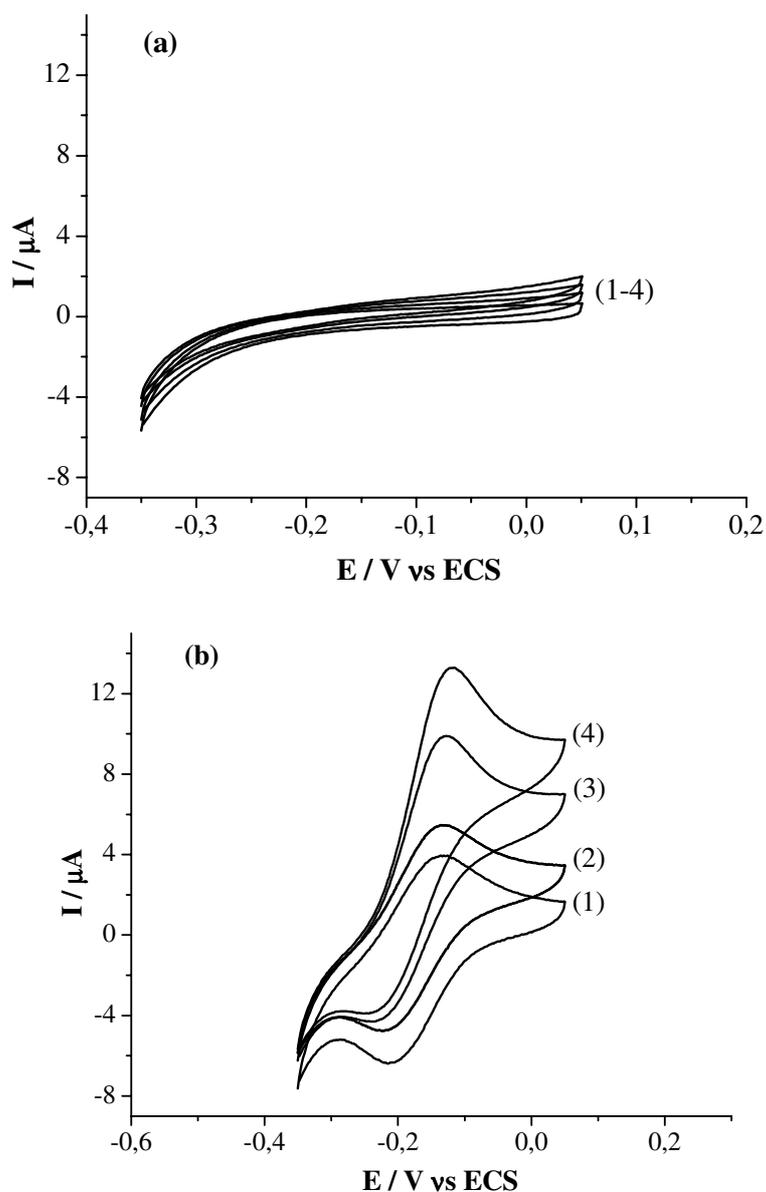


Figura IV.24 – Voltamogramas cíclicos para: (a) STG2P na ausência (curva 1) e na presença de diferentes concentrações de NADH (curvas 2, 3 e 4: 1, 3 e 5 mmol dm^{-3}); (b) STG2P/MB na ausência (curva 1) e na presença de diferentes concentrações de NADH (curvas 2, 3 e 4: 1, 3 e 5 mmol dm^{-3}).

Como pode ser visto nesta Figura IV.24(a), na ausência do mediador MB, nenhum processo redox é observado. Entretanto, a Figura IV.24(b)

mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado STG2P/MB obtidos nas mesmas concentrações de NADH (1, 3 and 5 mmol dm⁻³) que o eletrodo STG2P. Neste caso é possível observar um aumento significativo da corrente anódica e um decréscimo da catódica concomitantemente com o par redox referente ao mediador azul de meldola, mostrando uma excelente atividade electrocatalítica do eletrodo STG2P/MB frente à oxidação de NADH. Este comportamento é bastante característico de um processo electrocatalítico de oxidação [128], no qual o mediador M_{red} é oxidado a M_{ox} *via* dois elétrons e um próton e este produto reage com NADH que é imediatamente oxidado à NAD⁺ na superfície do eletrodo, regenerando o M_{ox} à M_{red} [114,126]. Uma ilustração destas reações redox na superfície de um eletrodo quimicamente modificado com um mediador de elétrons está mostrada na Figura IV.25.

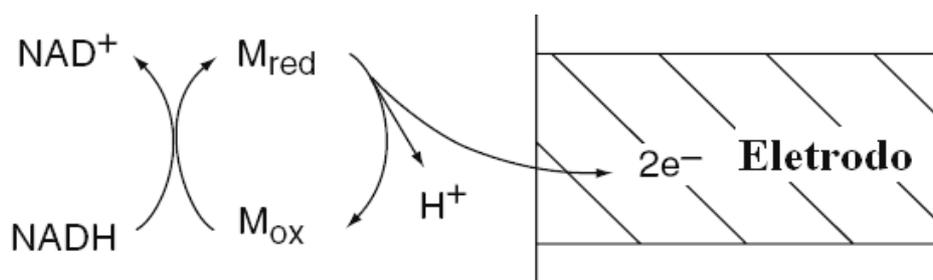


Figura IV.25 – Ilustração da oxidação de NADH numa superfície modificada com um mediador de elétrons.

Na Figura IV.26 está apresentada a reação que ilustra a oxidação electroquímica da molécula NADH.

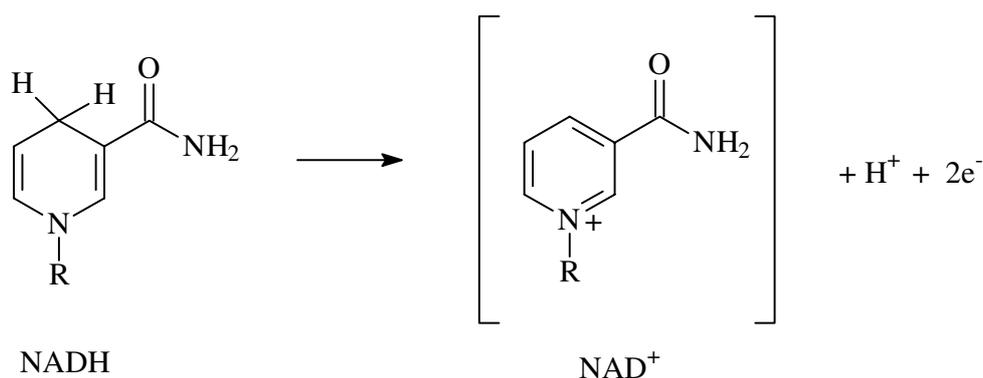


Figura IV.26 – Reação da oxidação eletroquímica da coenzima NADH.

Como dito anteriormente, a detecção eletroquímica de NADH geralmente envolve uma lenta transferência de elétrons em eletrodos não modificados, ocorrendo em taxas apreciáveis apenas em potenciais substancialmente altos, $\approx 1\text{V}$ em eletrodos convencionais. Tais reações podem ser catalisadas imobilizando na superfície do eletrodo mediadores de transferência de elétrons adequados, por exemplo, o corante azul de meldola utilizado neste trabalho. A função do mediador é facilitar a transferência de carga entre o analito e o eletrodo. A transferência de elétrons se dá entre o eletrodo e o mediador e não diretamente entre o analito e o eletrodo ^[114].

