

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA
UEL/UEPG/UNICENTRO

JULIANE RUTCKEVISKI CIÓRCERO

**ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO MODIFICADOS COM ÓXIDOS DE
ESTANHO E NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS**

PONTA GROSSA

2019

JULIANE RUTCKEVISKI CIÓRCERO

**ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO MODIFICADOS COM ÓXIDOS DE
ESTANHO E NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química-Associação AmplaUEL/UEPG/UNICENTRO, da Universidade Estadual de Ponta Grossa para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa

PONTA GROSSA

2019

C576 Ciórcero, Juliane Rutkeviski
 Eletrodos de carbono cerâmico modificados com óxidos de estanho e nióbio
 para aplicação como sensores eletroquímicos / Juliane Rutkeviski Ciórcero.
 Ponta Grossa, 2019.
 125 f.

 Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.

 Orientadora: Profa. Dra. Christiana Pessôa.

 1. Óxido de estanho. 2. Óxido de nióbio. 3. Sol-gel. 4. Eletrodo de carbono
 cerâmico. 5. Levofloxacina. I. Pessôa, Christiana. II. Universidade Estadual de
 Ponta Grossa. Química. III.T.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

JULIANE RUTCKEVISKI CIÓRCERO

**“ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO MODIFICADOS COM ÓXIDOS DE ESTANHO E
NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS”**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção
do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação
em Química (Associação UEL/UEPG/UNICENTRO)
da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela
seguinte banca examinadora.


Prof.^a Dr.^a Christiana Andrade Pessoa (Orientadora)

UEPG/PR


Prof.^a Dr.^a Eryza Guimarães de Castro

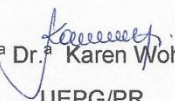
UNICENTRO/PR


Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini

UFPR/PR


Prof. Dr. Éder Carlos Ferrelira de Souza

UEPG/PR


Prof.^a Dr.^a Karen Wohnrath

UEPG/PR

Ponta Grossa, 14 de junho de 2019.

Dedico este trabalho a minha mãe Eliana Rutckeviski a quem devo toda a minha formação pessoal e profissional, a meu pai Carlos Ciórcero Júnior (in memória), que sempre foi um exemplo de coragem e determinação, a minha filha Maria Julia que chegou ao meio desta caminhada e hoje é a luz da minha vida. Quero dizer a vocês que essa conquista não é só minha, mas nossa.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, primeiramente a Deus, por permitir esta conquista e me dar força e coragem durante toda esta longa caminhada e a permitir esta conquista;

Agradeço a professora Dr.^a Christiana Andrade Pessoa não só pelo incentivo, confiança, orientação, paciência e sabedoria mas também pela amizade minha eterna gratidão e admiração;

Aos meus pais Eliana Rutkeviski e Carlos Ciórcero Junior (in memória) pela vida, e por sempre acreditarem em mim, me incentivando a continuar estudando mesmo nos piores momentos, me ajudando a enfrentar com sabedoria os obstáculos do caminho, o meu eterno amor;

À minha filha Maria Julia e ao meu esposo Felipe Cesar pelos momentos de ausência;

A minha amada família, irmãs: Roberta e Liana, Tia Renata, Ida, Tio Carlos, Aroldo, sobrinha Amanda, meus primos Marco, Gabriele, Fernanda, Jorel, Lara e em especial a minha amada Vó Ely que foi meu consolo quando perdia meu chão, minha confidente e amiga meu eterno amor. Foi em vocês que muitas vezes encontrei todo apoio e consolo que precisei durante esses anos;

Aos professores Dr.^a. Karen Wohnrath, Dr. Jarem Raul Garcia, Dr. Sergio Toshio Fujiwara, pelo apoio, colaboração e ao pronto atendimento, e aos membros da banca (Dr. Eder Carlos Ferrera de Souza, Dr.^a. Karen Wohnrath e Dr.^a. Eryza Guimãres de Castro, Dr. Marcio Fernando Bergamini), por aceitarem o convite e pela valiosa contribuição para aprimorar este trabalho;

Aos amigos de laboratório, Rafaela, Evelise, Flavia, em especial a Ariane, e a todos os demais integrantes do grupo GDEM, pela ajuda e conversas descontraídas fazendo assim os meus dias mais alegres;

À CAPES pela bolsa concedida;

Ao Complexo de laboratórios Multiusuários da UEPG (C-Labmu) e ao Laboratório Nacional da Luz Síncrotron - LNLS pela realização das análises;

À todas as pessoas que, direta ou indiretamente, tiveram sua parcela de participação durante a execução e conclusão deste trabalho.

Aprenda a começar e a recomeçar. Não deixe se arrastar pela indiferença: se caiu, levante-se e recomece. Se errou, erga-se e recomece. Se não consegue dominar-se, firme sua vontade e recomece. Talvez chegue ao fim da luta cheio de cicatrizes, mas estas se transformarão em luzes, diante do PAI.

Vicente Marques

RESUMO

Neste trabalho foram preparados eletrodos de carbono cerâmico modificados com SnO_2 (ECC/ SiO_2 - SnO_2); Nb_2O_5 (ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5) bem como óxido mistos de SnO_2 e Nb_2O_5 (ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5), utilizando como precursores inorgânicos o dibutildiacetato de estanho e cloreto de nióbio, respectivamente. O estudo das variáveis em processo de síntese são de fundamental importância para o desenvolvimento de dispositivos voltamétricos. Desta forma, a síntese do ECC/ SiO_2 - SnO_2 foi otimizada via planejamento fatorial 2^3 , onde estudou-se os seguintes fatores: quantidade de catalisador (HCl), proporção entre grafite:precursor orgânico e quantidade de precursor inorgânico (dibutildiacetato de estanho). O tratamento estatístico dos dados mostrou que apenas a interação de segunda ordem efeito da quantidade de catalisador $\times$ precursor inorgânico foi significativo com um nível de confiança de 95%, para a resposta eletroquímica do sistema. Os demais sistemas: ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 e ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 , foram sintetizados baseados nos valores otimizados para o ECC/ SiO_2 - SnO_2 . Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), difração de raiosX (DRX), Espectroscopia RAMAN, espectroscopia fotoeletrônica de raiosX (XPS) e técnicas voltamétricas (voltametrias cíclicas e de pulso diferencial). A partir das análises de XPS confirmou-se a formação das ligações Si-O-Sn e Si-O-Nb, a partir dos deslocamentos nos valores de energia de ligação Sn 3d $_{3/2}$ e Nb 3d, devido à interação de Sn ou Nb com os grupos silanóis da sílica. Estes resultados foram corroborados com as medidas de FTIR, as quais evidenciaram a presença de bandas pouco intensas na região de 615 cm^{-1} -620 cm^{-1} , referente ao estiramento Si-O do grupo SiOH, as quais apresentaram-se deslocadas para menores números de onda devido a formação da ligação Si-O-Sn ou Si-O-Nb. Os espectros Raman mostraram que a razão entre a intensidade das bandas do carbono D e G (I_D/I_G) aumentou a medida que os dopantes foram adicionados na estrutura do eletrodo. Os valores obtidos foram: ECC/ SiO_2 = 0,0452; ECC/ SiO_2 - SnO_2 = 0,066; ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 = 0,1224 e ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 = 0,3962, indicando que a inclusão destes óxidos aumenta o grau de desordem do sistema, sendo assim maior o número de defeitos. Através de análises MEV-FEG dos eletrodos obtidos, observou-se que a incorporação dos óxidos de nióbio e de estanho ocorreu de forma homogênea e dispersa sobre a matriz de sílica. A incorporação desses óxidos proporcionou um incremento da resposta do eletrodo para detecção de levofloxacina (LEVO) com I_{pa} = 147,0 μA para o ECC/ SiO_2 e I_{pa} = 228,8 μA para ECC/ SiO_2 - SnO_2 , após otimização. Para os demais sistemas, obteve-se um I_{pa} = 196,0 μA para o ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 e I_{pa} = 214,0 μA para ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 , indicando que estes óxidos mistos quando incorporados na rede de sílica proporcionam um incremento de corrente facilitando o processo de transferência de elétrons. Estes compósitos de carbono cerâmico foram utilizados para detecção de LEVO e em todos os sistemas observou-se aumento linear da corrente de pico com o aumento da concentração de LEVO na faixa de $6,21 \times 10^{-5}$ a $6,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para o sistema ECC/ SiO_2 - SnO_2 obteve-se limites de detecção e quantificação iguais a $LD = 1,13 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 3,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 , $LD = 3,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 1,16 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e para o ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 $LD = 5,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 1,68 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Palavras chaves: Óxido de estanho, óxido de nióbio, Sol-gel, eletrodo de carbono cerâmico, levofloxacina, planejamento fatorial.

ABSTRACT

In this work, ceramic carbon electrodes modified with SnO_2 (ECC/ SiO_2 - SnO_2), Nb_2O_5 (ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5) as well as with mixed oxides of SnO_2 and Nb_2O_5 (ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5), were prepared using as inorganic precursors tin dibutyldiacetate and niobium chloride, respectively. The study of the variables in the synthesis process are of fundamental importance for the development of voltammetric devices. In this way, the synthesis of the ECC/ SiO_2 - SnO_2 was optimized through a factorial design 2^3 , where the following factors were studied: amount of catalyst (HCl), proportion between graphite: organic precursor and amount of inorganic precursor (tin dibutyldiacetate). The statistical treatment of the data showed that only the interaction of second order effect, amount of catalyst x inorganic precursor, was significant with a confidence level of 95%, for the electrochemical response of ECC/ SiO_2 - SnO_2 . For the other systems, ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 and ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 , their syntheses were based on the values optimized for ECC/ SiO_2 - SnO_2 . The materials obtained were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X ray diffraction (XRD), RAMAN spectroscopy, X ray photoelectron spectroscopy (XPS) and voltammetric techniques (cyclic and differential pulse voltammetry). From the XPS analysis, the formation of Si-O-Sn and Si-O-Nb bonds was confirmed from the displacements in the Sn energy 3d_{3/2} and Nb 3d, due to the interaction of Sn or Nb with the silanol groups. These results corroborated with the FTIR measurements, which showed the presence of low intensity bands in the region of 615 cm^{-1} - 620 cm^{-1} , related to the Si-O stretch of the Si-OH group, which were shifted to low wavenumbers due to formation of the Si-O-Sn bond or Si-O-Nb bond. Raman spectra showed that the ratio of the intensity of the D and G bands related to the graphite (I_D/I_G) increased as the dopants were added in the electrode structure. The values obtained were: ECC/ SiO_2 = 0.0452; ECC/ SiO_2 - SnO_2 = 0.066; ECC / SiO_2 - Nb_2O_5 = 0,1224 and ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 = 0.3962, indicating that the inclusion of these oxides increases the degree of system disorder, therefore increasing the number of defects. From MEV/FEG analysis, it was observed that the niobium and tin oxides were homogeneously dispersed in the silica matrix. The incorporation of the metal oxides provided an increase of the electrode response to levofloxacin (LEVO) with I_{pa} = 147.0 μA for ECC/ SiO_2 and I_{pa} = 228.8 μA for ECC/ SiO_2 - SnO_2 , after optimization. For the others electrodes, the current values were I_{pa} = 196.0 μA for ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 and I_{pa} = 214.0 μA for ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 , indicating that these mixed oxides when incorporated in the silica network provide an increase of current facilitating the electron transfer process. These ceramic carbon composites were used for detection of LEVO and in all systems a linear increase of the peak current was observed with the increase of LEVO concentration in the range of 6.21×10^{-5} to 6.97×10^{-4} mol L^{-1} . For the ECC/ SiO_2 - SnO_2 , the detection (LD) and quantification limits (LQ) were equal to LD = 1.13×10^{-5} mol L^{-1} and LQ = 3.80×10^{-5} mol L^{-1} , for ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 , LD = 3.48×10^{-5} mol L^{-1} and LQ = 1.16×10^{-4} mol L^{-1} , and for ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 , LD = 5.05×10^{-4} mol L^{-1} and LQ = 1.68×10^{-3} mol L^{-1} .

Keywords: Tin oxide, niobium oxide, sol-gel, ceramic carbon electrode, levofloxacin, factorial design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Mecanismo para as reações de catálise ácida	25
Figura 2	Mecanismo para as reações de catálise básica.....	26
Figura 3	Representação e microscopia eletrônica de varredura de híbridos a base de sílica, 60.000 vezes: a) sintetizado em meio ácido b) sintetizado em meio básico.....	27
Figura 4	Estrutura cristalina do SnO_2	33
Figura 5	Estrutura $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$. (losangos) NbO_6 na forma octaédrica (•) Nb em sítios tetraédricos, (b) $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ no plano $[001]$; (O) oxigênio, (°,•) Nb no sítio tetraédrico.....	35
Figura 6	Representação da levofloxacina	37
Figura 7	(a) Voltamogramas cíclicos dos sistemas ECCM e ECC/ SiO_2 na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmol, $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ (b) ECCT na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmol $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$	49
Figura 8	(a) Voltamogramas cíclicos obtidos para ECC/ SiO_2 , com a velocidade de varredura variando entre 10 a 100 mVs^{-1} , (b) Gráfico de I_{pa} vs ν (c) I_{pa} vs $\nu^{1/2}$ (d) $\log I_{pa}$ vs $\log \nu$	51
Figura 9	(a) Estudo da repetibilidade para o sistema ECC/ SiO_2 (b) Estabilidade em função da variação de I_{pa} e I_{pc} em função do número de ciclos voltamétricos para o sistema ECC/ SiO_2 na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$	52
Figura 10	(a) Voltamogramas cíclicos do sistema ECC/ SiO_2 - $\text{SnO}_{2(25)}$ em comparação com o sistema ECC/ SiO_2 - $\text{SnO}_{2(60)}$ na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmol, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$	54
Figura 11	Diagramas de Nyquist obtidos para o sistema ECC/ SiO_2 - SnO_2 (M) comparativo ao sistema ECC/ SiO_2 - SnO_2 (T) na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmol L^{-1}	56

Figura 12	Interpretação geométrica do efeito catalisador x precursor inorgânico obtido via planejamento fatorial 2^3 (a condição otimizada é representada em destaque neste gráfico).....	60
Figura 13	(a) Voltamogramas cíclicos dos sistemas ECC/SiO ₂ -SnO ₂ e ECC/SiO ₂ -SnO ₂₍₂₅₎ realizados na presença de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 5,0 mmol, $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ (b) Voltamogramas cíclicos obtidos para ECC/SiO ₂ -SnO ₂ em diferentes velocidades de varredura na faixa de 10 a 100 mVs ⁻¹ (c) Gráfico de corrente I _{pa} versus $\nu^{1/2}$	62
Figura 14	(a) Estudo da repetibilidade do eletrodo do ECC/SiO ₂ -SnO ₂ na presença de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 5,0 mmol, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$; (b) I _{pa} e I _{pc} em função do número de ciclos voltamétricos	63
Figura 15	Espectros na região do infravermelho para os sistemas ECCM, ECC/SiO ₂ e ECC/SiO ₂ -SnO ₂	64
Figura 16	Espectros Raman dos sistemas (a) ECC/SiO ₂ e (b) ECC/SiO ₂ -SnO ₂	65
Figura 17	Difratogramas de raios X para os materiais (a) ECC/SiO ₂ -SnO ₂ (b) ECC/SiO ₂ e (c) SnO ₂	68
Figura 18	(a) Espectro de XPS do ECC/SiO ₂ , regiões (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Si 2p	69
Figura 19	(a) Espectro de XPS do ECC/SiO ₂ -SnO ₂ , regiões (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Si 2p; (d) Sn3d	70
Figura 20	Imagens de MEV/FEG representativas dos sistemas: (a) ECCM (b) ECCT (c) ECC/SiO ₂ . Magnificação 2 KX	72
Figura 21	Imagens de MEV/FEG do compósito ECC/SiO ₂ e mapeamento do C, Si e Sn, obtidos utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (2 Kx)	73
Figura 22	Imagem de MEV/FEG do compósito ECC/SiO ₂ -SnO ₂ e mapeamento do C, Si e Sn, obtidos utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	74

Figura 23	Voltamogramas do pulso diferencial obtidos na presença de $1,23 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de LEVO utilizando-se o ECC/SiO ₂ e ECC/SiO ₂ -SnO ₂ . Condições: solução tampão BR pH = 5,0, $a_{\text{pulso}} = 140$ mV, $v = 40$ mVs ⁻¹	76
Figura 24	(a) Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo ECC/SiO ₂ -SnO ₂ na presença de $2 \cdot 10^{-3}$ mol L ⁻¹ de levofloxacino em tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ na faixa de pH de 2,0 a 10,0 e (b) Relação entre potencial e pH e reação do processo de oxidação da LEVO	78
Figura 25	(a) Voltamogramas de DPV para o eletrodo do ECC/SiO ₂ -SnO ₂ na presença de 2×10^{-3} mol L ⁻¹ de levofloxacino em tampão BR (pH = 5,0) com variação de $v = 10$ mVs ⁻¹ a 100 mVs ⁻¹ mantendo-se $a_{\text{pulso}} = 100$ mV (b) Correlação obtida entre I_{pa} e v (c) variação da $a_{\text{pulso}} = 50$ mV - 150 mV mantendo-se $v_{\text{padrão}} = 50$ mVs ⁻¹ (d) Correlação obtida entre I_{pa} e a_{pulso}	80
Figura 26	(a) Voltamogramas de pulso diferencial para ECC/SiO ₂ -SnO ₂ em diferentes concentrações de levofloxacino em tampão BR (pH=5,0) com $v = 40$ mVs ⁻¹ e $a_{\text{pulso}} = 140$ mV. (b) Curva analítica.....	81
Figura 27	Voltamogramas de pulso diferencial para ECC/SiO ₂ e ECC/SiO ₂ -SnO ₂ , na presença de diferentes concentrações de LEVO, em solução tampão BR(pH=5,0) com $v = 40$ mVs ⁻¹ e $a_{\text{pulso}} = 140$ mV	83
Figura 28	Voltamogramas cíclicos obtidos para ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ e ECC/SiO ₂ , realizados na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmol, $v = 50$ mVs ⁻¹	85
Figura 29	(a) Voltamogramas cíclicos para o sistema ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ realizados na presença de 5,0 mmol $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, com a velocidade de varredura variando entre 10 a 100 mVs ⁻¹ , (b) Gráfico de I_{pa} vs v (c) I_{pa} vs $v^{1/2}$ (d) $\log I_{pa}$ vs $\log v$	86
Figura 30	(a) Estudo da estabilidade para o sistema ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ (b)	

	variação de I_{pa} e I_{pc} em função do número de ciclos voltamétricos na presença de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmola $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	87
Figura 31	(a) Voltamogramas cíclicos dos sistemas ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ ; ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ ; ECC/SiO ₂ -SnO ₂ e ECC/SiO ₂ realizados na presença de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmol, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	88
Figura 32	Representação do processo de mobilidade de elétrons envolvido na substituição parcial do nióbio na rede	90
Figura 33	Espectros de impedância eletroquímica K ₄ Fe(CN) ₆ /K ₃ Fe(CN) ₆ / $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmola $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	91
Figura 34	(a) Voltamogramas cíclicos obtidos para ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ em diferentes velocidades de varredura (b) Gráfico de corrente I_{pa} versus v (c) Gráfico de I_{pa} versus $v^{1/2}$ (d) Gráfico log I_{pa} versus o log $v^{1/2}$	94
Figura 35	(a) Voltamogramas cíclicos para o ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ e (b) Estabilidade de I_{pa} e I_{pc} em função do número de ciclos voltamétricos, na presença de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmola $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	95
Figura 36	Espectros na região do infravermelho para os sistemas (a) ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ , ECC/SiO ₂ -SnO ₂ , ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ e (b) Comparação dos materiais ECC/SiO ₂ e ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅	97
Figura 37	Espectros Raman dos sistemas ECC/SiO ₂ , ECC/SiO ₂ -SnO ₂ , ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ e ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ , excitado a laser 532 nm	99
Figura 38	Espectros de XPS do ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ , regiões (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Si 2p (d) Nb 3d	101
Figura 39	Espectros de XPS do ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ das regiões (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Si 2p; e (d) Nb 3d (e) Sn 3d	102

Figura 40	Difratogramas de Raios X para os sistemas: ECC/SiO ₂ , ECC/SiO ₂ -SnO ₂ , ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ e ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅	104
Figura 41	Difratogramas de raios X para os sistemas: SiO ₂ , SiO ₂ -SnO ₂ , SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ e SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅	105
Figura 42	Imagens de MEV dos compósitos ECC/SiO ₂ (a) ECC/SiO ₂ -SnO ₂ (b) ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ (c) ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ (d) Aumento de 500X	107
Figura 43	Imagens de MEV/FEG do compósito do ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ e mapeamento do C; Si; O e Nb, obtidos utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (2KX)	108
Figura 44	Imagens de MEV/EG do compósito do ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ e mapeamento EDS do C; Si; Nb; O e Sn (2KX)	109
Figura 45	Voltamogramas do pulso diferencial para os ECC/SiO ₂ -SnO ₂ , ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ e ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ na presença de [LEVO]= 1,23x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em solução tampão BR) pH = 5,0, amplitude de pulso = 140 mV, ν = 40 mVs ⁻¹)	111
Figura 46	(a) Voltamogramas de pulso diferencial para o sistema ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ em diferentes concentrações de levofloxacino (b) Curva analítica para ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ (c) Voltamogramas de pulso diferencial para o sistema ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ ; (d) Curva analítica para o ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ . Condições: tampão BR(pH=5,0) com ν = 40 mVs ⁻¹ e a_{pulso} = 140 mV	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Reagentes utilizados para as sínteses dos materiais compósitos	40
Tabela 2	Fatores e níveis estudados na otimização da síntese do ECC/SiO ₂ -SnO ₂	44
Tabela 3	Parâmetros eletroquímicos obtidos para os eletrodos compósitos ECC/SiO ₂ - SnO ₂ (M) e ECC/SiO ₂ - SnO ₂ (T).....	55
Tabela 4	Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial 2 ³	57
Tabela 5	Proporções de grafite/precursor referentes aos níveis utilizados nos ensaios para a otimização da síntese	57
Tabela 6	Fatores, níveis e respostas eletroquímicas para o planejamento fatorial completo 2 ³ utilizado para a otimização da síntese ECC/SiO ₂ -SnO ₂	58
Tabela 7	Efeitos de interação para planejamento fatorial 2 ³	59
Tabela 8	Parâmetros voltamétricos dos eletrodos cerâmicos de carbono modificados e não modificados	61
Tabela 9	Resultados obtidos por Espectroscopia Raman dos sistemas ECC/SiO ₂ e ECC/SiO ₂ -SnO ₂	67
Tabela 10	Valores de energia de ligação (eV) obtidos para os sistemas SnO ₂ , SiO ₂ /SnO ₂ , ECC/SiO ₂ e ECC/SiO ₂ -SnO ₂	71
Tabela 11	Parâmetros, faixas estudadas e valores otimizados para determinação de levofloxacino	80
Tabela 12	Exemplos de diferentes técnicas analíticas reportadas na literatura para detecção da LEVO	82
Tabela 13	Parâmetros voltamétricos obtidos para os eletrodos compósitos obtidos	88
Tabela 14	Valores de R _{ct} obtidos para os diferentes eletrodos de carbono	

	cerâmico	92
Tabela 15	Valores de <i>Band Gap</i> para os eletrodos de carbono cerâmico modificados com óxidos metálicos	93
Tabela 16	Atribuições das bandas principais dos espectros vibracionais dos diferentes materiais de carbono cerâmico	96
Tabela 17	Valores de energia de ligação (eV) obtidas a partir dos espectros de XPS para os ECC/SiO ₂ , ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ECC – Eletrodo de carbono cerâmico

ECCM – Eletrodo de carbono cerâmico utilizando o precursor MTMOS

ECCT – Eletrodo de carbono cerâmico utilizando o precursor TEOS

TEOS -Tetraetilortosilicato

MTMOS – Trimetoximetilsilano

MEV- FEG - Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raiosX

FTIR – Espectroscopia da região do infravermelho com transformada de Fourier

EPC – Eletrodos de pasta de carbono

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

HPLC – Cromatografia Líquida de alta eficiência

ECC/SiO₂ – Eletrodo de carbono cerâmico

ECC/SiO₂-SnO₂ – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com óxido de estanho

ECC/SiO₂-Nb₂O₅ – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com óxido de nióbio

ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ - Eletrodo de carbono cerâmico modificado com óxido misto de estanho e nióbio

RAMAN – Espectroscopia Raman de espalhamento

DRX – Difração de raiosX

VC – Voltametria cíclica

VPD – Voltametria de pulso diferencial

I_{pa} – Corrente de pico anódica

I_{pc} – Corrente de pico catódica

v - Velocidade de varredura

ΔE_p – Separação entre potenciais de pico

E_{pa} – Potencial de pico anódico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

LEVO - Levofloxacino hemiidratado

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

ECC/SiO₂-SnO₂(25) – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com óxido de estanho, síntese realizada a 25°C.

ECC/SiO₂-SnO₂(60) – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com óxido de estanho, síntese realizada a 60°C.

ECC/SiO₂-SnO₂(M) -Eletrodo de carbono cerâmico modificado com óxido de estanho, síntese realizada utilizando o precursor inorgânico MTMOS

ECC/SiO₂-SnO₂(T) -Eletrodo de carbono cerâmico modificado com óxido de estanho, síntese realizada utilizando o precursorânico TEOS.

R_{ct}- Resistência à transferência de carga

SD – Estimativa do desvio

ICDD -*International Center for Diffraction Data*

a_{pulso} - Amplitude do pulso de potencial

IUPAC -União Internacional de Química Pura e Aplicada

UV-VIS – Ultravioleta-Visível

Ag/CeO₂-Au/GCE- Carbono vítreo modificado com nano AgNps e nano fibras compósitas-Ce-Au;

MIP/G-AuNPs – polipirrol molecularmente impresso com AuN_{ps} e grafeno;

MWNT-PAR - Eletrodo modificado com filme polimérico de alizarina e nano tubos de carbono.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1	MÉTODO SOL-GEL	23
2.2	ELETRODOS COMPÓSITOS DE CARBONO CERÂMICO (ECC)	28
2.3	SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL	30
2.4	ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO MODIFICADOS COM ÓXIDOS METALÍCOS	31
2.4.1	Óxido De Estanho SnO₂	33
2.4.2	Óxido De Nióbio (Nb₂O₅)	34
2.4.3	Eletrodos De Carbono Cerâmico Modificados Com Óxidos De Nióbio e Estanho.....	35
2.5	LEVOFLOXACINA	37
3	OBJETIVOS	39
3.1	OBJETIVO GERAL	39
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	40
4.1	REAGENTES	40
4.2	OBTENÇÃO DO COMPÓSITO ECC/SiO₂	40
4.2.1	Síntese Dos Eletrodos De Carbono Cerâmico (ECC/SiO₂), Pelo Método Convencional.....	41
4.2.2	4.2.2 Nova Rota De Síntese Do ECC/SiO₂ a Partir De Modificações Do Método Convencional.....	41

4.3	OBTENÇÃO DO COMPÓSITO ECC/SiO₂-SnO₂	42
4.3.1	Efeito Da Temperatura Na Síntese Do Compósito ECC/SiO₂-SnO₂.....	42
4.3.2	Síntese Do Compósito ECC/SiO₂-SnO₂ Utilizando-se Diferentes Precursores Do Óxido.....	42
4.3.3	Otimização Da Síntese Do Compósito ECC/SiO₂-SnO₂ Por Planejamento Fatorial.....	43
4.4	SÍNTESE DO COMPÓSITO ECC/SiO₂-Nb₂O₅	44
4.5	SÍNTESE DO COMPÓSITO ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅	44
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	45
4.6.1	Caracterização Morfológica Por MEV/FEG.....	45
4.6.2	Espectroscopia Na região Do Infravermelho (FTIR).....	45
4.6.3	Espectroscopia RAMAN	45
4.6.4	Energia De <i>Band gap</i>.....	45
4.6.5	Difratometria De Raios X (DRX)	46
4.6.6	Espectroscopia De Fotoelétrons De Raios X (XPS).....	46
4.6.7	Estudos Voltamétricos	46
4.6.8	Espectroscopia De Impedância Eletroquímica.....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS COMPÓSITOS ECC/SiO₂	48
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS COMPÓSITOS ECC/SiO₂-SnO₂	52
5.3	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE ECC/SiO₂-SnO₂ POR PLANEJAMENTO FATORIAL	56
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO ECC/SiO₂-	

	SnO ₂	63
5.4.1	Espectroscopia FTIR	63
5.4.2	Espectroscopia Raman	65
5.4.3	Difração De Raios X (DRX)	67
5.4.4	Espectroscopia De Fotoelétrons De RaiosX (XPS).....	68
5.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) e Espectroscopia De Energia Dispersiva (EDS).....	72
5.4.6	Aplicação De ECC/SiO ₂ -SnO ₂ Otimizado Para Determinação Voltamétrica De Levofloxacino.....	75
5.4.6.1	Otimização dos parâmetros de VPD (Voltametria de pulso diferencial) para determinação de levofloxacino	79
5.5	Síntese e caracterização eletroquímica dos materiais compósitos ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ e ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅	83
5.6	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ e ECC/SiO ₂ - SnO ₂ -Nb ₂ O ₅	95
5.6.1	Espectroscopia FTIR	95
5.6.2	Espectroscopia RAMAN	98
5.6.3	Espectroscopia Fotoeletrônica De Raios X (XPS).....	100
5.6.4	Difração De Raios X (DRX).....	104
5.6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva espectroscopia	105
5.6.6	Aplicação De ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ e ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅ Na Determinação Voltamétrica De Levofloxacino	110
6	CONCLUSÃO	113
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	115

REFERÊNCIAS.....	116
-------------------------	------------

1 INTRODUÇÃO

Os eletrodos de carbono cerâmico (ECC) foram apresentados pela primeira vez por Lev e colaboradores em 1994, baseados na metodologia sol-gel, introduzindo assim uma nova classe de eletrodos. Estes eletrodos consistem basicamente em uma matriz cerâmica de sílica ou sílica modificada oriunda do processo sol-gel e misturados a um material carbonáceo (1). Estes tem atraído grande interesse no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, pois são materiais porosos que possibilitam um aumento na superfície ativa, na sensibilidade e cinética das reações eletroquímicas, além de sua facilidade de fabricação e versatilidade do processo de síntese podendo ser confeccionados em diferentes dimensões, além de apresentarem superfície renovável através do polimento. Essas características podem ser alteradas modificando-se as variáveis utilizadas durante o processo de síntese, como tipo de catalisador, precursor e solvente, quantidade, temperatura, tipo de material de carbono entre outras (2-4).