O sobrepotencial de eletrooxidação aplicado para a detecção eletroquímica de NADH foi significativamente reduzido neste trabalho, com um potencial de pico em torno de -120 mV , valor este que está muito abaixo dos valores de potencial de oxidação para NADH reportados na literatura em

Resultados e Discussão

outros eletrodos modificados [118,126,129]. O baixo potencial aplicado para realizar esta análise também é uma importante característica no nosso sistema, pois está situado na faixa entre 0 e $\approx -0,2$ V, onde as contribuições na resposta do eletrodo devido a espécies facilmente oxidáveis são negligenciáveis, onde o oxigênio molecular não é eletroquimicamente reduzido e onde o potencial de carga zero é encontrado para a maioria dos materiais eletródicos, resultando em baixa corrente capacitiva (corrente de fundo) e baixo ruído [130].

A relação entre a corrente de pico (I_p) para a oxidação de NADH e a velocidade de varredura (ν) foi avaliada para o eletrodo STG2P/MB e os respectivos resultados estão apresentados na Figura IV.27. Esta figura apresenta a variação dos valores da corrente de pico I_p versus a raiz quadrada da velocidade de varredura $\nu^{1/2}$ obtidos de voltamogramas do eletrodo STG2P/MB em tampão fosfato 0.1 mol dm^{-3} (pH 7,5) na presença de NADH 3 mmol dm^{-3} .

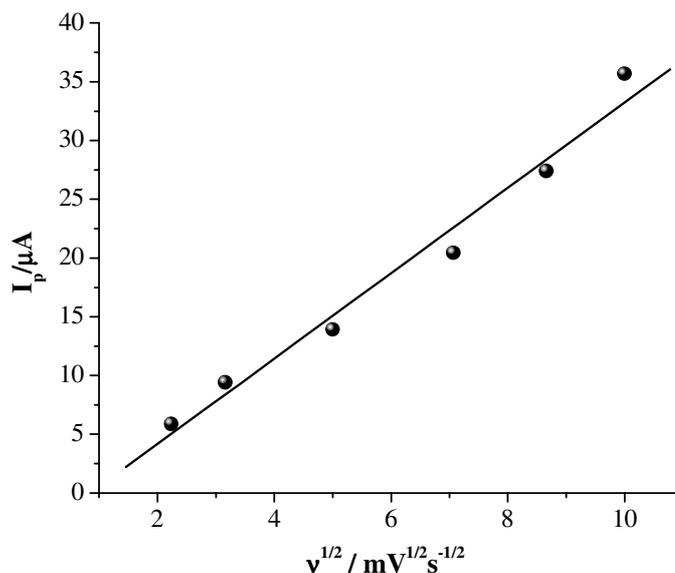


Figura IV.27 – Variação da corrente de pico anódica I_p versus a raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$ para o eletrodo STG2P/MB em tampão fosfato $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 7,5) na presença de NADH 3 mmol dm^{-3} . Velocidade de varredura $10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$.

As correntes de oxidação para o NADH aumentam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura na faixa indicada. Estes resultados mostram que o processo global de oxidação do NADH no eletrodo STG2P/MB é controlado pela difusão do analito da solução para os sítios redox na superfície do eletrodo.

IV.9.4 Caracterização analítica do eletrodo modificado STG2P/MB para NADH

Com o objetivo de obter a curva analítica para o sensor desenvolvido, cronoamperogramas foram obtidos em diferentes concentrações NADH em tampão fosfato 0,1 mol dm⁻³ (pH 7,5). Na Figura IV.28(b) estão plotados os valores de corrente de oxidação em função da concentração de NADH obtidos dos cronoamperogramas mostrados na Figura IV.28(a).

O proposto sensor apresentou uma ampla faixa linear de resposta variando de 0,018 a 7,29 mmol dm⁻³, que pode ser expressa de acordo com a equação IV.6:

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,080 (\pm 0,024) + 0,58 (\pm 0,007) [\text{NADH}] (\text{mmol dm}^{-3}) \text{ (eq. IV.6)}$$

com um coeficiente de correlação de 0,999 (para n = 15) com bons valores de sensibilidade e limite de detecção que podem ser atribuídos a eficiência da transferência de elétrons entre STG2P/MB e NADH. Além disso, a ampla faixa linear de resposta apresentada pode estar relacionada com uma alta afinidade entre o catalisador e o analito. O limite de detecção de 0,008 mmol dm⁻³ foi determinado usando a relação 3σ/coeficiente angular, onde σ é o desvio padrão dos valores de corrente referente a 10 medidas do branco, determinado de acordo com as recomendações da IUPAC [131].

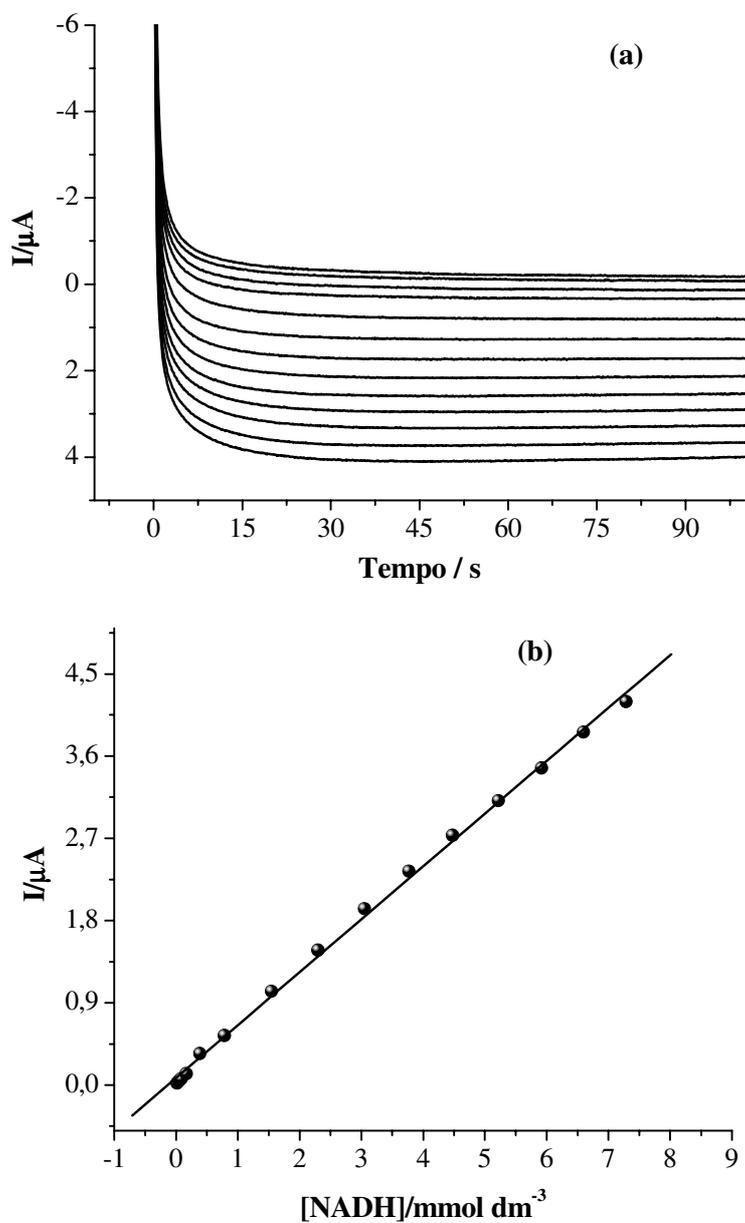


Figura IV.28 – Cronoamperogramas (a) e a respectiva curva de calibração (b) para a eletrooxidação de NADH obtida em tampão fosfato pH 7,5 para as concentrações: 0,018, 0,052, 0,084, 0,166, 0,386, 0,781, 1,55, 2,30, 3,05, 3,77, 4,48, 5,22, 6,60 e 7,29 mmol dm^{-3} . $E_{\text{aplicado}} = -120 \text{ mV vs ECS}$.