A obtenção destes eletrodos consiste em reações de polimerização inorgânica, a baixas temperaturas, envolvendo um precursor de silano tais como TEOS (Tetraetilortosilicato) e MTMOS (Trimetoximetilsilano), um solvente (etanol ou metanol) e um catalisador, podendo este ser ácido ou básico. Após as reações de hidrólise e condensação, é então introduzido o material carbonáceo (tais como grafite, nanotubos de carbono, carbono vítreo, grafeno) possibilitando a obtenção de materiais com alta pureza e grande homogeneidade. É possível aumentar a gama de aplicações dos ECC, a partir da modificação dos mesmos, através da adição de enzimas (5,6), complexos inorgânicos (2,7) e orgânicos (8,9), óxidos metálicos (10,11), os quais podem agir como eletrocatalisadores facilitando o processo de transferência de elétrons. Tal modificação pode ser realizada a partir da adição de uma solução de um modificador (12), ou pela eletrodeposição de nanopartículas (ouro, platina) na superfície dos mesmos (6,13,14). Geralmente, as modificações na superfície dos ECC permitem obter sensores com alta sensibilidade. No entanto, estes apresentam a desvantagem da baixa estabilidade das espécies eletroativas as quais tendem a lixiviar para eletrólito suporte durante as medidas eletroquímicas ou ainda; se a sua superfície for danificada, a preparação da nova camada modificadora é necessária, pois resultados não reprodutíveis podem ser obtidos. Tal problema pode ser solucionado a partir da modificação do *bulk* do ECC, permitindo a

renovação da superfície a partir de um simples procedimento de polimento.

A inserção de óxidos mistos através do processo sol-gel em ECC tornou-se um processo efetivo, pois proporciona a formação de materiais puros e homogêneos, sem a segregação de fases. Esse recurso é importante porque a distribuição homogênea dos óxidos pode fornecer ao material propriedades interessantes. Por exemplo, a resistividade devido à presença de sílica (característica indesejada) pode ser minimizada com a inserção de óxidos metálicos (11,15,16). Adicionalmente, a presença de sítios ácidos possibilita a imobilização de diferentes mediadores de elétrons, os quais permanecem estáveis sobre a superfície dos ECC, além de aumentar a seletividade e sensibilidade de tais dispositivos. Dentre os óxidos incorporados na estrutura dos ECC, o óxido de estanho (SnO_2) é um dos mais utilizados. O óxido misto formado com $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ apresenta características importantes, como alta estabilidade térmica e química, presença de sítios ácidos, alta porosidade e diminuição da resistência interna da matriz (17,18).

É conhecido da literatura que a adição de Nb_2O_5 em cerâmicas a base de SnO_2 proporciona um aumento da condutividade elétrica das mesmas. Tal aumento na condutividade é atribuído ao fato do íon pentavalente atuar como um doador de elétrons no retículo do SnO_2 (19,20).

Neste contexto, o presente projeto tem como objetivo realizar uma modificação do método tradicional de Lev *et al*, (1) de obtenção de ECC de modo a proporcionar a incorporação de outras espécies químicas, na estrutura da rede da sílica. Neste sentido, tem-se como propósito modificar os eletrodos de carbono cerâmico com óxidos metálicos, especificamente SnO_2 e Nb_2O_5 , a partir da formação de ligações Si-O-M (sendo M= Nb ou Sn), de forma a alterar a reatividade e condutividade dos ECC e melhorar o desempenho destes dispositivos para aplicações eletroquímicas.

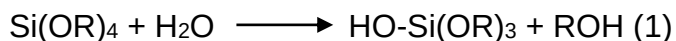
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MÉTODO SOL-GEL

Na metade do século XIX, teve-se início o interesse na preparação de materiais inorgânicos obtidos via sol-gel. A primeira síntese foi descrita por Ebelmen (1844), em que foi observada a formação de um vidro transparente após exposição do tetraetilortossilicato (TEOS) em etanol e condições ácidas. A partir da década de 80, após Segunda Guerra Mundial, é que o processo adquiriu importância tecnológica e científica (21).

O termo sol-gel é utilizado para descrever a preparação de materiais por um processo que envolve uma suspensão coloidal (sol). Esta suspensão de partículas com a perda do solvente e aumento do tamanho destas sofre gelatinização. Neste processo, as partículas se interconectam formando redes e constituindo um gel. Na sequência o pó na forma de xerogel é obtido com a remoção total do líquido. Este método se tornou atrativo devido a possibilidade de realizar as reações em temperaturas brandas o que permite a obtenção de materiais onde se pode obter a rigidez dos materiais inorgânicos combinada à reatividade dos materiais orgânicos (11,22). Além disso, apresenta grande versatilidade, possibilitando a preparação de materiais com diferentes dimensões e configurações geométricas, além de elevada pureza e facilidade de preparação (11, 23, 24).

A cinética das reações do processo sol-gel pode ser descrita através de inúmeros mecanismos. De maneira geral, levando-se em consideração apenas a concentração dos grupos funcionais, sem considerar como estão ligados ao átomo de silício, esta pode ser descrita em três etapas. Sendo a primeira a etapa de hidrólise, onde o radical hidroxila da água se liga diretamente ao metal (25), considerando-se a utilização de um alcóxido metálico como precursor molecular. Nesta primeira etapa ocorre a hidrólise dos grupos alcóxidos, por um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício (SN2) (23). De acordo com a quantidade de água e catalisador presente, a hidrólise pode ser completa, ou cessar enquanto o metal é apenas parcialmente hidrolisado. Na reação mostrada na equação 1, apenas um radical do alcóxido metálico de silício foi hidrolisado (23,25).

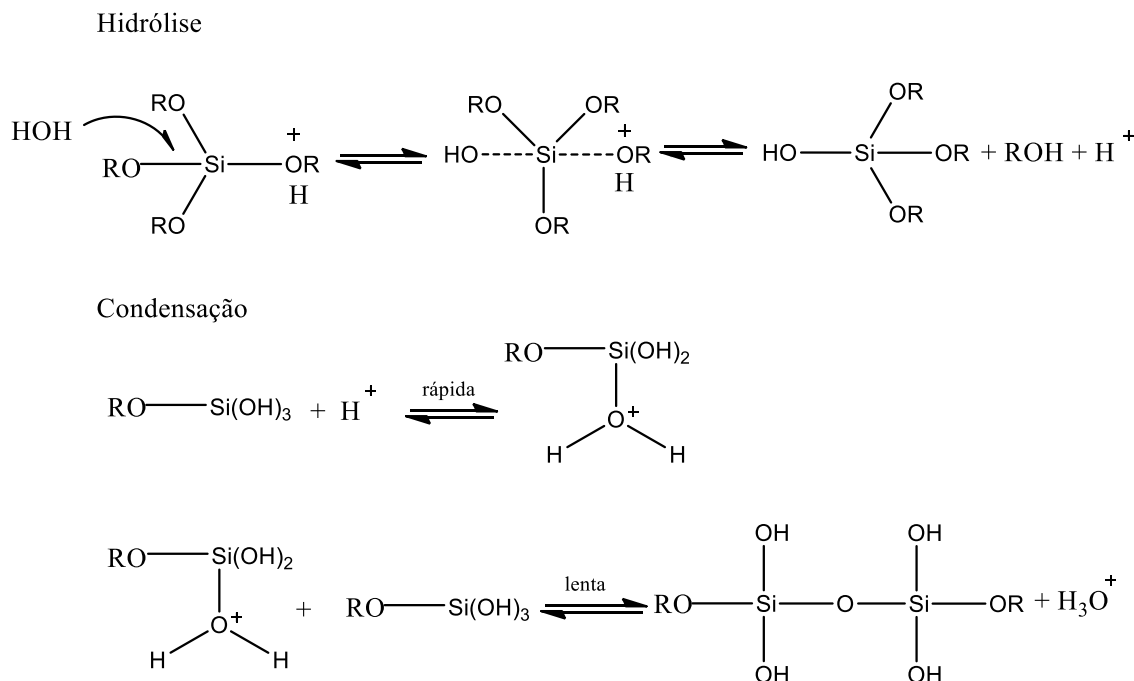


O R representa um próton ou outro ligante (R = alquil; ROH = álcool (metanol, etanol dentre outros)). As outras duas reações de condensação iniciam com o aparecimento de moléculas parcialmente hidrolisadas, e então simultaneamente ocorre a condensação e polimerização formando a ligação M-O-M (onde M= Si) via desidratação ou dealcolização (26).

O processo geral de gelificação é lento devido à baixa polaridade da ligação Si-O em alcóxidos de silício, portanto, a presença de um catalisador é essencial. Esta é uma vantagem fundamental porque, na prática, as taxas de hidrólise e condensação são muito sensíveis ao meio. Logo, é possível se ter um controle dessas reações dependendo da natureza e concentração do catalisador utilizado. Os mecanismos envolvidos na transição sol-gel são bastante complexos devido a ocorrência de sucessivas e/ou simultâneas reações de hidrólise e condensação para a geração da estrutura do material (25).

Sob condições ácidas ocorre a protonação do grupo alcóxido, junto ao ataque nucleofílico da água, formando uma espécie intermediária penta-coordenado. A carga positiva do alcóxido, gerada pela protonação deste, correspondente a forma mais reduzida, torna o álcool um melhor grupo de saída formando ligações do tipo siloxano (Si-O-Si). Na catálise ácida ocorre a formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas (4). Na Figura 1, são mostradas as etapas de hidrólise e condensação na catálise ácida.

Figura 1 - Mecanismo do processo sol-gel para as reações de catálise ácida.

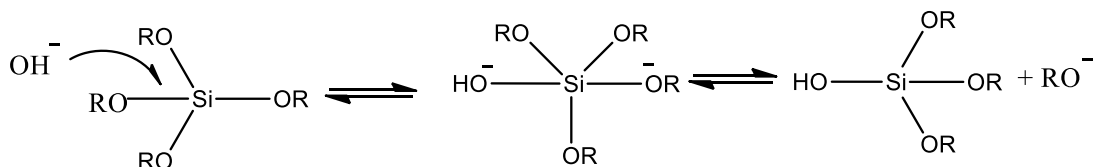


Fonte: Nassar *et al.*, 2002 (27).

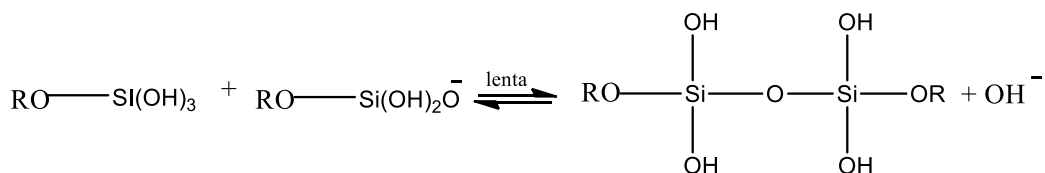
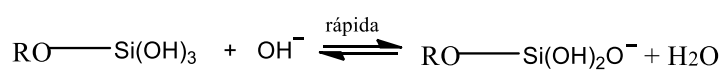
Sob condições básicas, o mecanismo envolve o ataque nucleofílico sob o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formar um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, e saída de um ânion alcóxido produzindo espécies $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. Devido ao ataque por íons hidróxido, a hidrólise ocorre de forma mais rápida em meio alcalino do que em meio ácido (25). Como a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, leva-se a formação de géis particulados que, após a secagem, produzem materiais altamente porosos (Figura 2).

Figura 2 - Mecanismo do processo sol-gel para as reações de catálise básica.

Hidrólise



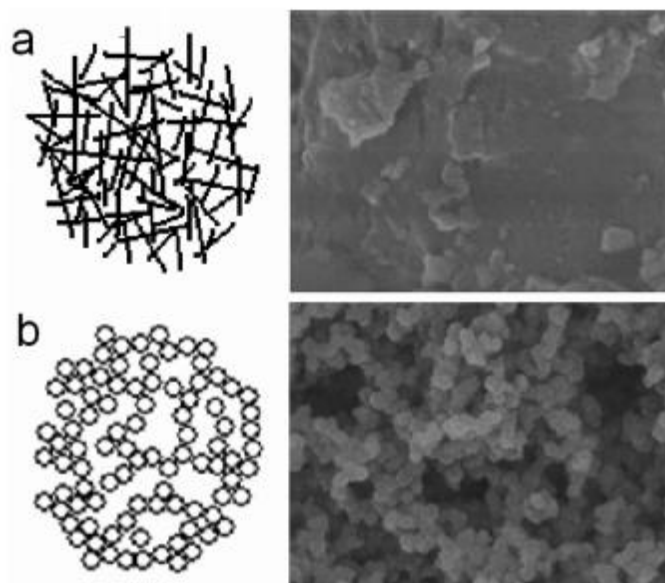
Condensação



Fonte: Nassar *et al.*, 2002 (27).

Em meio ácido, o ataque do nucleófilo ocorre ao oxigênio do alcóxido que é mais abundante nas extremidades dos oligômeros, como o Si-OH ou Si-OR, resultando em géis poliméricos, que após a secagem originam materiais que possuem baixo volume de poros. No entanto em meio básico, ocorre o ataque do OH^- ao silício mais reticulado formando partículas primárias esféricas, resultando em um material que após a secagem possui um alto volume de poros, conforme ilustrado na Figura 3, (27,28).

Figura 3 - Representação e microscopia eletrônica de varredura de híbridos a base de sílica, 60.000 vezes: a) sintetizado em meio ácido b) sintetizado em meio básico.



Fonte: Benvenuti *et al.*, 2009 (28).

Devido ao fato do metal alcóxido de silício e água serem imiscíveis, as reações de hidrólise e condensação dos mesmos, são realizadas na presença de agente homogeneizadores como o álcool, no entanto este não atua apenas como homogeneizador, mas pode promover reações reversas, tais como a hidrólise e condensação (esterificação ou de alcólise), com subsequente produção de álcool. O comprimento do radical alquil utilizado como solvente e o grau de ramificação do grupo alcóxido retardam as reações de hidrólise dos alcóxidos (29). A etapa final do processo sol-gel é a secagem, ou seja, a água e moléculas orgânicas voláteis são removidas da rede polimérica. No caso do gel, se a remoção do solvente ocorre através da evaporação térmica gera-se como sólido o chamado xerogel (23, 29).

O método sol-gel apresenta inúmeras vantagens tais como: pureza, uso de temperaturas brandas, homogeneidade, versatilidade e simplicidade, (4,9,10,16, 30). Além disso, existe uma grande variedade de fatores envolvidos em sua síntese, como: tipo de solvente, pH, precursor, proporção água:silano, natureza do catalisador, concentração do precursor e catalisador, temperatura, tempo e agitação da síntese. Estes podem influenciar diretamente as mudanças químicas que ocorrem durante o processo e consequentemente a composição e propriedades do

produto final obtido. Portanto é de fundamental importância o estudo e controle das variáveis envolvidas no processo para se obter materiais com características controladas de acordo com seu objetivo final (4). De forma geral, quando se utiliza baixos valores de pH e baixo teor de água, produz-se materiais mais densos e com um tamanho médio de poros, do que os obtidos quando são utilizados valores altos de pH e altos teores de água, produzindo assim materiais mais porosos (4,23).

Gay *et al* (2005), estudaram o efeito morfológico de xerogéis híbridos de 1,4-fenileno diamina 1-propilsílica, obtidos em diferentes temperaturas de gelificação (5°C a 70°C). Os autores verificaram em seus estudos que o tempo de gelificação foi reduzido com o aumento da temperatura, assim como a área superficial. Este efeito foi mais pronunciado em materiais com maior teor orgânico. Sendo assim, os autores concluíram que a maior estabilidade térmica e o maior recobrimento da superfície com material orgânico, foi adquirida em temperatura ambiente (25°C), sendo esta considerada a temperatura ideal para formulação dos xerogéis (31).

Arenas *et al* (2003), sintetizaram um polímero híbrido, designado como 3-n-propil-1-azônia-4-azabiáciclo [2.2.2] octano cloreto-sílica. Os autores estudaram o efeito da relação entre a quantidade de precursor orgânico e inorgânico adicionado e verificaram que proporção destes influencia diretamente nas propriedades morfológicas, sendo que a maior quantidade desta razão leva ao maior teor de material orgânico e menor porosidade (32). Em contrapartida, a elevação da proporção H₂O:precursor orgânico produziu um aumento na porosidade e diâmetro dos poros resultante no material, isto devido a maior taxa de hidrólise (33).

2.2 ELETRODOS COMPÓSITOS DE CARBONO CERÂMICO (ECC)

Em 1994, a técnica sol-gel foi utilizada pela primeira vez por Lev *et al* (34), para construção de eletrodos de carbono cerâmico. Eletrodos compósitos de carbono cerâmico podem ser definidos como uma dispersão de materiais de carbono (tais como grafite, nanotubo de carbono, carbono vítreo, dentre outros) sobre a matriz da sílica obtida a partir do processo sol-gel. A adição de carbono proporciona um aumento na condutividade e na superfície ativa do eletrodo, aumentando assim a sensibilidade. Esta técnica permite obter praticamente qualquer geometria de eletrodo desejada podendo sua superfície ser facilmente renovada

através de polimento (34). Os ECC são rígidos, apresentam porosidade que pode ser modificada de acordo com o tipo de catálise utilizada. Além disto, estes apresentam maior estabilidade se comparado aos eletrodos usualmente utilizados de pasta de carbono, que até então eram comumente utilizados e apresentavam problemas com reprodutibilidade e durabilidade devido a presença do óleo mineral (Nujol®) em suas formulações. Os ECC ainda apresentam a possibilidade de modificação do *bulk* do eletrodo com espécies eletroativas facilitando assim o processo de transferência de elétrons (35).

Pode-se dizer que um dos fatores primordiais que influenciam nas propriedades dos materiais obtidos pelo método sol-gel consiste no tipo do precursor orgânico utilizado. Para estas sínteses, podem ser empregados precursores com características hidrofóbicas ou hidrofílicas. Dentre os precursores hidrofóbicos, pode-se destacar o metiltrimetoxisilano (MTMOS) (36). Especificamente, este precursor devido as suas propriedades hidrofóbicas permite que apenas uma pequena quantidade de partículas de carbono presentes na superfície do eletrodo entre em contato com o eletrólito, o que minimiza a corrente de fundo aumentando assim a sensibilidade e a superfície condutora do dispositivo (1). Como exemplo de um precursor hidrofílico o mais utilizado é o tetraetilortosilicato (TEOS), descrito em diversos trabalhos na literatura (31, 37, 38). Este apresenta afinidade com a H₂O produzindo assim um eletrodo permeável a soluções aquosas (39). Skeika *et al* (2010) estudaram a diferença entre estes precursores orgânicos para construção de eletrodos de carbono cerâmico e identificaram maior sensibilidade e reversibilidade dos processos redox onde utilizou-se o precursor MTMOS em relação ao TEOS (39).

Os ECC são utilizados para os mais diversos tipos de aplicação como sensores eletroquímicos relatados em diferentes trabalhos na literatura. No trabalho de Heidari, Habibi (2018), este relatou pela primeira vez a fabricação de um eletrodo de carbono cerâmico dopado com chumbo (ECC/PbO₂) para determinação de L-tirosina. O sensor desenvolvido apresentou sensibilidade e rápida resposta para determinação do analito (40). Dentre os ECC modificados mais recentemente publicados se destacam: modificados com nanopartículas de níquel hexacianoferrato (NiHCF) (41), dopados com ferrierita (42), microeletrodos de carbono cerâmico modificados com fulerenos (43); eletrodo de carbono cerâmico modificado com nano partículas de ouro (44).

2.3 SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL

Óxidos mistos, contendo diferentes grupos metálicos, são atualmente descritos na literatura, os quais apresentam suas partículas amplamente e homogeneamente dispersas na rede de sílica. Dentre eles destacam-se: $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ^(45,46,47), $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ ^(10,48), $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ⁽⁴⁹⁾, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ⁽¹¹⁾, $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ⁽³⁷⁾.

A síntese de óxidos obtidos pelo processo sol-gel se tornou uma das rotas mais conhecidas para obtenção de óxidos mistos (16). Tal síntese possibilita uma distribuição homogênea de todos os componentes (óxidos) proporcionando propriedades distintas do que se teria pela simples mistura dos mesmos. Por exemplo, a resistividade adquirida devido a presença de sílica (característica não desejada), pode ser contornada com a inserção de óxidos metálicos (11). A mistura de óxidos pode ainda proporcionar características tais como: alta área superficial, porosidade controlada (30), estrutura rígida, alta estabilidade química e térmica (17).

Grieken *et al* (2009) descreveram a síntese de zeólitas de estanho obtidas a partir de xerogéis de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ pelo método sol-gel. Os autores avaliaram a influência dos parâmetros utilizados na síntese, as propriedades físico-químicas observadas obtidas em comparação com as zeólitas obtidas da forma convencional. A transformação dos xerogéis em zeólitas de estanho produzem espécies de estanho apenas isoladas isomorficamente substituindo átomos de silício na estrutura obtida, enquanto que as obtidas de forma convencional apresentam fases de estanho isoladas (38).

Maroneze *et al* prepararam um sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ pelo método sol-gel. Estudo de MEV-EDS mostraram uma distribuição homogênea dos componentes e espectros de XPS evidenciaram a formação da ligação $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. A alta condutividade elétrica apresentada pelos compósitos ($5\text{-}11 \text{ S cm}^{-1}$) pode ser relacionada a distribuição mais homogênea de partículas de grafite no material. Neste sistema foi imobilizado azul de meldola e o mesmo foi utilizado para aplicação na oxidação de NADH, apresentando uma resposta de corrente satisfatória para o estudo (11).

Pandey e Prakash (2011) prepararam um óxido misto $\text{Pd-TiO}_2\text{-SiO}_2$ a partir do precursor inorgânico isopropóxido de titânio juntamente com paládio ligado ao 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano. Esse compósito foi calcinado a 600°C para obtenção do

nanocompósito. Os espectros de FTIR apresentaram as vibrações referentes a ligação Si-O-Ti em 952 cm^{-1} . Este material foi incorporado em eletrodo de pasta de carbono, o qual indicou que a incorporação do paládio no sistema proporcionou o aumento do valor de corrente na detecção de ácido ascórbico em relação ao sistema $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (50).

Estes óxidos mistos, de forma geral, podem ser obtidos: pela mistura física com tratamento térmico ou por processo sol-gel, através da formação de ligações covalentes. Na mistura física, as interações entre as partículas são fracas do tipo forças de Van der Waals. Através do processo sol-gel, com formação de ligação covalente, suas propriedades físico-químicas, são geralmente superiores aos óxidos obtidos pela mistura física, devido à incorporação do óxido metálico homogeneamente disperso por toda a matriz (51).

Na síntese de óxidos mistos deve-se evitar a formação de aglomerados constituídos por fases segregadas dos óxidos componentes. O fundamental para se obter óxidos mistos com a maior homogeneidade possível, é que as reações de hidrólise sejam catalisadas por ácidos, pois na catálise básica os íons hidróxidos atacam diretamente o átomo central acelerando as reações de hidrólise e condensação, resultando na formação imediata de domínios e consequente segregação de fases. Na catálise ácida, utilizando alcóxidos como precursores, o ataque do próton ocorre no oxigênio ligado ao átomo central, e as diferenças de eletronegatividade entre os átomos não afetam a densidade de elétrons dos oxigênios ligados a eles. Outra maneira de se evitar a segregação de fases e compensar a diferença de reatividade dos precursores é realizar primeiramente a etapa de pré-hidrólise do precursor menos reativo (52).

2.4 ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO MODIFICADOS COM ÓXIDOS METÁLICOS

Os eletrodos de carbono cerâmico aparecem em vantagem frente aos eletrodos de pasta de carbono (EPC) em relação a adição de óxidos mistos em sua estrutura. Isso ocorre pois no caso dos EPC, os óxidos são inseridos nos mesmos por meio de mistura mecânica e da utilização de um agente aglutinante, o qual aumenta a resistividade do sistema e dificulta a reprodutibilidade do mesmo.

A inserção destes óxidos na matriz de sílica pode ocorrer através da técnica

de enxerto ou pelo método sol-gel. A diferença entre estes é que na técnica sol-gel, o óxido formado se encontra distribuído por toda a matriz, em reações do precursor metálico com os grupos silanóis presentes na superfície da mesma, formando assim ligações Si-O-M. Enquanto, na técnica de enxerto o óxido é distribuído apenas na superfície do material (37,53).

Adicionalmente, a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis homogeneamente dispersos possibilita a imobilização de diferentes mediadores de elétrons em todo o *bulk* do eletrodo, os quais permanecem estáveis sobre a superfície dos ECC, além de aumentar a seletividade e sensibilidade de tais dispositivos (17-19).

Dentre os óxidos incorporados na estrutura dos ECC, os óxidos de estanho (SnO_2) e de nióbio (Nb_2O_5) estão entre os mais interessantes, devido as suas características como semicondutores. Os óxidos mistos formados por $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentam características importantes, como alta estabilidade térmica, presença de sítios ácidos, alta porosidade e diminuição da resistência interna da matriz (17,18).

É conhecido da literatura (20) que a adição de Nb_2O_5 em cerâmicas a base de SnO_2 proporciona um aumento da condutividade elétrica das mesmas. Tal aumento na condutividade é atribuído ao fato do íon pentavalente Nb^{5+} atuar como um doador de elétrons no retículo do SnO_2 , uma vez que vacâncias de Sn são criadas quando o Nb^{5+} substitui os íons Sn^{4+} (20). Desta forma, a incorporação do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) no ECC/ SiO_2 - SnO_2 pode proporcionar uma redução ainda maior na resistência elétrica interna da matriz de sílica.

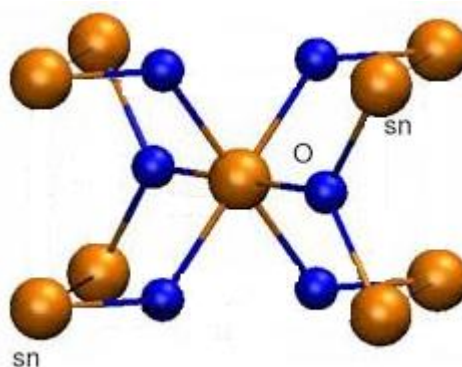
A seguir é apresentada uma breve descrição das propriedades físicas e químicas destes óxidos de modo a possibilitar um melhor entendimento de como a inserção destes em eletrodos pode influenciar nas suas propriedades. Adicionalmente, será mostrada uma revisão bibliográfica do que tem sido descrito na literatura a cerca da utilização de ECC modificados com tais óxidos.

2.4.1 Óxido De Estanho SnO_2

O óxido de estanho SnO_2 vem sendo amplamente estudado em diferentes campos da tecnologia devido às suas características como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, estabilidades térmica e mecânica (9). O SnO_2 é um semicondutor do tipo n, com estrutura cristalina do tipo rutilo e densidade teórica igual a $6,95 \text{ g/cm}^3$. É conhecido por suas aplicações em fotocatalise, varistores, sensores de gases e células solares (54-56).

A célula unitária do cristal é tetragonal, apresentando o átomo de estanho rodeado por seis átomos de oxigênio e o átomo de oxigênio rodeado por três átomos de estanho, como vizinhos mais próximos nos vértices de um triângulo aproximadamente equilátero, apresentando número de coordenação 3 para o ânion (O) e 6 para o cátion (Sn), como mostrado na Figura 4 (57). O raio iônico para o Sn^{+4} e o O^{2-} são $0,69 \text{ \AA}$ e $1,36 \text{ \AA}$, respectivamente. O tipo da estrutura cristalina do SnO_2 apresenta sítios intersticiais que possibilitam a entrada de íons e facilita a difusão (57,58).

Figura 4 - Estrutura cristalina do SnO_2 .



Fonte: O autor.

O SnO_2 , conhecido como *cassiterita*, é a forma mais comum em que se encontra o estanho (Sn) na natureza. Este material é um semicondutor natural do tipo-n, com um alto valor de *gap* de energia, entre $3,6 - 4,1 \text{ eV}$. Este é muito utilizado como filme fino em substratos de vidro, para construção de dispositivos, principalmente devido a sua condutividade elétrica e alta transparência ótica na região do visível (39, 59).

Quando o SnO_2 é incorporado na rede porosa de sílica o óxido misto formado apresenta características como: alta estabilidade térmica, presença de

sítios ácidos, alta porosidade e condutividade elétrica superior quando comparada a outros óxidos mistos. Alguns autores relatam sobre a possibilidade da formação de nanopartículas de estanho na rede de sílica, diminuindo consideravelmente a resistência elétrica na matriz (37).

Para a síntese destes óxidos são utilizados precursores de silício tais como o TEOS ou MTMOS e estanho na forma de cloreto (SnCl_2 , SnCl_4) ou precursores orgânicos de estanho como o dibutildiacetato de estanho ($(\text{C}_4\text{H}_{11})_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$). Os cloretos de Sn são utilizados devido a sua facilidade na preparação e baixo custo, porém em contrapartida os íons cloreto presentes no mesmo são muito difíceis de serem removidos, e o cloro residual muitas vezes afeta as propriedades do eletrodo, modificando significativamente a sensibilidade dos sensores (37,60). Para solucionar esse problema, os sistemas são lavados exaustivamente em extrator Soxhlet para liberação dos íons cloreto, de modo que estes não venham a afetar as propriedades eletroquímicas do mesmo (11,18,37). O óxido misto formado $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$, apresenta o grupo silanol (Si-OH) da sílica e os grupos (SnOH) do SnO_2 na sua superfície, possibilitando assim, o suporte de substâncias em sua superfície, as quais podem atuar como eletrocatalisadores em reações eletroquímicas (61).