A estabilidade do eletrodo STG2P/MB foi avaliada submetendo o eletrodo a sucessivos ciclos usando voltametria cíclica. Após 100 ciclos não houve mudanças no perfil voltamétrico dos eletrodos modificados. Mesmo na presença de NADH, o eletrodo manteve-se estável e os voltamogramas reproduzíveis após 100 sucessivos ciclos.

IV.9.5 Caracterização eletroquímica dos eletrodos STG2Sb e STG2Sb/MB

A utilização da matriz STG2Sb também foi avaliada na construção de eletrodos bem como na modificação dos mesmos através da adsorção de azul de metileno, nas mesmas condições que o eletrodo STG2P/MB. Na Figura IV.29 estão apresentados voltamogramas cíclicos dos eletrodos STG2Sb e STG2Sb/MB.

Assim como foi observado para os eletrodos STG2P e STG2P/MB, nenhum pico de oxidação ou redução foi observado para o eletrodo STG2Sb no intervalo de potencial entre -0,4 e 0,2V (Figura IV.29, curva 1). Após a imobilização do azul de metileno na superfície do eletrodo, um par redox bem definido foi observado (Figura IV.29, curva 2). Estes sinais estão associados a reações de oxi-redução do MB^+ na superfície do eletrodo.

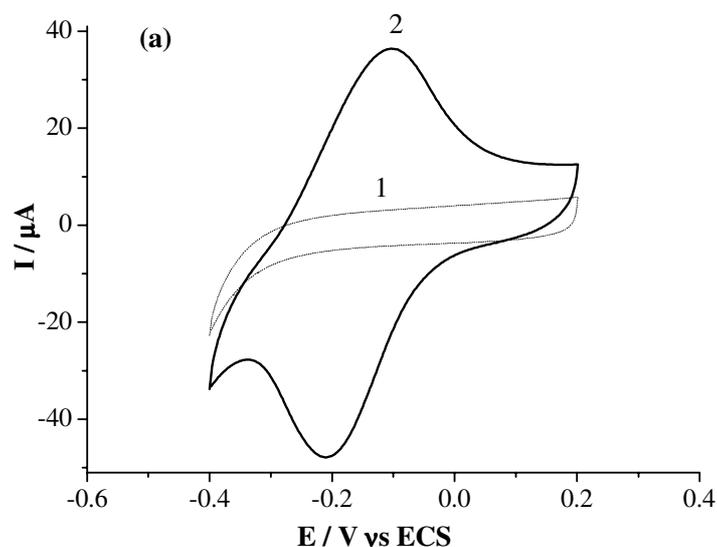


Figura IV.29 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos STG2Sb (curva 1) e STG2Sb/MB (curva 2). Medidas realizadas em tampão fosfato $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 7,5). Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

A confirmação de que neste eletrodo o corante eletroativo também se encontra adsorvido ou imobilizado na superfície foi obtida através do voltamogramas cíclicos do eletrodo STG2Sb/MB realizados em diferentes velocidades de varredura, mostrados na Figura IV.30.

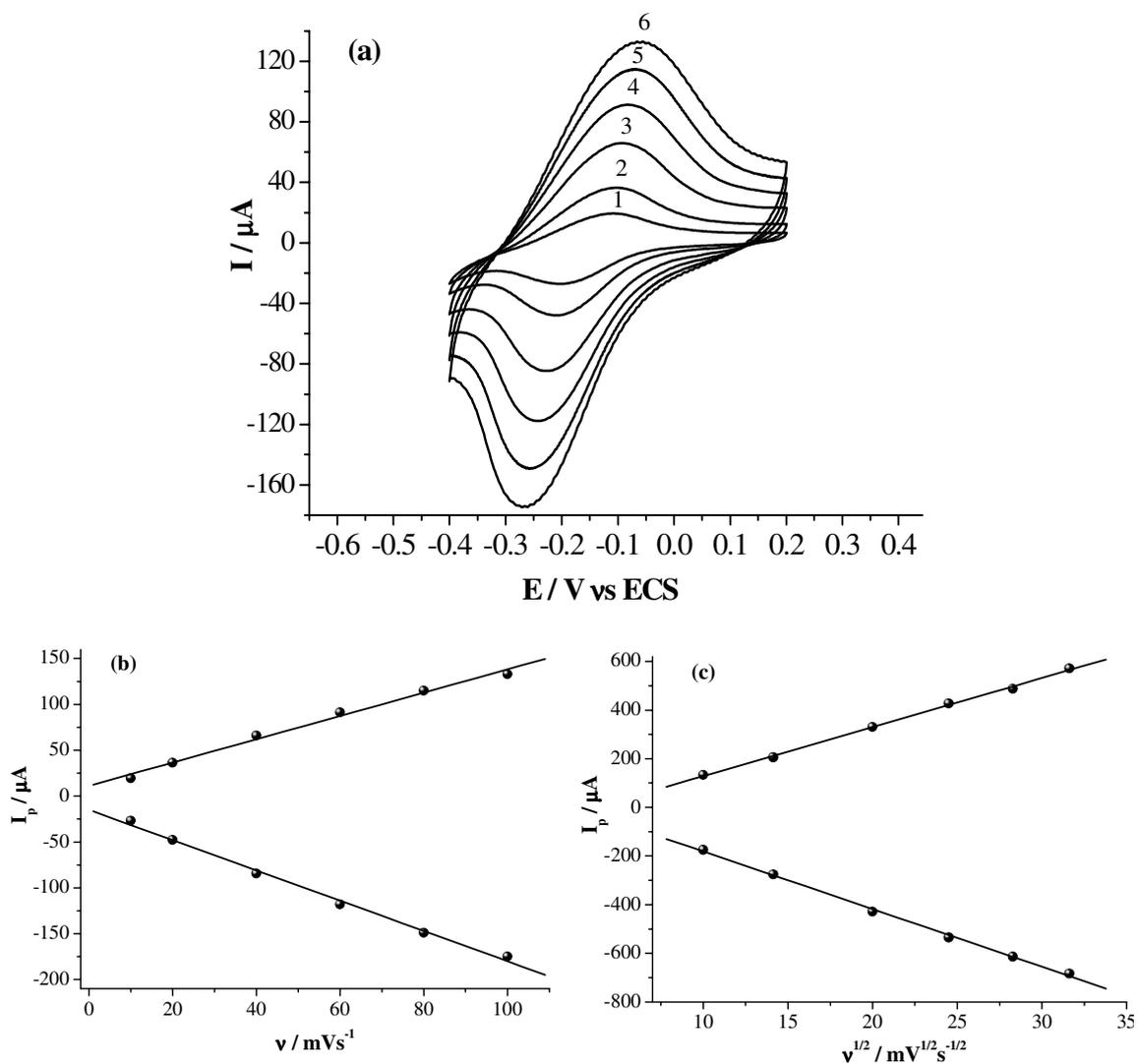


Figura IV.30 – (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo STG2Sb/MB em diferentes velocidades de varredura: (1) 10, (2) 20, (3) 40, (4) 60, (5) 80 e (6) 100 mV s^{-1} . Em (b) estão plotados os valores de corrente de pico de oxidação e redução versus velocidade de varredura (10 – 100 mV s^{-1}) e em (c) os valores de corrente de pico de oxidação e redução versus raiz quadrada da velocidade de varredura (200 – 1000 mV s^{-1}).