2.4.2 Óxido De Nióbio (Nb_2O_5)

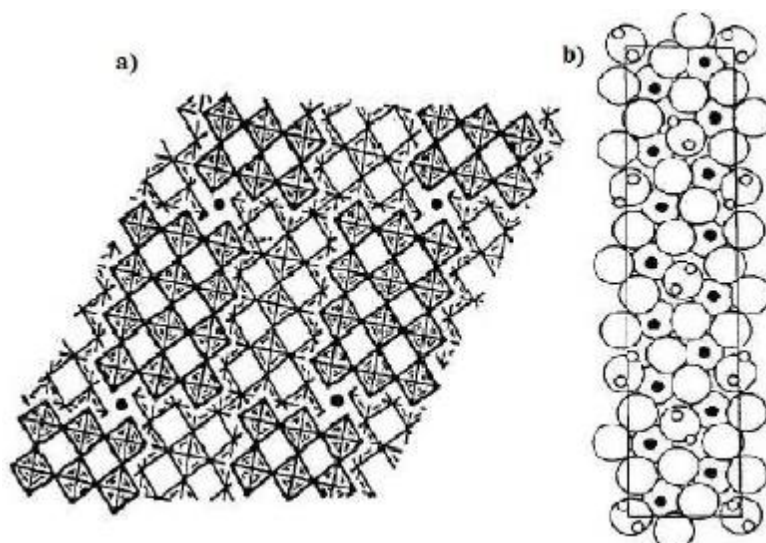
O óxido de nióbio tem atraído considerável atenção no ramo da pesquisa, devido a sua estabilidade química e atividade catalítica, sendo muito utilizado em sensores(62), varistores (56), células solares (63), dentre outras aplicações (38). O Brasil é detentor de mais de 90% das reservas mundiais de nióbio, maior produtor e exportador. Estes óxidos existem em diferentes estequiometrias, sendo as mais comuns o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e o dióxido de nióbio (NbO_2). O NbO_2 é um semiconductor com *band gap* em torno de 0,7 eV e apresenta diferentes estruturas cristalinas como rutilo, monoclinica e tetragonal. Este pode apresentar um comportamento diamagnético e é um forte agente redutor. O pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , por sua vez, é um semiconductor do tipo n com *band gap* em torno de 3,1 a 4,0 eV. Este possui sítios ácidos de Brönsted e Lewis, com características anfóteras (64).

A adição do óxido de nióbio na estrutura da sílica influencia diretamente as suas propriedades. A formação de ligações Si-O-Nb no óxido misto $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$,

atribui propriedades de ácidos de Brönsted, alta estabilidade térmica e química e alta área superficial dos materiais obtidos, além do aumento da condutividade (19).

Diferentes fases cristalinas do Nb_2O_5 podem ser obtidas dependendo do tratamento térmico aplicado. Estas são fase T, ortorrômbica, a qual cristaliza em 500°C e fase H, monoclínica, que cristaliza a 1100°C , ilustradas na Figura 5 (65).

Figura 5 - (a) Estrutura H- Nb_2O_5 ; (losangos) NbO_6 na forma octaédrica (•) Nb em sítios tetraédricos, (b) T- Nb_2O_5 no plano $[001]$; (O) oxigênio, (○,•) Nb no sítio tetraédrico (65).



Fonte: Silva., 2010 (65).

2.4.3 Eletrodos De Carbono Cerâmico Modificados Com Óxidos De Nióbio e Estanho

A incorporação de óxidos mistos na matriz da sílica tem como objetivo aumentar a estabilidade e o número de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted, mediante a formação da ligação Si-O-M (onde M= Sn, Nb, Ti, dentre outros), tornando-os excelentes trocadores iônicos capazes de reter diversas espécies em sua estrutura, melhorando assim o desempenho do material desenvolvido para aplicações eletroquímicas (19). Além disso, como estes óxidos apresentam propriedades semicondutoras, há um aumento da condutividade dos ECC, proporcionando um incremento nas respostas de corrente.

O Nb_2O_5 tem sido incorporado em eletrodos de carbono cerâmico de diversas maneiras. Por exemplo, Arenas *et al* (2010) imobilizaram um filme de óxido

de nióbio sobre a matriz de um eletrodo de carbono cerâmico (ECC/SiO₂/Nb₂O₅), através da técnica sol-gel para oxidação eletrocatalítica de ácido ascórbico. O filme apresentou dispersão homogênea e uma melhora significativa na condutividade do eletrodo, provavelmente devido as propriedades semicondutoras deste óxido. O eletrodo apresentou resposta para ácido ascórbico com um LD = 25,03 µmol L⁻¹ e sensibilidade igual a 23,76 µAL mmol⁻¹ e desvio padrão relativo de 5,5% (19).

Francisco *et al* (2007) estudaram as propriedades ácidas do óxido misto (SiO₂/Nb₂O₅), preparado a partir do processo sol-gel, partindo de uma solução de cloreto de nióbio, etanol e atmosfera de nitrogênio, com o objetivo de formar um precursor orgânico de nióbio Nb(OEt)₅, juntamente com o precursor TEOS em HCl (catalisador). Os xerogéis resultantes foram calcinados entre 383 K e 1273 K por 24 horas. Estudos de XPS evidenciaram a formação da ligação Si-O-Nb, que mesmo após tratamento térmico manteve sua matriz estável sem mudanças em seu comprimento de onda (46).

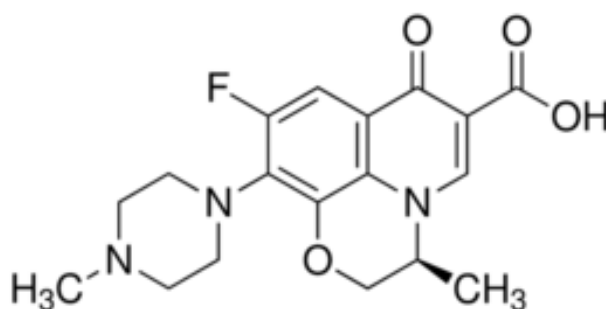
Canevari *et al* (2007) imobilizaram a ftalocianina de cobalto (CoPc) na superfície da matriz de um eletrodo de óxido misto obtido pelo método sol-gel (SiO₂/SnO₂). A adição de SnO₂ reduziu consideravelmente a resistência elétrica da matriz, apresentando assim, potencial para a preparação de um sensor eletroquímico para o ácido oxálico (10). Em outro trabalho, o ECC modificado com óxido de estanho foi obtido utilizando o processo sol-gel a partir da adição de um precursor inorgânico, SnCl₄.5H₂O e HCl como catalisador. O xerogel obtido foi moído e lavado no extrator Soxhlet por 12 horas. Este material após seco foi compactado em disco e adicionado contato elétrico. Um polímero híbrido orgânico-inorgânico do tipo silsesquioxano, solúvel em meio aquoso, foi imobilizado na superfície do ECC, e suas características morfológicas e estruturais foram estudadas no desenvolvimento do sensor eletroquímico para nitrito (18). Em outro trabalho de Arguello *et al* (2009), desenvolveu um eletrodo de carbono cerâmico dopado com óxido de estanho (SiO₂-SnO₂) e modificado com ftalocianina de cobalto. O xerogel formado foi moído e o pó obtido lavado por 24 horas. Após feito isso, foram construídos eletrodos de disco para detecção de ácido oxálico onde, obteve-se boa linearidade na faixa de concentração de $1,6 \times 10^{-5}$ a $1,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ ($r = 0,9998$), com limite de detecção de $7,1 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (22).

2.5 LEVOFLOXACINA

O levofloxacin (S) 9-fluoro-2,3-dihidro-3-metil-10-(4-metil-1-piperazinil)-7-oxo-7H-pirido [1,2,3-de]-1,4-benzoxazina-6-ácido carboxílico, Figura 6, é um antibiótico de segunda geração derivado das quinolonas, o qual apresenta atividade contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas (aeróbicas e anaeróbicas). Este antibiótico é frequentemente utilizado no tratamento contra sinusite, pneumonia, bronquite (66,67).

Este fármaco está entre os que mais geram reações adversas (efeitos colaterais ao sistema nervoso central, cardiovascular, endócrino, gastrointestinal, fígado, cérebro e sistemas sensoriais), pois devido ao seu grande consumo e alto tempo de meia vida entre 6 e 8 horas, após sua utilização cerca de 80% pode ser recuperada de forma inalterada na urina por um período de 48 horas. Atualmente os métodos relatados para a detecção da levofloxacin são cromatografia líquida (HPLC) (68), espectroscopia de fluorescência e colorimetria (69), espectrofotométrico (70), os quais muitas vezes são onerosos e/ou necessitam de preparo da amostra antes da análise. Sendo assim é importante a necessidade de desenvolver técnicas para a detecção do mesmo de forma rápida, simples, sensível e econômica e neste aspecto as técnicas voltamétricas utilizando eletrodos modificados se mostram promissoras para este objetivo (66).

Figura 6 – Representação da levofloxacin.



Fonte: Tang *et al*, 2014 (71).

Wang *et al* (2014) desenvolveram um sensor eletroquímico para detecção

de levofloxacina, baseado na incorporação de polímeros impressos com carbono vítreo e nanopartículas de ouro em sua superfície. O método se mostrou sensível para a determinação do fármaco com resposta voltamétrica linear na faixa de 1,0 a 100 mol L⁻¹ (67).

Cesarino *et al* (2014), desenvolveu pela primeira vez um novo sensor baseado em nanotubos de carbono modificado com um filme de SnO₂ para detecção eletroquímica de levofloxacina. Os autores consideraram o sensor uma alternativa promissora para o uso em análises ambientais (72). Em outro trabalho da literatura é relatado o desenvolvimento de um eletrodo de carbono vítreo modificado com o compósito CeO₂-Au e nanopartícula de prata. O compósito CeO₂-Au propiciou uma matriz mais estável enquanto as nanopartículas de prata foram responsáveis pelo aumento de corrente para detecção da levofloxacina (71).

Radi *et al* (2002) determinaram levofloxacina em urina humana utilizando um eletrodo de carbono vítreo não modificado, onde obtiveram o pico de oxidação do fármaco bem definido em 0,8 V, sendo a faixa linear obtida entre $6,0 \times 10^{-9}$ a $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, obtendo um limite de detecção de $5,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹. O método proposto foi considerado simples e preciso para determinação do fármaco, podendo ser utilizado para monitoramento do mesmo em pacientes (73).

Até o momento não foram desenvolvidos eletrodo de carbono cerâmico para detecção da levofloxacina. Este método se torna atrativo frente a outros métodos, como exemplo por HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência), devido as medidas realizadas por ECC serem rápidas, não precisarem de um pré-tratamento, apresentarem baixo custo, tendo sua superfície facilmente renovada através do polimento, podendo ser utilizada inúmeras vezes além das análises ser realizadas *in situ*.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral determinar as melhores condições para obtenção de materiais de eletrodos de carbono cerâmico modificados com SnO_2 (ECC/ SiO_2 - SnO_2), Nb_2O_5 (ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5), bem como óxido mistos de $\text{SnO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5), para subsequente caracterização e estudo da influência da composição destes sistemas na resposta eletroquímica dos mesmos, a qual poderá conferir diferentes propriedades, para posterior aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar eletrodos de carbono cerâmico (ECC/ SiO_2), utilizando-se os precursores, TEOS e MTMOS;
- Sintetizar eletrodos de carbono cerâmico (ECC) modificados com SnO_2 (ECC/ SiO_2 - SnO_2);
- Otimizar as condições de síntese do sistema ECC/ SiO_2 - SnO_2 a partir de um planejamento estatístico 2^3 com variação nas quantidades de precursor orgânico (MTMOS), precursor inorgânico (dibutildiacetato de estanho) e proporção catalisador HCl/grafite;
- Construir eletrodos a base de carbono cerâmico modificados com óxido de nióbio, ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 e misto com os óxidos de estanho e nióbio, ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 ;
- Caracterizar os materiais dos eletrodos obtidos por técnicas espectroscópicas (FTIR, RAMAN e XPS), morfológicas (MEV/FEG-EDS), DRX e técnicas voltamétricas (voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (VPD));
- Estudar por técnicas voltamétricas (VC e VPD) os diferentes sistemas de eletrodos para se verificar a potencialidade para aplicação como sensores eletroquímicos;
- Avaliar as respostas eletroquímicas dos eletrodos na aplicação da detecção de levofloxacin hemihidratado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados para as sínteses dos materiais compósitos.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Trimetoximetilsilano (MTMOS)	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Sigma-Aldrich	98,00%
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	Sigma-Aldrich	98,00%
Álcool Metílico	CH_3OH	Neon	99,8%
Ácido clorídrico	HCl	Dinâmica	38%
Dibutildiacetato de estanho	$(\text{C}_4\text{H}_{11})_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$	Sigma-Aldrich	Grau técnico
Cloreto de nióbio (V)	NbCl_5	Sigma-Aldrich	99,0%
Grafite em pó	C	Sigma-Aldrich	99,9%
Levofloxacino hemihidratado	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Henrifarma	99,0%
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth	95,0%
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Sigma-Aldrich	99
Ferrocianeto de potássio	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Vetec	98,5

Fonte: O autor.

4.2 OBTENÇÃO DO COMPÓSITO ECC/SiO₂

O compósito ECC/SiO₂ foi preparado de acordo com duas metodologias, pelo método convencional desenvolvido por Lev *et al* (1995) (1,34), e pela modificação deste método para inserção de óxidos mistos em sua estrutura, as quais foram adaptações de procedimentos já descritos na literatura (10,18,19,37).

4.2.1 Síntese Dos Eletrodos De Carbono Cerâmico (ECC/SiO₂), Pelo Método Convencional

Neste item seguiu-se a metodologia adotada por Levet *al*, a qual foi otimizada em outros trabalhos descritos na literatura (1,34,39). Paracomparação foram utilizados dois tipos de precursores (MTMOS e TEOS). A síntese do compósito ECC/SiO₂ foi realizada a partir da metodologia sol-gel, a partir da adição de 1,2 mL do precursor (MTMOS ou TEOS), 1,5 mL de solvente (metanol ou etanol) e 15 µL de HCl 38% m/m. A mistura foi agitada até geleificação do material. Em seguida adicionou-se 1,8 g de pó de grafite. Os sistemas obtidos foram colocados em seringas de polipropileno com 3 mm de diâmetro, e adicionado fio de cobre para contato elétrico. Estes foram levados deixados em dessecador por 60 dias. Estes sistemas serão designados neste trabalho como ECCM (para utilização do precursor MTMOS) e ECCT(para utilização do precursor TEOS).

4.2.2 Nova Rota De Síntese Do ECC/SiO₂ a Partir De Modificações Do Método Convencional

As sínteses a seguir foram desenvolvidas segundo modificações de diversas metodologias de carbono cerâmico descritas na literatura (10,18,19,37). Esta foi realizada a partir da adição de 20 mL do precursor (MTMOS), 20 mL de metanol, 0,24 mL de HCl 38% m/m e 1,84 mL de H₂O. A mistura foi mantida em agitação por 3 horas. Em seguida aqueceu-se a 60°C sob refluxo por 1 hora, então adicionou-se 22 g de pó de grafite (Sigma-Aldrich) e 10 mL de metanol. Esta mistura foi aquecida por 1 hora e após este periodo elevou-se a temperatura a 80°C para total evaporação do solvente. Os materiais obtidos foram colocados em uma seringa de polipropileno com 3 mm de diâmetro, adicionado contato elétrico de cobre para subsequente caracterização eletroquímica, sendo então deixados em dessecador por 60 dias. Este sistema será designado neste trabalho como ECC/SiO₂.