Observa-se que as intensidades das correntes de pico (oxidação e redução) aumentam linearmente com o aumento da velocidade de varredura na faixa até 100 mV s^{-1} (Figura IV.30(b), comportamento característico de processos redox confinados na superfície do eletrodo [ref]. Em velocidades de varredura mais altas ($200 - 1000 \text{ mV s}^{-1}$), as correntes de pico se tornam proporcionais à raiz quadrada da velocidade (Figura IV.30(c)), indicando um processo redox controlado por difusão. Da mesma forma que já foi mencionado anteriormente para o eletrodo STG2P/MB, este comportamento relaciona-se com a movimentação dos contra-íons nos poros do eletrodo para manter a eletroneutralidade do sistema.

A concentração de espécies eletroativas na superfície do eletrodo STG2Sb/MB, Γ , foi então calculada utilizando a equação IV.5, através do coeficiente angular do gráfico de I_{pa} versus velocidade de varredura ($v < 100 \text{ mV s}^{-1}$). O valor calculado é de aproximadamente $1,15 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ para o eletrodo STG2Sb/MB.

A dependência entre o comportamento do eletrodo STG2Sb/MB e o pH da solução foi também investigada. Voltamogramas cíclicos obtidos variando-se o pH da solução tampão foram registrados, e os valores de corrente de pico e potencial médio (E_m) obtidos destes voltamogramas estão apresentados na Figura IV.31.

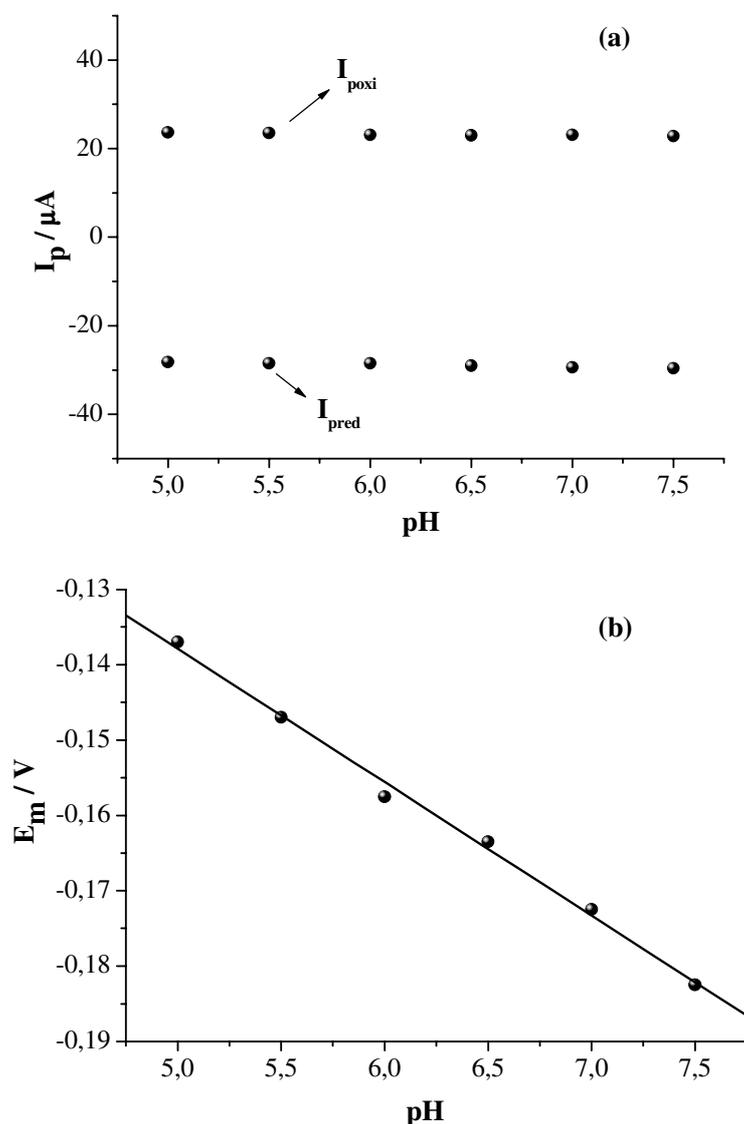


Figura IV.31 – Influência do pH nos valores de (a) corrente de pico e (b) potencial médio do processo redox para o eletrodo STG2Sb/MB. Medidas realizadas em tampão fosfato. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Os valores de intensidade de corrente de pico (oxidação e redução) para o eletrodo STG2Sb/MB apresentados na Figura IV.31(a) mostram-se constantes com a variação de pH no intervalo estudado. Assim como para o

eletrodo STG2P/MB, este comportamento sugere uma forte interação entre o corante e a matriz STG2Sb. Já o potencial formal E_m do par redox apresenta-se dependente do pH, com uma inclinação da curva de 18 mV por unidade de pH.

IV.9.6 Oxidação eletrocatalítica de NADH nos eletrodos STG2Sb e STG2Sb/MB.

A atividade catalítica dos eletrodos STG2Sb e STG2Sb/MB foi também avaliada frente à oxidação de NADH. A Figura IV.32 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e na presença de NADH 10 mmol dm^{-3} , realizados em 0,1 mol dm^{-3} de tampão fosfato (pH 7,5).

Na ausência do mediador MB (Figura IV.32(a)), nenhum processo redox é observado tanto na ausência quanto na presença de NADH. Entretanto, os voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado STG2Sb/MB obtidos nas mesmas concentrações de NADH (0 e 10 mmol dm^{-3} de NADH) ilustram um aumento significativo da corrente anódica e um decréscimo da catódica concomitantemente com o par redox referente ao mediador azul de meldola, mostrando a atividade eletrocatalítica do eletrodo STG2Sb/MB frente à oxidação de NADH. O processo eletrocatalítico de oxidação do NADH no eletrodo STG2Sb/MB e o papel do mediador azul de meldola

provavelmente ocorrem de forma semelhante ao eletrodo STG2P/MB, descrita no item 3.9.3.

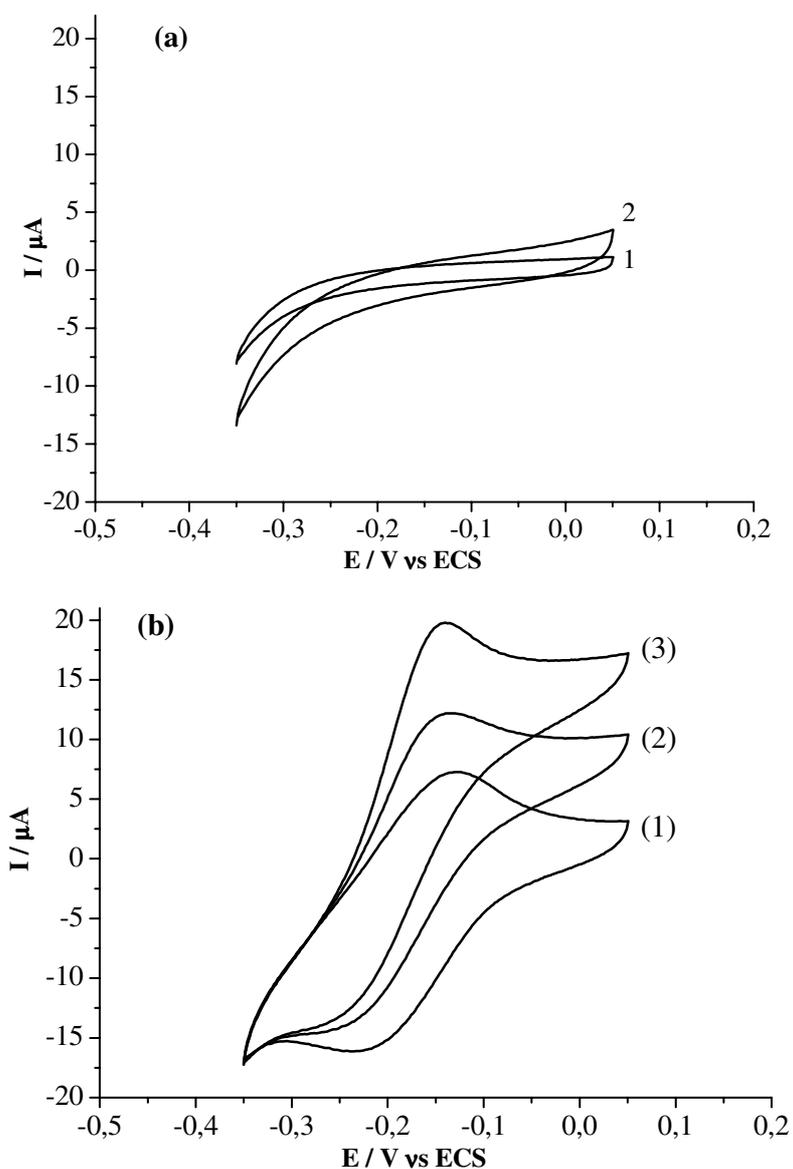


Figura IV.32 – Voltamogramas cíclicos para: (a) eletrodo STG2Sb na ausência (curva 1) e na presença de 10 mmol dm^{-3} de NADH (curva 2); (b) STG2Sb/MB na ausência (curva 1) e na presença de 5 e 10 mmol dm^{-3} de NADH (curvas 2 e 3).

A relação entre a corrente de pico (I_p) para a oxidação de NADH e a velocidade de varredura (v) foi avaliada para o eletrodo STG2Sb/MB registrando voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura, na presença de 10 mmol dm^{-3} de NADH. Os resultados estão apresentados na Figura IV.33.

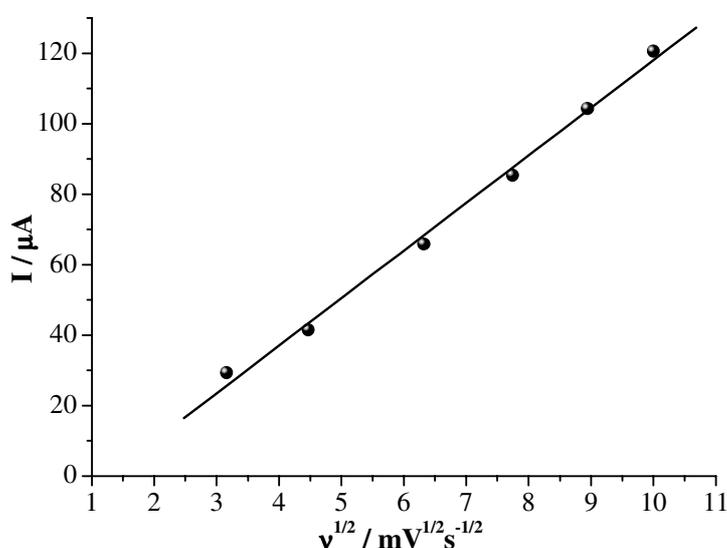


Figura IV.33 – Variação da corrente de pico anódica I_p versus a raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$ para o eletrodo STG2Sb/MB em tampão fosfato $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 7,5) na presença de NADH 10 mmol dm^{-3} . Velocidade de varredura $10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos obtidos do eletrodo STG2Sb/MB na presença de 10 mmol dm^{-3} de NADH mostram que os valores da corrente de pico de oxidação são proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$ (Figura IV.33). O aumento linear da corrente oxidativa na faixa indicada

sugere que o processo de oxidação do NADH na superfície do eletrodo STG2Sb/MB também é controlado pela difusão do analito da solução para os sítios redox na superfície do eletrodo, assim como no eletrodo STG2P/MB.

IV.9.7 Caracterização analítica do eletrodo modificado STG2Sb/MB para NADH

A curva de calibração para o sensor desenvolvido foi obtida através de medidas cronoamperométricas realizadas em várias concentrações de NADH em solução tampão de fosfato (pH 7,5). O potencial aplicado foi de -140 mV vs ECS. Na Figura IV.34 está apresentado o gráfico que ilustra a relação entre a corrente de oxidação e a concentração de NADH para o eletrodo STG2Sb/MB.

O sensor proposto apresentou uma ampla faixa linear de resposta, como mostrada na Figura IV.34, que pode ser expressa de acordo com a equação IV.7:

$$I_p / \mu\text{A} = 0,15 (\pm 0,03) + 943,3 (\pm 10,6) [\text{NADH}] / (\text{mmol dm}^{-3}) \quad (\text{eq. IV.7})$$

com um coeficiente de correlação igual a 0,999 (para n = 13).

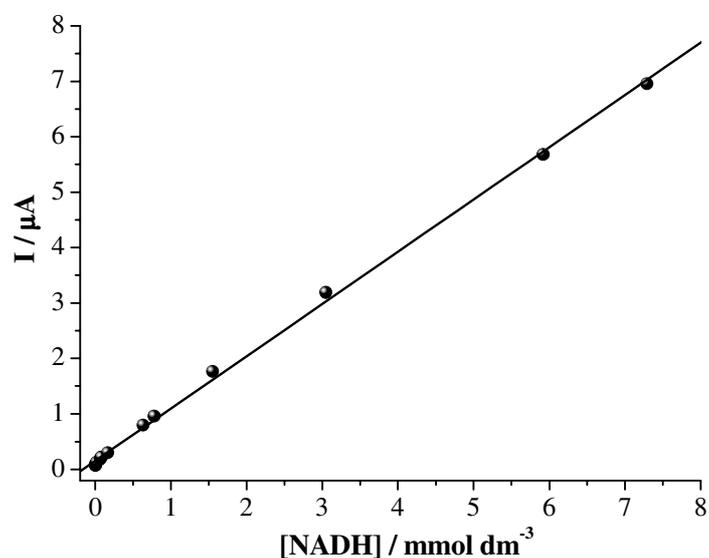


Figura IV.34 – Curva de calibração para a eletrooxidação de NADH obtida em tampão fosfato pH 7,5 para as concentrações: 0,0009, 0,0039, 0,009, 0,02, 0,07, 0,08, 0,16, 0,63, 0,78, 1,55, 3,05, 5,92 and 7,29 mmol dm⁻³. $E_{\text{aplicado}} = -140$ mV vs ECS.

O limite de detecção obtido foi de 0,0003 mmol dm⁻³, valor determinado usando a relação $3\sigma/\text{coeficiente angular}$, onde σ é o desvio padrão dos valores de corrente referente a 10 medidas do branco, determinado de acordo com as recomendações da IUPAC ^[131].