4.3 OBTENÇÃO DO COMPÓSITO ECC/SiO₂-SnO₂

4.3.1 Efeito Da Temperatura Na Síntese Do Compósito ECC/SiO₂-SnO₂

Para este estudo foram utilizadas diferentes temperaturas nas etapas iniciais da síntese (25°C e 60°C). Para o sistema preparado a 25°C (ECC/SiO₂-SnO₂₍₂₅₎), adicionou-se 20 mL de MTMOS, 20 mL do solvente (metanol) e 0,24 mL de HCl 38% m/m com 1,84 mL de H₂O. Esta mistura foi mantida inicialmente a temperatura ambiente (25°C) e então agitada por 3 horas. Posteriormente adicionou-se 5,4 mL de dibutildiacetato de estanho ((C₄H₁₁)₂Sn(OCOCH₃)₂) e 10 mL de metanol, mantendo-se sob agitação por 1 hora, em seguida foi realizado aquecimento a 60°C por 1 hora. Após este procedimento, adicionou-se 22 g de pó de grafite e manteve-se nas mesmas condições por mais 1 hora. Ao final da síntese a temperatura do sistema foi elevada a 80°C para evaporação do solvente. Os materiais obtidos foram colocados em uma seringa de polipropileno com 3 mm de diâmetro e adicionado contato elétrico de cobre. Estes foram secos em dessecador por 60 dias. O mesmo procedimento foi realizado para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂₍₆₀₎ no entanto, para este, iniciou-se a síntese a 60°C.

Ao final deste procedimento foram obtidos dois eletrodos de carbono cerâmico: ECC/SiO₂-SnO₂₍₂₅₎, onde iniciou-se a síntese a temperatura ambiente (25°C) e ECC/SiO₂-SnO₂₍₆₀₎, na síntese a 60°C.

4.3.2 Síntese Do Compósito ECC/SiO₂-SnO₂ Utilizando-se Diferentes Precursores Do Óxido

Para a síntese do ECC/SiO₂-SnO₂ foram utilizados os dois precursores TEOS e MTMOS pela técnica sol-gel, de modo a verificar a influência destes frente a presença do SnO₂ na estrutura final. Desta forma seguiu-se o seguinte procedimento: Adicionou-se 20 mL do precursor (TEOS ou MTMOS), 20 mL do solvente (etanol ou metanol) e 0,24 mL de HCl 38% m/m com 1,84 mL de H₂O. Esta mistura foi mantida inicialmente a temperatura ambiente (25°C) e então agitada por 3 horas. Posteriormente adicionou-se 5,4 mL de dibutildiacetato de estanho ((C₄H₁₁)₂Sn(OCOCH₃)₂) e 10 mL de metanol por 1 hora, em seguida realizou-se aquecimento a 60°C por 1 hora. Após este procedimento, adicionou-se 22 g de pó de grafite mais

10 mL de metanol e manteve-se nas mesmas condições por mais 1 hora. A temperatura do sistema foi elevada a 80°C para evaporação do solvente. Os materiais obtidos foram colocados em uma seringa de polipropileno com 3 mm de diâmetro e adicionado contato elétrico de cobre. Estes foram secos em dessecador por 60 dias. Ao final deste procedimento foram obtidos dois eletrodos de carbono cerâmico: ECC/SiO₂-SnO₂ (T) - com o precursor TEOS; o sistema ECC/SiO₂-SnO₂ (M) - com o precursor MTMOS.

4.3.3 Otimização Da Síntese Do Compósito ECC/SiO₂-SnO₂ Por Planejamento Fatorial

Realizou-se um planejamento fatorial para otimização da síntese do óxido misto ECC/SiO₂-SnO₂ com o objetivo de verificar a influência da interação das variáveis da síntese em estudo, e não apenas estas isoladamente. Para a otimização da síntese, realizou-se um planejamento fatorial 2³ com triplicata do ponto central para o cálculo das estimativas do desvio. Os fatores estudados foram: quantidade de catalisador (HCl), quantidade de precursor inorgânico ((C₄H₁₁)₂Sn(OCOCH₃)₂) e proporção grafite/precursor orgânico (MTMOS). Foram realizados ensaios para todas as combinações possíveis, totalizando 11 ensaios. Para a síntese em estudo manteve-se fixa a quantidade de solvente 21,5 ml (metanol) e 1,84 ml (água) e foram adicionadas diferentes quantidades de catalisador, precursor inorgânico e proporção grafite/precursor orgânico, conforme apresentado na Tabela 2. A sequência e o tempo de síntese foram mantidos iguais aos do procedimento 4.3.1, utilizando diferentes precursores. Para as análises voltamétricas dos eletrodos, adicionou-se contato elétrico de cobre e manteve-se o mesmo a temperatura ambiente em dessecador para evaporação do solvente por um período de 60 dias. As melhores respostas foram baseadas em valores de corrente (I_{pa} e I_{pc}) e de potencial (E_{pa} e E_{pc}), na presença da molécula sonda [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 5,0mmol L⁻¹.

Tabela 2 - Fatores e níveis estudados na otimização da síntese do ECC/SiO₂-SnO₂.

Fatores	(-)	(0)	(+)
Catalisador (HCl) (mL)	0,20	0,24	0,28
Grafite / precursor orgânico (m/m)	50/50	55/45	60/40
Precursor inorgânico (mL)	4,4	5,4	6,4

Fonte: O autor.

4.4 SÍNTESE DO COMPÓSITO ECC/SiO₂-Nb₂O₅

Para preparação do compósito ECC/SiO₂-Nb₂O₅ utilizou-se NbCl₅ como precursor inorgânico. Este foi preparado a partir da adição de 20 mL de MTMOS, o qual foi pré-hidrolisado em uma solução de 20 mL de metanol e 0,24 mL de HCl 38% m/m com 1,84 mL de H₂O durante 3 horas. À solução resultante adicionou-se 1,6 g de NbCl₅, o qual ficou em atmosfera inerte de nitrogênio sob refluxo e agitação por 1 hora. Em seguida aqueceu-se o sistema a 60°C por mais 1 hora. Após adicionou-se 22 g de pó de grafite e 10 mL de metanol, manteve-se o sistema a 60°C por mais 1 hora. Em seguida elevou-se a temperatura para 80°C para evaporação do solvente. O xerogel formado foi colocado em uma seringa de polipropileno com 3 mm de diâmetro e adicionado contato elétrico de cobre para as medidas voltamétricas. Estes foram levados para dessecador por 60 dias.

4.5 SÍNTESE DO COMPÓSITO ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅

O material compósito (ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅), foi preparado a partir da adição de 20 mL de MTMOS, o qual foi pré-hidrolisado em 0,24 mL de HCl 38% m/m com 1,84 mL de H₂O durante 3 horas. À solução resultante adicionou-se 5,4 mL de dibutildiacetato de estanho e 10 mL de metanol, mantendo-se sob agitação por 1 hora. Em seguida adicionou-se 1,6 g de NbCl₅ que permaneceu em atmosfera inerte de nitrogênio sob refluxo e agitação por 1 hora. Aqueceu-se o sistema a 60°C por mais 1 hora e adicionou-se 22 g de pó de grafite e 10 mL de metanol e manteve-se em agitação por 1 hora. Em seguida elevou-se a temperatura para 80°C para

evaporação do solvente. O xerogel formado foi colocado em uma seringa de polipropileno com 3 mm de diâmetro e adicionado contato elétrico de cobre para as medidas voltamétricas. Estes foram levados para dessecador para secagem do compósito por 60 dias.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.6.1 Caracterização Morfológica Por MEV/FEG

A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo da TESCANR, modelo MIRA3 LM (CLABMU-UEPG). Para isto, as amostras foram trituradas em almofariz e metalizadas em ouro por “sputtering”, QUORUMR, modelo SC7620 com ouro a fim de a tornar condutora.

4.6.2 Espectroscopia Na região Do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR dos materiais compósitos foram obtidos utilizando pastilhas de KBr, com 1% (m/m) dos óxidos mistos. Para esta análise utilizou-se o equipamento da Marca PerkinElmer, Modelo FT-IR Spectrometer Frontier. As medidas foram realizadas na faixa de 500 a 3500 cm^{-1} , com 64 acumulações.

4.6.3 Espectroscopia RAMAN

As análises foram realizadas a partir da deposição das amostras na forma de pó, sobre uma placa de vidro nas seguintes condições: Laser: 20mW; Resolução: 9-15 cm^{-1} ; faixa do espectro de 400 a 4000 cm^{-1} ; tempo de integração de 5s e abertura - 50 x 1000.

4.6.4 Energia De *Band gap*

As medidas para cálculo do valor do *band gap* foram realizadas a partir do pó dos materiais sem adição de carbono grafite ($\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$), utilizando o equipamento de UV-visível, pela técnica de reflectância difusa,

medidas em um espectrofotômetro modelo Cary 50/ Varian. As medidas foram realizadas no intervalo do espectro correspondente às regiões do ultravioleta ao infravermelho próximo, na faixa de comprimento de onda de 380 a 860 nm.

4.6.5 Difractometria De Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos pelo difratômetro Rigaku Ultima IV. Para esta análise utilizou-se tubo de Cu, com ângulo de varredura de $5^\circ - 75^\circ$ e velocidade $2^\circ/\text{min}$.

4.6.6 Espectroscopia De Fotoelétrons De Raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos com o equipamento Thermo K-Alpha (Thermo Scientific Inc.), Al K α (1486 eV) raiosX monocromático com tamanho de abertura (*spot size cannon*) de 300 μm . A energia de 200 eV foi usada para varredura longa e 50 eV para varredura curta, com resolução de 1 e 0,01 eV, respectivamente. O intervalo de energia foi de 0 a 1300 eV. Os espectros foram ajustados no programa padrão AVANTAGE 5.89 (análise química de superfície) para análise de XPS por deconvolução dos picos.

4.6.7 Estudos Voltamétricos

Com o objetivo de caracterizar eletroquimicamente os eletrodos preparados, foram obtidos voltamogramas cíclicos para verificar o comportamento eletroquímico dos mesmos antes (ECC/SiO₂) e após a inserção dos óxidos de nióbio e estanho (ECC/SiO₂-SnO₂; ECC/SiO₂-Nb₂O₅; ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅). O potencial foi variado entre -0,05 e 0,6 V a 50 mVs^{-1} na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, utilizando-se como eletrodo de referência Ag/AgCl e contra-eletrodo de Pt. Para estas medidas utilizou-se o Potenciostato/Galvanostato, AUTOLAB, modelo PGSTAT 100, controlado pelo software GPES 4.9. Para a aplicação destes eletrodos na determinação do fármaco Levofloxacino hemiidratado (LEVO) foram realizados estudos de voltametria de pulso diferencial na presença do mesmo. Os parâmetros instrumentais utilizados foram: $a_{\text{pulso}} = 0,140 \text{ V}$, $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 0,10 \text{ V}$ e $t_{\text{pulso}} 0,002 \text{ s}$, intervalo de tempo = 0,1 s, mantendo fixa a concentração de $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de levofloxacino. Após a otimização dos parâmetros experimentais (tampão

BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 5,0$, $\nu = 40 \text{ mVs}^{-1}$ e $a_{\text{pulso}} = 140 \text{ mV}$), curvas analíticas ($n=3$) foram construídas no intervalo de $6,21 \times 10^{-5}$ a $6,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

4.6.8 Espectroscopia De Impedância Eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas no potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 100, controlado pelo software GPES FRA 4.9, o qual foi utilizado para aquisição e análise dos dados de impedância. As medidas foram realizadas na faixa de frequência de 10 kHz a 100 mHz em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \text{ mmolL}^{-1}$ e o potencial foi fixo em 0,25 V.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS COMPÓSITOS ECC/SiO₂

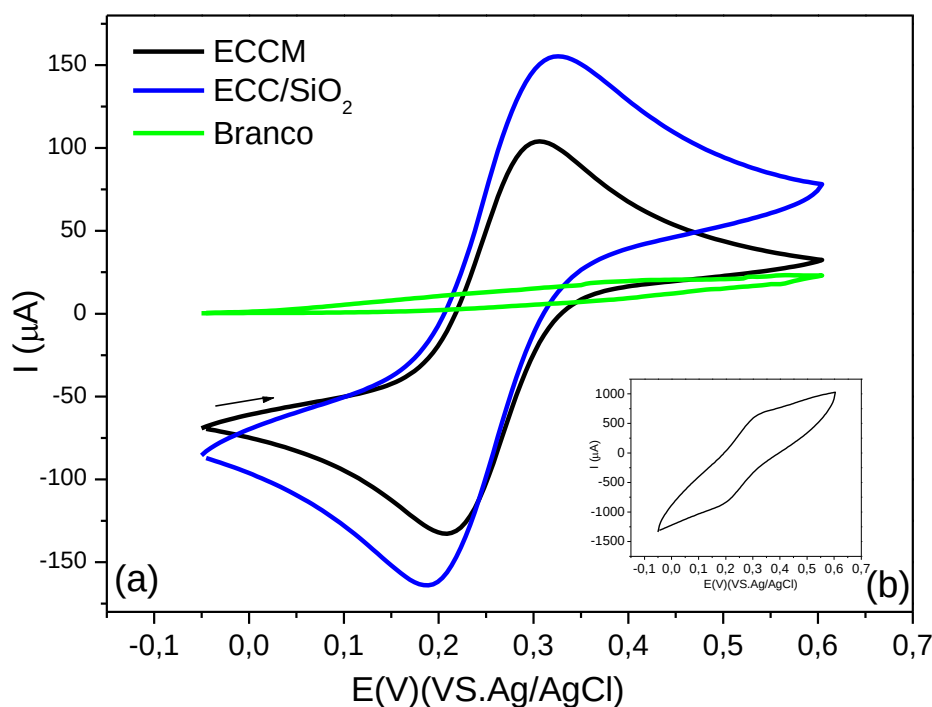
A síntese de Lev *et al* (1995), (34) convencionalmente utilizada para a preparação de eletrodos de carbono cerâmico (ECC), apresenta a desvantagem de não possibilitar a incorporação de outras espécies químicas, tais como óxidos metálicos (SnO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, TiO₂) na estrutura da rede da sílica.