IV.9.8 Comparação entre os eletrodos STG2P/MB e STG2Sb/MB

A atividade catalítica frente à eletrooxidação da coenzima β -NADH apresentada pelos eletrodos modificados desenvolvidos neste trabalho mostra que o material STG2Sb/MB possui uma maior eficiência no que diz respeito aos processos de transferência de elétrons entre o mediador (azul de meldola) e o analito de interesse (β -NADH). Como pode ser observado na Figura IV.35, na qual são mostradas as curvas de resposta dos dois eletrodos em função da concentração NADH, uma maior sensibilidade do sistema STG2Sb/MB é indicada pela maior inclinação (coeficiente angular) da curva analítica em relação do eletrodo STG2P/MB.

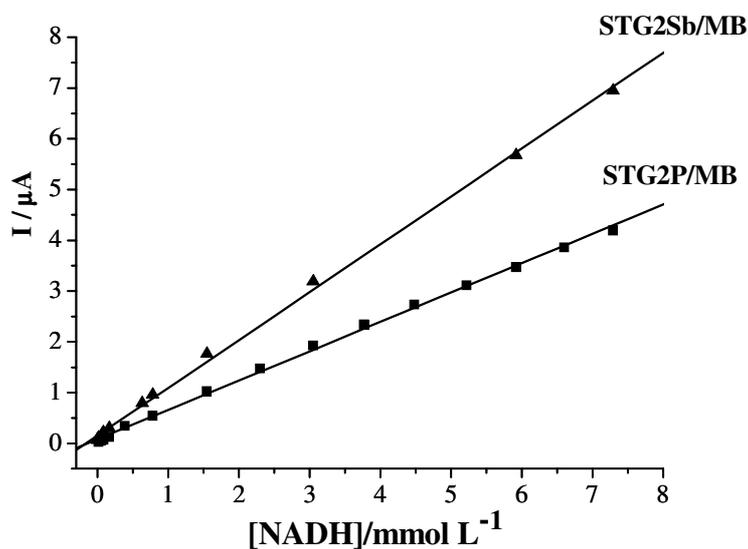


Figura IV.35 – Comparação entre as curvas de calibração para a oxidação de NADH nos eletrodos STG2P/MB e STG2Sb/MB.

Além da maior sensibilidade, o eletrodo STG2Sb/MB apresentou um menor valor de limite de detecção para a coenzima NADH e uma faixa linear de resposta mais ampla. Uma explicação para tal comportamento pode estar relacionada com uma interação mais efetiva entre o mediador azul de meldola e os grupos ácidos na superfície da matriz STG2Sb em relação a STG2P, que resulta numa maior afinidade entre o catalisador e o analito. Esta interação entre o corante catiônico e as matrizes STG2Sb e STG2P pode ser avaliada através do comportamento eletroquímico da espécie eletroativa nos eletrodos modificados em função do pH. Na Figura IV.36 estão apresentados os valores de potencial médio redox (E_m) para o mediador adsorvido nos materiais STG2P e STG2Sb.

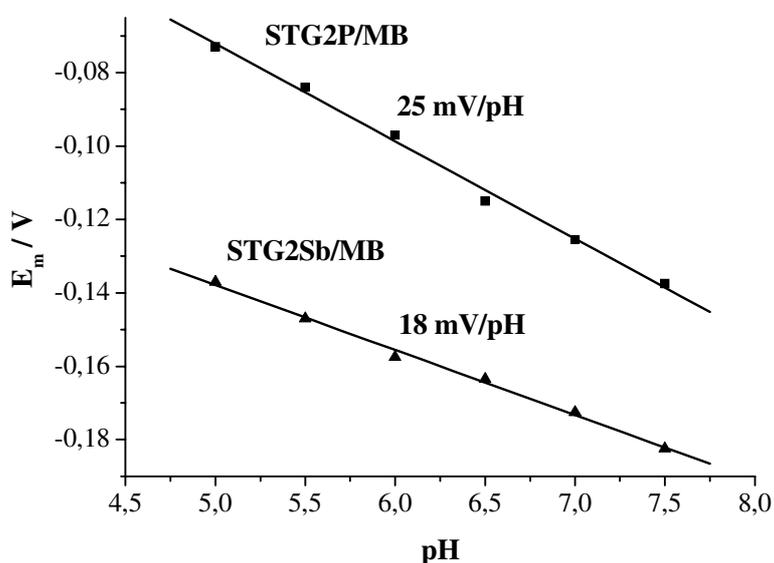


Figura IV.36 – Influência do pH nos valores de potencial médio do processo redox para os eletrodos STG2Sb/MB e STG2P/MB. Medidas realizadas em tampão fosfato. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

É possível observar um maior efeito do pH no deslocamento do potencial médio para o eletrodo STG2P/MB. O fato do pH da solução afetar de maneira menos significativa o eletrodo STG2Sb/MB pode estar diretamente relacionado com as propriedades ácidas da superfície. O potencial médio de corantes em solução, ou quando adsorvidos em carbono grafite ou prata, é fortemente dependente do pH, independentemente se ele se encontra em solução ou adsorvido. No entanto, Pessoa e colaboradores ^[132] demonstraram que o E_m se mantém praticamente independente de qualquer mudança no pH da solução entre valores de 1 a 9 para um sistema no qual o corante foi adsorvido em fosfato de zircônio preparado pelo método sol-gel. Estes resultados foram atribuídos as interações eletrostáticas que mantêm o corante fortemente imobilizado na matriz suporte. O grupo amino e o nitrogênio presente como heteroátomo no anel devem se encontrar efetivamente envolvidos na ligação da molécula com o substrato, e o pH não afeta o E_m . Entretanto, quando em solução ou adsorvido no grafite, a protonação e desprotonação destes grupos funcionais está envolvida no processo redox. Em superfícies com alto grau de acidez como o fosfato de zircônio, presume-se que o corante adsorvido mantém-se completamente protonado e não é afetado pelo pH da solução. Nos sistemas apresentados neste trabalho, observa-se uma situação intermediária entre o comportamento

Resultados e Discussão

do corante em solução e o comportamento quando adsorvido em sólidos com grande acidez superficial. Desta forma, a menor dependência do E_m em relação ao pH para o eletrodo STG2Sb/MB provavelmente indica uma maior interação da matriz STG2Sb com o corante do que o material STG2P, o que resulta numa maior taxa de transferência de elétrons e conseqüentemente no melhor desempenho deste sistema frente a oxidação catalítica da coenzima NADH.

Capítulo V

CONCLUSÕES

O desenvolvimento do projeto de pesquisa exposto neste trabalho nos permitiu chegar as seguintes conclusões:

- O procedimento de síntese utilizado mostrou-se adequado e eficiente na obtenção do novo material carbono cerâmico SiO₂/TiO₂/grafite. Os materiais sintetizados apresentaram alto grau de homogeneidade e dispersão dos componentes na matriz cerâmica, sem que houvesse a segregação de fases ou a formação de domínios dos óxidos puros.
- As duas matrizes sintetizadas, com diferentes proporções entre os componentes, apresentaram alta estabilidade térmica. Esta característica foi evidenciada pelo fato de não se observar a presença de fases cristalinas, além do carbono grafite, em temperaturas abaixo de 1000 °C. A existência de ligações Si-O-Ti na interface entre os óxidos, bem como a inserção de átomos de Ti nos sítios tetraédricos da sílica, são apontadas como as responsáveis pela baixa mobilidade destes átomos na matriz e pela alta temperatura na qual se iniciou os processos de aglomeração e cristalização do TiO₂.

Conclusões

- As modificações efetuadas na superfície permitiram a incorporação de espécies ácidas com propriedades de troca iônica e a obtenção de materiais do tipo $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fosfato}/\text{grafite}$ e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{grafite}$. A construção de eletrodos carbono cerâmicos, utilizando os materiais modificados como substrato condutor, permitiu a obtenção de dispositivos robustos e adequados para aplicações eletroquímicas. Os eletrodos auto-suportados puderam ser preparados sem a utilização de aglomerantes e de suportes sólidos para a fixação dos materiais sintetizados.
- A imobilização do corante catiônico eletroativo azul de meldola na superfície dos eletrodos de trabalho, através de reações de troca iônica, conferiu aos eletrodos modificados propriedades eletrocatalíticas frente à oxidação da coenzima $\beta\text{-NADH}$, com significativa redução do potencial de oxidação em relação a eletrodos convencionais. As espécies eletroativas mantiveram-se fortemente imobilizadas, sem que houvesse lixiviamento do mediador de elétrons para a solução e perda de sensibilidade durante as análises.
- O material carbono cerâmico eletricamente condutor apresentado neste trabalho mostrou-se bastante versátil e promissor no desenvolvimento de novos eletrodos com grande potencial de aplicação como sensores eletroquímicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] X. Gao, I.E Wachs, *Catal. Today* 51 (1999) 233.
- [2] R.J. Davis, Z.F. Liu, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2311.
- [3] A.R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qiu, S. Kirumakki, S. Tichy, *Catal. Commun.* 8 (2007) 950-956.
- [4] C. Beck, T. Mallat, T. Burgi, A. Baiker, *J. Catal.* 204 (2001) 428.
- [5] C.A. Muller, M. Maciejewski, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* 184 (1999) 280-293.
- [6] S. Klein, S. Thorimbert, W.F. Maier, *J. Catal.* 163 (1996) 476.
- [7] M. Itoh, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.* 35 (1974) 225.
- [8] J.R. Sohn, J.H. Jang, *J. Catal.* 132 (1991) 563.
- [9] M. Atik, J. Zarzycki, *J. Mater. Lett.* 13 (1994) 1301.
- [10] M. Atik, P.D.L. Neto, M.A. Aegerter, L.A. Avaca, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 142.
- [11] Z. Liu, R.J. Davis, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1253.
- [12] K. Yu-Zhang, G. Boisjolly, J. Rivory, L. Kilian, C. Colliex, *Thin Solid Films* 253 (1994) 299.
- [13] R.B. Silva, K.E. Collins, C.H. Collins, *J. Chromatogr. A* 869 (2000) 137.
- [14] R.B. Silva, Y. Gushikem, C.H. Collins, *J. Sep. Sci.* 24 (2001) 49.
- [15] C.R. Silva, C.H. Collins, K.E. Collins, C. Airoidi, *J. Sep. Sci.* 29 (2006) 790.
- [16] A.M. Castellani, Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.* 230 (2000) 195.

Referências Bibliográficas

- [17] A.M. Castellani, J.E. Gonçalves, Y. Gushikem, *Electroanalysis* 13 (2001) 1165.
- [18] C.U. Ferreira, Y. Gushikem, L.T. Kubota, *J. Solid State Electrochem.* 4 (2000) 298.
- [19] D. Zhu, T. Kosugi, *J. Non-Cryst. Solids* 202 (1996) 88.
- [20] X. Chen, S.S Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891.
- [21] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr. *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
- [22] G. Dagan, S. Sampath, O. Lev. *Chem. Mater.* 7 (1995) 446.
- [23] C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci* 30 (2000) 545.
- [24] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* 368 (1994) 321.
- [25] J. Aguado, R. van Grieken, M-J. López-Muñoz, J. Marugán, *Appl. Catal. A: General* 312 (2006) 202.
- [26] D. Sun, Y. Huang, B. Han, G. Yang, *Langmuir* 22 (2006) 4793.
- [27] O.K. Park, Y.S. Kang, *Colloids Surf. A* 257-258 (2005) 261.
- [28] Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, W. Hu, F. Deng, *J Solid State Chem* 178 (2005) 1395.
- [29] E. Pablón, J. Retuert, R. Quijada, A. Zarate, *Micropor. Mesopor. Mater.* 67 (2004) 195.
- [30] G.W. Wallidge, R. Anderson, G. Mountjoy, D.M. Pickup, P Gunawidjaja, R.J. Newport, M.E. Smith, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 6743.
- [31] W. Rupp, N. Husing, U. Schubert, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2594.
- [32] F. Garbassi, L. Balducci, *Micropor. Mesopor. Mater.* 47 (2001) 51.
- [33] X. Gao, S.R. Bare, J.L. Fierro, M.A. Banares, I.E Wachs, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5653.
- [34] S. Orignac, H.C Vasconcelos, R.M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* 217 (1997) 155.

Referências Bibliográficas

- [35] R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz, B. Delmon, *J. Catal.* 161 (1996) 524.
- [36] M. Galán-Fereres, L.J. Alemany, R. Mariscal, M.A. Bañares, J.A. Anderson, J.L.G. Fierro, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1342.
- [37] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 47 (1974) 1064.
- [38] X. Zhang, F. Zhang, K-Yu Chan, *Appl. Catal. A: General* 284 (2005) 193.
- [39] A.Y. Stakheev, E.S. Shpiro, J. Apijok, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5668.
- [40] P.K. Doolin, S. Alerasool, D.J. Zalewky, J.F. Hoffman, *Catal. Lett.* 25 (1994) 209.
- [41] A. Hanprasopawattana, S. Srinivasan, A.G. Sault, A.K. Datye, *Langmuir* 12 (1996) 165.
- [42] R. Mariscal, J.M. Palacios, M. Galán-Fereres, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 116 (1994) 205.
- [43] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol–Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol –Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [44] G. Frenzer, W.F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.* 36 (2006) 281.
- [45] J.M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3588.
- [46] D. Avnir, S. Braun, O. Lev, M. Ottolenghit, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1605.
- [47] J. Wen and G.L. Wilkes, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1667.
- [48] J. Joo, S.G. Kwon, J.H. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1873.
- [49] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J-P. Boilot, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1969.
- [50] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093.
- [51] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.

Referências Bibliográficas

- [52] J. Livage, *Current Opinion in Solid State Chemistry and Materials Science* 2 (1997) 132.
- [53] A.A.S. Alfaya, Y. Gushikem, S.C. de Castro, *Chem. Mater.* 10 (1998) 909.
- [54] J.E. Gonçalves, Y. Gushikem, S.C. de Castro, *J. Non-Cryst Solids* 260 (1999) 125.
- [55] C. Henry, *Anal. Chem.* 70 (1998) 594.
- [56] J.C. Pickup, F. Hussain, N.D. Evans, N. Sachedina, *Biosens. Bioelectron.* 20 (2005) 1897.
- [57] T. Chen, S.C. Barton, G. Binyamin, Z. Gao, Y. Zhang, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8630.
- [58] M. Tsionky, G. Gun, V. Glezer, O. Lev, *Anal. Chem.* 66 (1994) 1747.
- [59] G. Gun, M. Tsionsky, O. Lev, *Anal. Chim. Acta* 294 (1994) 261.
- [60] L. Rabinovich, O. Lev, *Electroanalysis* 13 (2001) 265.
- [61] O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, S. Sampath, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2354.
- [62] A. Walcarius, D. Mandler, J.A. Cox, M. Collinson, O. Lev, *J. Matter. Chem.* 15 (2005) 3663.
- [63] G. Oskam, P.C. Searson, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2464.
- [64] L. Rabinovich, J. Fun, O. Lev, D. Aurbach, B. Markovsky, M.D. Levi, *Adv. Mater.* 10 (1998) 577.
- [65] P.R. Moses, P. Wier, R. W. Murray, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1882.
- [66] A. Malinauskas, J. Malinauskiene, A. Ramanavicius, *Nanotechnology* 16 (2005) 51.
- [67] S. Cosnier, *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 507.
- [68] G.A. Rechnitz, *Science* 214 (1981) 287.