A incorporação de óxidos a partir da formação da ligação Si-O-M (sendo M= metal), permite a imobilização de espécies com propriedades eletrocatalíticas no *bulk* do eletrodo, aumentando assim, a seletividade e condutividade do sistema para futuras aplicações como sensores eletroquímicos. Atualmente, a obtenção dos materiais compósitos para construção de tais eletrodos apresenta inúmeras etapas como por exemplo, lavagem e prensagem, o que pode chegar a descaracterizar os mesmos como eletrodos de carbono cerâmico e se tornam inviáveis devido ao custo e demanda de tempo (37,45,46,74). A nova rota de síntese desenvolvida para obtenção do ECC/SiO₂/X, sendo X= óxido metálico adicionado, permite a modificação da estrutura da sílica com diferentes óxidos metálicos já incorporados a matriz de carbono. Outra vantagem deste processo é que o mesmo pode ser realizado em uma única etapa para posterior aplicação e análises tendo ao final do processo um eletrodo de carbono cerâmico versátil e robusto, podendo-se modificar este sistema de acordo com a aplicação futura desejada. Os eletrodos desenvolvidos permanecem com suas propriedades voltamétricas por pelo menos quatro anos (até a data atual em estudo), podendo ser reutilizados inúmeras vezes. Adicionalmente, a sua superfície também pode ser modificada e facilmente renovada pelo simples polimento do mesmo, enaltecendo assim sua alta durabilidade para futuras aplicações, gerando como consequência um grande ganho econômico.

De forma a comparar a eficiência da metodologia de síntese adaptada em relação ao método de Lev, foram primeiramente preparados ECC, utilizando-se as duas diferentes sínteses e então realizados estudos de voltametria cíclica na presença da molécula sonda [Fe(CN)₆]^{3-/4-}. Nos voltamogramas cíclicos obtidos, ilustrados na Figura 7, o sistema ECCM (método Lev) na presença de K[Fe(CN)₆]^{3-/4-}, apresentou um pico anódico em E_{pa}= 0,3 V e catódico em E_{pc}= 0,2 V, sendo este

resultante doprocesso redox da molécula sonda, com $I_{pa} = 88,4 \mu A$ e $I_{pc} = 113,2 \mu A$ (onde $I_{pa}/I_{pc} = 0,78$) e variação entre os potenciais de pico $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc}) = 97,5$ mV. Para o sistema ECC/SiO₂ (metodologia proposta) (Figura 7a), o eletrodo apresentou $E_{pa} = 0,32$ V e catódico em $E_{pc} = 0,18$ V com $I_{pa} = 147 \mu A$, $I_{pc} = 145,9 \mu A$ ($I_{pa}/I_{pc} = 1,008$) e $\Delta E_p = 132$ mV. De acordo com esses parâmetros ambos os sistemas podem ser caracterizados por processos quase reversíveis com uma boa resolução dos picos anódicos e catódicos. Porém o sistema ECC/SiO₂ apresentou um maior valor de corrente, equivalente a um aumento de 60% em relação ao sistema ECCM. Uma possível explicação para obtenção de uma melhor resposta eletroquímica para o ECC/SiO₂, se deve ao seu maior tempo de síntese proporcionando uma maior organização e homogeneidade do compósito obtido.

Figura 7 – (a) Voltamogramas cíclicos dos sistemas ECCM e ECC/SiO₂ na presença de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmol, $v = 50$ mV.s⁻¹ (b) ECCT na presença de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmol $v = 50$ mV.s⁻¹.



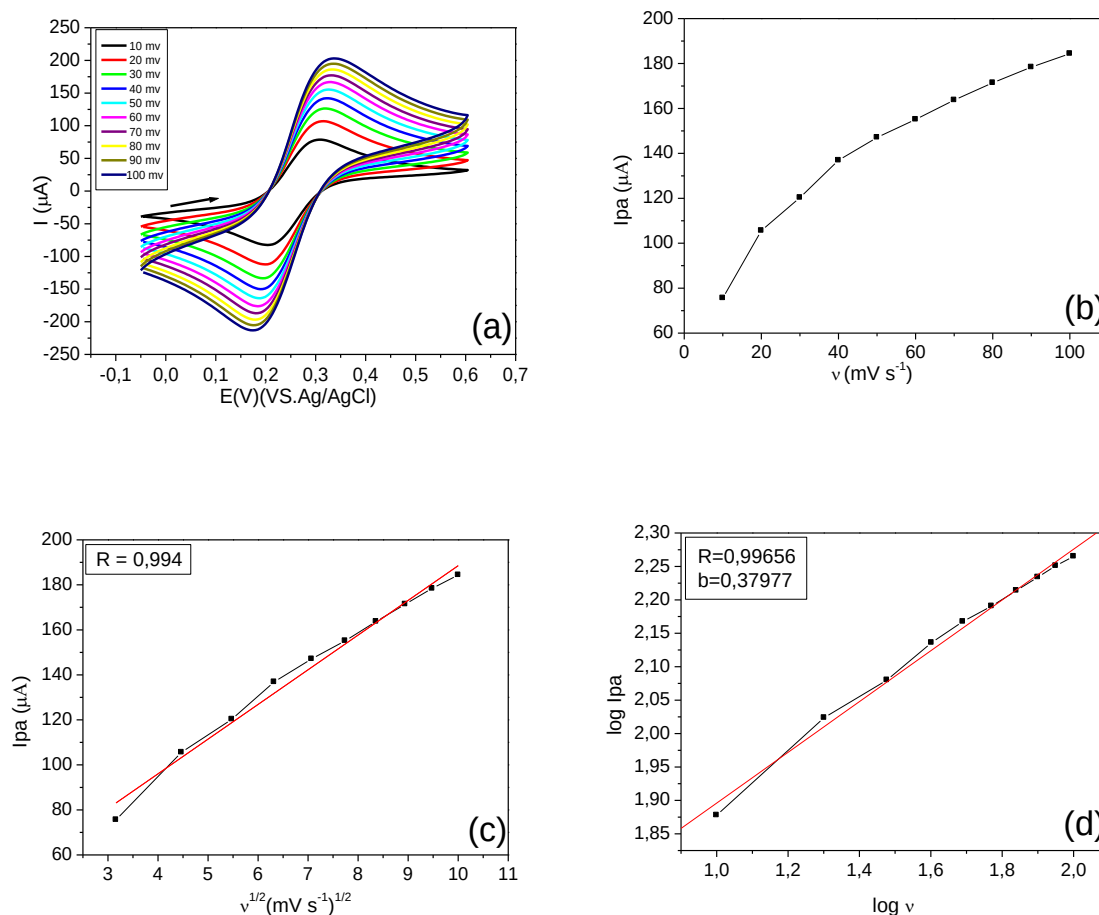
Fonte: O autor.

Para a síntese realizada de acordo com o método de Lev, variou-se o precursor orgânico, obtendo-se o sistema ECCT (com a utilização do precursor orgânico TEOS) representado na Figura 7b inserida. Neste caso, os voltamogramas apresentaram $E_{pa} = 0,30$ V e $E_{pc} = 0,22$ V com $I_{pa} = 70 \mu A$, $I_{pc} = 82,7 \mu A$ ($I_{pa}/I_{pc} =$

0,846) e $\Delta E_p = 76$ mV. Ao comparar com o ECCM, pode ser constatado que este apresentou uma melhor resposta voltamétrica, além de menor corrente capacitiva e maior reversibilidade do sistema em relação ao ECCT nas mesmas condições. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de o MTMOS aumentar a hidrofobicidade na interface eletrodo-solução, minimizando a corrente de fundo a qual é proporcional à superfície condutora do eletrodo aumentando assim, a sua sensibilidade (39). Desta forma, o MTMOS foi o precursor utilizado para os demais estudos.

Na Figura 8, são apresentados os voltamogramas cíclicos do sistema ECC/SiO₂ (obtido com o precursor MTMOS) em diferentes velocidades de varredura (Figura 8a), com o objetivo de definir qual o processo de transferência de massa ocorre na interface eletrodo-solução. A escolha desse sistema foi baseada nas melhores respostas eletroquímicas (com relação aos valores de corrente), sendo esse eletrodo mais promissor para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. O gráfico de I_{pa} em função da raiz quadrada de varredura ($v^{1/2}$) $R = 0,994$ (Figura 8 c) apresentou uma maior linearidade em relação ao de I_p em função da velocidade de varredura (v) (Figura 8 b), indicando que o processo de transferência de massa é característico de um processo difusional (75,76). De forma a confirmar se o processo de transferência de massa do ECC/SiO₂ é difusional e não adsorptivo, construiu-se o gráfico de duplo logaritmo entre I_{pa} e v (Figura 8 d). Segundo a literatura, uma inclinação no gráfico $\log I_{pa}$ vs $\log v$ igual a 0,5 é obtido para processos difusionais, enquanto que para processos adsorptivos a inclinação é igual a 1,0. O intervalo entre 0,5 e 1,0 é indicativo de um processo misto controlado por difusão e adsorção (77). Como o gráfico para o ECC/SiO₂ apresentou um coeficiente angular igual $b = 0,38$ (mais próximo de 0,5), pode-se afirmar que este apresenta comportamento característico de um processo difusional.

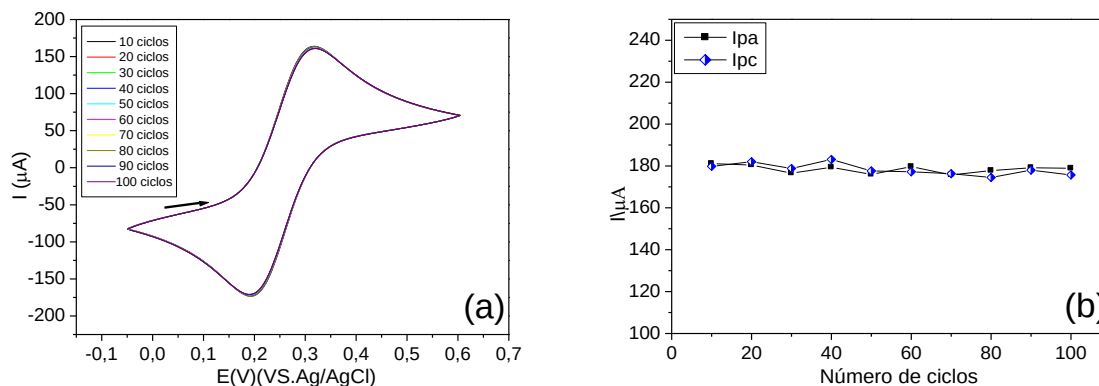
Figura 8 – (a) Voltamogramas cíclicos obtidos para ECC/SiO₂, com a velocidade de varredura variando entre 10 a 100 mVs⁻¹, (b) Gráfico de I_{pa} vs ν (c) I_{pa} vs $\nu^{1/2}$ (d) log I_{pa} vs log ν .



Fonte: O autor.

Na Figura 9, está representado o estudo da repetibilidade da resposta eletroquímica para o sistema ECC/SiO₂ o qual foi submetido a 100 ciclos voltamétricos consecutivos na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em concentração fixa de 5,0 mmol/L e $\nu = 50$ mV.s⁻¹. A resposta foi avaliada por meio dos desvios apresentados nos valores de I_{pa} e I_{pc} dos voltamogramas obtidos. Este sistema apresentou-se estável com baixo desvio de corrente em torno de 1,22% para I_{pa} e de 2,22% para I_{pc}.

Figura 9 - (a) Estudo da repetibilidade para o sistema ECC/SiO₂(b) Estabilidade em função da variação de I_{pa} e I_{pc} em função do número de ciclos voltamétricos para o sistema ECC/SiO₂ na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} a $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: O autor.

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS COMPÓSITOS ECC/SiO₂-SnO₂

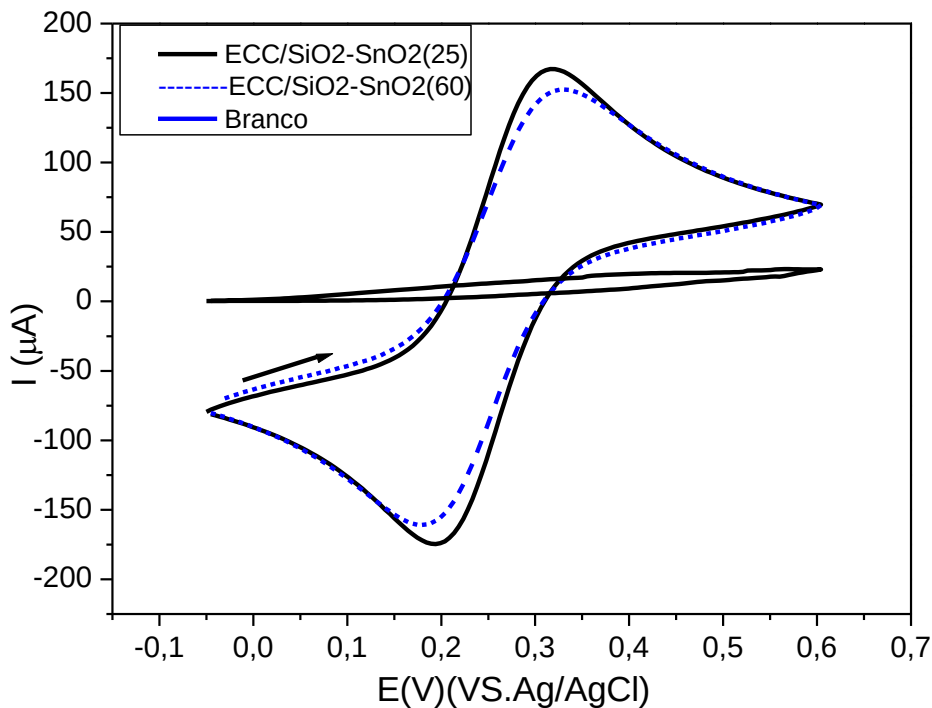
Primeiramente, com o objetivo de estipular os parâmetros da análise multivariada do processo de otimização da síntese do ECC/SiO₂-SnO₂ foram estudadas de maneira univariada algumas variáveis que poderiam influenciar de maneira significativa nas propriedades do compósito obtido, dentre elas destacam-se: tipo de precursor inorgânico e precursor orgânico e temperatura inicial de síntese. Em estudos preliminares verificou-se que ao utilizar o precursor SnCl₄.5H₂O, não observou-se os picos voltamétricos referentes a molécula sonda ([Fe(CN)₆]^{3-/4-}), provavelmente devido ao excesso de íons cloreto na superfície do eletrodo, dificultando assim o processo de transferência de elétrons na interface-eletrodo solução (54). Logo, com o objetivo de minimizar a presença destes íons, utilizou-se o precursor dibutildiacetato de estanho ((C₄H₁₁)₂Sn(OCOCH₃)₂), onde obteve-se uma boa resolução dos picos anódicos e catódicos além de uma melhor resposta voltamétrica. Desta forma, este foi o precursor inorgânico selecionado para dar continuidade aos estudos. Outro fator estudado foi a temperatura, pois sabe-se que esta, assim como a quantidade de água e pH da solução, dentre outros fatores, podem influenciar na reação de hidrólise. De acordo com a literatura, a adição de uma maior quantidade de catalisador juntamente com o aumento da temperatura

potencializa as reações de hidrólise e condensação. A ausência de algum dos fatores citados anteriormente pode tornar a reação de hidrólise incompleta (25).