Referências Bibliográficas

- [69] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1103.
- [70] R.H. Baughman, A. Zakhidov, W.A. de Heer, *Science* 297 (2002) 787.
- [71] P.M. Ajayan, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1787.
- [72] J. Wang, *Electroanalysis* 17 (2005) 7.
- [73] V.G. Cavalas, R. Andrews, D. Bhattacharyya, L.G. Bachas, *Nano Lett.* 1 (2001) 719
- [74] I. Heller, J. Kong, K.A. Williams, C. Dekker, S.G. Lemay, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 7353.
- [75] E. Marafon, L.T. Kubota, Y. Gushikem, *J. Sol. State Electrochem.*, no prelo.
- [76] C.E. Banks, A. Crossley, C. Salter, S.J. Wilkins, R.G. Compton, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2533.
- [77] C.A. Pessoa, Y. Gushikem, L.T. Kubota, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2499.
- [78] J. Wang, *Talanta* 40 (1993) 1905.
- [79] J.A. Cox, M.E. Tess, T.E. Cummings, *Rev. Anal. Chem.* 15 (1996) 173.
- [80] A. Clearfield, *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1982.
- [81] W.L. Earl, D.L. Vanderhat, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3251.
- [82] R.H. Atalla, J.C. Gast, D.W. Sindorf, V.J. Bartuska, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3249.
- [83] Y. Gushikem, E.V. Benvenutti e E.S. Ribeiro, “Composto de sílica-titania-grafite (SiO₂/TiO₂/Grafite) como material cerâmico eletricamente condutor e processo sol-gel de obtenção do mesmo” Depósito de Patente INPI , N^o PI 0303303-1 (2003).

Referências Bibliográficas

- [84] C.M. Maroneze, L.T. Arenas, R.C.S. Luz, E.V. Bevenuti, R. Landers, Y. Gushikem, *Electrochem. Acta* 53 (2008) 4167.
- [85] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation / Physical Electronics Division (1992).
- [86] E.M. Giroto, I.A. Santos, *Quim. Nova* 25 (2002) 639.
- [87] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*; Wiley-Interscience, New York, (1979).
- [88] P. Delhaes, *Graphite and Precursors – (World of Carbon)*, Gordon and Breach Science Publishers (2001), V.1.
- [89] JCPDS 75-1621 – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN versão 2.00, 1998.
- [90] H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6621.
- [91] H. Zhang, J.F. Banfield, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3421.
- [92] H. Zhang, J.F. Banfield, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4145.
- [93] H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481.
- [94] H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2073.
- [95] H. Zhang, M. Finnegan, J.F. Banfield, *Nano Lett.* 1 (2001) 81.
- [96] D. Grosso, G.J.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P.A. Albouy, C. Sanchez, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4562.
- [97] JCPDS 21-1272 – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN versão 2.00 1998.
- [98] J. Yang, J. M. F. Ferreira, *Mater. Lett.*, 36 (1998) 320.
- [99] D. Lee, S. Park, S. Ihm, K. Lee, *Chem. Mater.* 19 (2007) 937.
- [100] JCPDS 39-1425 – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN versão 2.00 1998.

Referências Bibliográficas

- [101] JCPDS 21-1272, 21-1276 – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN versão 2.00 1998.
- [102] O. K. Park, Y. S. Kang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 257-258 (2005) 261.
- [103] I.S. Grigorieu, E.Z. Meilikhov, *Handbook of Physical Quantities*, CRC Press, (1997).
- [104] S.M. Mukhopadhyay, S.H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Solids* 126 (1990) 202.
- [105] G. Lassaletta, A. Fernández, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1484.
- [106] R.B. Gregor, F.W. Lytle, D.R. Sandstrom, J. Wong, P. Schultz, *J. Non-Cryst. Solids* 55 (1983) 27.
- [107] D.R. Sandstrom, F.W. Lytle, P.S.P. Wei, R.B. Gregor, J. Wong, P. Schultz, *J. Non-Cryst. Solids* 41 (1980) 201.
- [108] M. Abe, R. Chitrakar, M. Tsuji, K. Fukumoto, *Solv. Extr. and Ion Exchange* 3 (1985) 149.
- [109] E.V. Benvenuti, Y. Gushikem, C.U. Davanzo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 3193.
- [110] E.V. Benvenuti, Y. Gushikem, A. Vasquez, S.C. de Castro, G.A.P. Zaldivar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 19 (1991) 1325.
- [111] R.J. Watts, M.S. Wyeth, D.D. Finn, A.L. Teel, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 31.
- [112] X. Chen, F. Gao, G. Chen, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 185.
- [113] C.P. Andrieux, J.M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* 93 (1978) 163.
- [114] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, WILEY-VCH, New Jersey, 2006.
- [115] L. Gorton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 82 (1986) 1245.

Referências Bibliográficas

- [116] C.E. Banks, R.G. Compton, *Analyst* 130 (2005) 1232.
- [117] N.S. Lawrence, J. Wang, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 71.
- [118] R. Antiochia, I. Lavagnini, P. Pastore, F. Magno, *Bioelectrochemistry*, 64 (2004) 157.
- [119] J. Wang, P.V.A. Pamidi, M. Jiang, *Anal. Chim. Acta* 360 (1998) 171.
- [120] S.A. Kumar, S-M. Chen, *Sensors* 8 (2008) 739.
- [121] J. Moiroux, P.J. Elving, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1056.
- [122] H. Jaegfeldt, *J. Electroanal. Chem.* 110 (1980) 295.
- [123] J. Wang, L. Anges, T. Martinez, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 29 (1992) 215.
- [124] M. Musameh, J. Wang, A. Merkoci, Y. Lin, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 743.
- [125] A. Balamurugan, S-M. Chen, *Sens. Actuators B* 129 (2008) 850.
- [126] L. Zhu, J. Zhai, R. Yang, C. Tian, L. Guo, *Biosens. Bioelectron.* 22 (2007) 2768.
- [127] R.C.S Luz, F.D. Santos, A.T. Tanaka, L.T. Kubota, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4706.
- [128] Y. Mastai, S. Polarz, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 197.
- [129] Q. Wang, H. Tang , Q. Xie, L.Tan, Y. Zhang, B. Li, S. Yao, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6630.
- [130] L. Gorton, E. Domínguez, *Rev. Mol. Biotechnol.* 82 (2002) 371.
- [131] Analytical Methods Committee, *Analyst* 112 (1987) 199-204.
- [132] C.A. Pessoa, Y. Gushikem, L.T. Kubota, L. Gorton, *J. Electroanal. Chem.* 431 (1997) 23.