Foi verificada a influência dos precursores de silício na síntese dos eletrodos de carbono cerâmico dopados com óxido de estanho. Para tanto foram utilizados o MTMOS e TEOS para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂ frente a nova síntese proposta. Na Tabela 3, estão mostrados os parâmetros eletroquímicos dos testes realizados antes da otimização do sistema, (dados voltamétricos e medidas de EIE) para os ECC/SnO₂ obtido com os diferentes precursores. Similar ao observado para o sistema ECC/SiO₂,verificou-se uma melhor resposta voltamétrica quando utiliza-se o precursor MTMOSem relação ao TEOS em ambos os casos. Observou-se também uma menor corrente capacitiva quando foi utilizado o MTMOS, o que corrobora com outros trabalhos na literatura (39). Para este eletrodo verificou-se uma maior reversibilidade do sistema em relação ao obtido com TEOS nas mesmas condições. Uma explicação para este comportamento é que por este se tratar de um precursor hidrofóbico, apenas um pequeno número de partículas de carbono presente na interface eletrodo-solução permanece em contato com o eletrólito, minimizando a corrente de fundo (39).

Além da influência do catalisador foi também verificado a influência da temperatura na resposta eletroquímica e propriedades microestruturais do eletrodo compósito, realizou-se a síntese em duas temperaturas diferentes: 25e 60°C. Os eletrodos obtidos foram designados como ECC/SiO₂-SnO₂(25) e ECC/SiO₂-SnO₂(60). Os gráficos dos estudos voltamétricos dos mesmos se encontram nas Figuras 10.

Figura 10 – (a) Voltamogramas cíclicos do sistema ECC/SiO₂-SnO₂(25) em comparação com o sistema ECC/SiO₂-SnO₂(60) na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 5,0 mmol, $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: O autor.

Nos voltamogramas cíclicos obtidos na Figura 10 para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂(25) apresentou $I_{pa} = 167,7 \text{ } \mu\text{A}$ e $I_{pc} = 160,0 \text{ } \mu\text{A}$ com relação $I_{pa}/I_{pc} = 1,029$ e o $\Delta E_p = 123 \text{ mV}$. Já o sistema ECC/SiO₂-SnO₂(60) apresentou $I_{pa} = 120,3 \text{ } \mu\text{A}$ e $I_{pc} = 116,1 \text{ } \mu\text{A}$ e uma relação $I_{pa}/I_{pc} = 1,036$ e com uma variação entre os potenciais de pico $\Delta E_p = 169 \text{ mV}$. Ambos os sistemas apresentaram aumento na corrente e na reversibilidade do processo, com uma diminuição significativa do ΔE_p , porém o sistema ECC/SiO₂-SnO₂(25), onde iniciou-se a síntese a temperatura ambiente apresentou uma maior corrente e um processo mais reversível em relação ao sistema onde iniciou-se a síntese a temperatura de 60°C, desta forma com o aumento da temperatura não foi verificado um aumento significativo da corrente, escolheu-se dar continuidade aos estudos mantendo a temperatura ambiente (25°C) como padrão.

Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para os eletrodos compósitos ECC/SiO₂-SnO₂ (M) e ECC/SiO₂-SnO₂ (T).

Eletrodo	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	R _{ct} * (ohms)	I _{pa} /I _{pc}	ΔE _p (mV)
ECC/SiO ₂ - SnO ₂ (M)	17,1	24,6	776	0,69	171
ECC/SiO ₂ - SnO ₂ (T)	9,4	17,0	1039	0,57	175

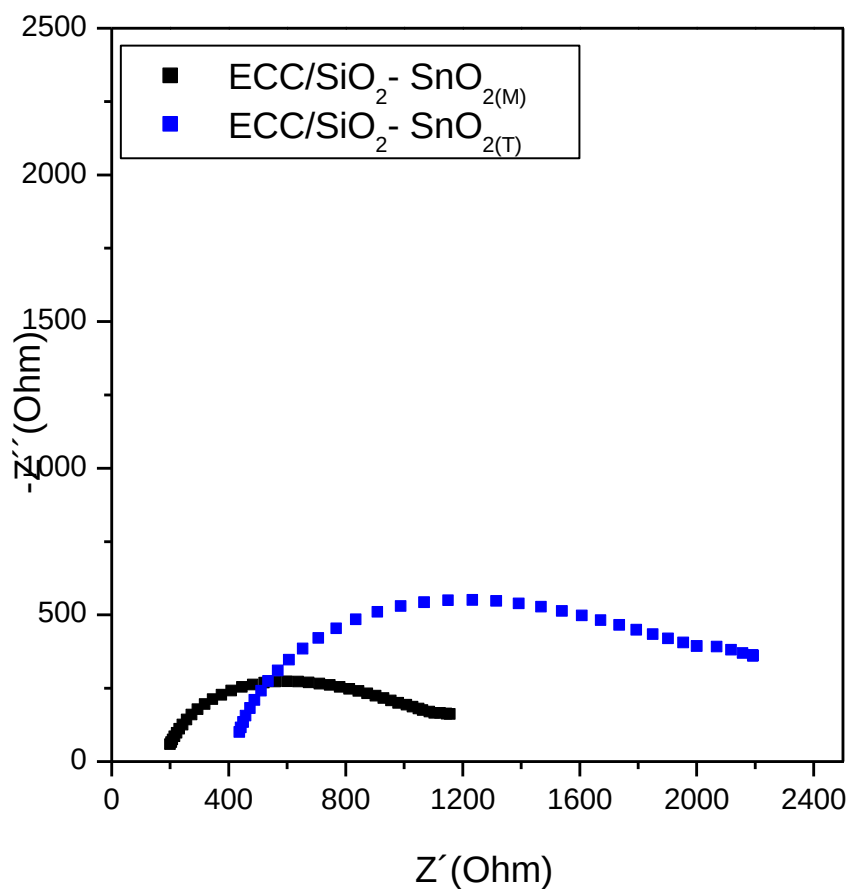
*R_{ct} = resistência a transferência de carga.

Fonte: O autor.

Para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂(M), observou-se uma boa resolução dos picos anódicos e catódicos. O sistema apresentou uma relação I_{pa}/I_{pc} = 0,69 μA e a variação entre os potenciais de pico ΔE_p= 171 mV. Com relação ao sistema ECC/SiO₂-SnO₂ (T), este apresentou uma relação I_{pa}/I_{pc} = 0,57 μA e a variação entre os potenciais de pico ΔE_p= 175 mV (Tabela 3).

Na Figura 11 estão apresentados os Diagramas de Nyquist obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para os sistemas ECC/SiO₂-SnO₂ (T) e ECC/SiO₂-SnO₂ (M). Este apresentou um semicírculo referente a capacitância da dupla camada na interface eletrodo/solução, sendo o diâmetro deste equivalente a resistência a transferência de carga (R_{ct}) (75,76). Para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂ (M) obteve-se R_{CT} = 776 ohms e para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂ (T), R_{CT} = 1039 ohms. Este menor valor de R_{CT} para o ECC/SiO₂-SnO₂ (M) corrobora também com a maior corrente obtida neste sistema, dado este que está de acordo com resultados obtidos em trabalhos da literatura (39).

Figura 11 – Diagramas de Nyquist obtidos para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂ _(M) comparativo ao sistema ECC/SiO₂-SnO₂ _(T) na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 5,0 mmol L⁻¹.



Fonte: O autor.

5.3 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE ECC/SiO₂-SnO₂ POR PLANEJAMENTO FATORIAL

Após estipulados alguns parâmetros relacionados a síntese dos ECC (temperatura de síntese e precursores), foram realizados estudos voltamétricos para a realização de um planejamento fatorial de modo a incrementar as propriedades eletroquímicas do eletrodo. Desta forma, a preparação do ECC/SiO₂-SnO₂ foi otimizada através de um planejamento fatorial 2³ (com triplicata do ponto central). Neste caso, a quantidade de catalisador (HCl), precursor inorgânico (Dibutildiacetato de estanho) e a proporção grafite/precursor orgânico (MTMOS) (Tabelas 4 e 5) foram simultaneamente avaliadas para fornecer informações sobre os efeitos dessas variáveis sobre a resposta do eletrodo, possibilitando verificar a influência de cada um, assim como suas interações. As correntes de pico anódica (I_{pa}) e separação

entre os potenciais de pico (ΔE_P) em presença da sonda eletroquímica foram as respostas analisadas.

Tabela 4- Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3 .

Fatores	(-)	(0)	(+)
Catalisador (HCl) (mL)	0,20	0,24	0,28
Grafite / precursor orgânico - (MTMOS*) (m/m)	50/50	55/45	60/40
Precursor inorgânico (mL) (Dibutildiacetato de estanho**)	4,4	5,4	6,4

*MTMOS: $d= 0,955 \text{ g/mL}$; ** Dibutildiacetato de estanho($\text{C}_4\text{H}_9\text{)}_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ $d= 1,32 \text{ g/mL}$.

Fonte: O autor.

Tabela 5 - Proporções de grafite/precursor referentes aos níveis utilizados nos ensaios para a otimização da síntese.

(% m/m)	(-) 50/50	(0) 55/45	(+) 60/40
Grafite	20,55g	22,6g	24,66g
Precursor*	20,55g	18,5g	16,44g

*MTMOS: $d= 0,955\text{g/ML}$

Fonte: O autor.

O melhor sistema foi selecionado de acordo com as correntes anódicas (I_{pa}) e a separação dos potenciais de pico (ΔE_P) dos voltamogramas na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, 5,0 mmol a $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$. Estes resultados são mostrados na Tabela 6. Esses ensaios foram realizados de forma aleatória para evitar um erro sistemático que poderia vir a ser interpretado como efeito significativo.

Tabela 6 -Fatores, níveis e respostas eletroquímicas para o planejamento fatorial completo 2³ utilizado para a otimização da síntese ECC/SiO₂-SnO₂.

Ensaio	Catalisador	Grafite/precursor (MTMOS)	Precursor inorgânico (Dibutildiacetato de estanho)	I _{pa} (μA)	ΔE _p (mV)
1	-	-	-	161,5	120
2	+	-	-	197,5	100
3	-	+	-	137,7	180
4	+	+	-	222,8	165
5	-	-	+	183,9	130
6	+	-	+	151,5	114
7	-	+	+	175,0	120
8	+	+	+	136,1	140
9	0	0	0	158,4	130
10	0	0	0	157,4	160
11	0	0	0	149,9	130

Analisando-se as respostas obtidas nos ensaios do planejamento 2³ do sistema compósito ECC/SiO₂-SnO₂, verificou-se que a maior sensibilidade de corrente foi obtida no ensaio 4 (I_{pa} = 222,8 μA). Resultando nas seguintes condições otimizadas para a síntese de um ECC mais adequado para aplicações eletroquímicas: quantidade de catalisador 0,28 mL, proporção grafite/precursor 60:40, quantidade de precursor inorgânico 4,4 mL. O tratamento estatístico dos dados evidenciou que, com 95% de confiança, para variação dos potenciais de pico (ΔE_p) nenhum dos efeitos foram significativos, enquanto que, para a corrente de pico anódica (I_{pa}) apenas o efeito de interação de segunda ordem: catalisador x precursor inorgânico foi significativo (Tabela 7). Esta interação de segunda ordem indica que apenas dois dos três fatores estudados devem ser levados em consideração para se obter uma maior resposta de corrente. A influência do catalisador HCl corrobora com estudos previamente realizados por Skeika et al (39), os quais verificaram que a menor quantidade do catalisador (HCl) utilizada pode resultar em um material cerâmico mais poroso, o que favorece a difusão das

espécies do eletrólito. Foi observado experimentalmente neste trabalho que a maior quantidade de catalisador adicionado resulta na rápida gelificação do material, podendo assim impedir a continuidade do processo de síntese, devido ao processo de hidrólise e condensação provenientes do sistema sol-gel serem fortemente acelerados.

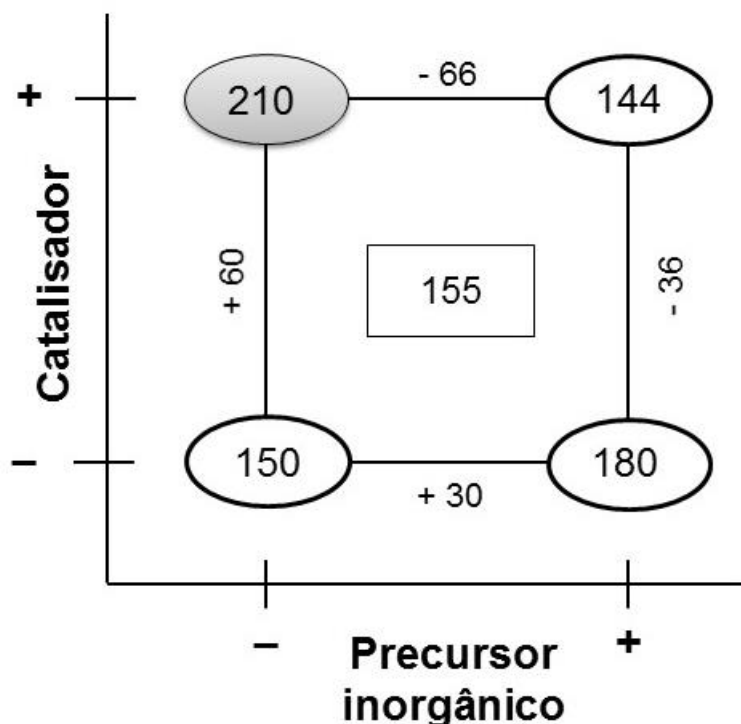
Tabela 7 - Efeitos de interação para planejamento fatorial 2^3 .

Parâmetros	I_{pa}	ΔE_p
Estimativa do desvio (SD)	$SD \times t_{95\%, v=2} = 18,9$	$SD \times t_{95\%, v=2} = 74,5$
Efeitos principais		
1) Catalisador	12,5	-7,8
2) Grafite/precursor orgânico	-6	35,3
3) Precursor inorgânico	18,5	15,3
Efeitos de interação		
1x2) Catalisador x Grafite/precursor orgânico	10,5	10,3
<u>1x3) Catalisador x precursor inorgânico</u>	<u>-48</u>	9,8
2x3) Grafite/precursor x precursor inorgânico	-6,5	27,3
1x2x3) Catalisador x Grafite/precursor orgânico x precursor inorgânico	14	7,8

Fonte: O autor.

A representação geométrica do efeito de interação, catalisador $\times$ precursor inorgânico, é mostrada na Figura 12. Como pode ser observado, ao fixarmos o precursor inorgânico (dibutildiacetato de estanho) no nível (-) e passarmos deste nível para o (+) de catalisador há um ganho de corrente (+60 μA). Enquanto que, quando fixados no nível (+) de precursor, esta mesma passagem leva a uma diminuição da corrente (-36 μA). Comportamento similar pode ser observado quando modificamos os níveis do precursor inorgânico com a quantidade fixa de catalisador, demonstrando que o efeito do catalisador depende da quantidade de precursor inorgânico adicionado. Portanto, maiores valores de corrente foram obtidos nos níveis (+) de catalisador e (-) do precursor inorgânico.

Figura 12 – Interpretação geométrica do efeito catalisador x precursor inorgânico obtido via planejamento fatorial 2^3 (a condição otimizada é representada em destaque neste gráfico).



Fonte: O autor.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o ECC/SiO₂-SnO₂ nas condições otimizadas (ensaio 4) apresentaram $I_{pa} = 222,8 \mu A$ e $I_{pc} = 225,3 \mu A$ e $I_{pa}/I_{pc} = 0,99$ com um $\Delta E_p = 165 \text{ mV}$, como mostrado na Figura 13a. Na Tabela 8, há um comparação dos parâmetros voltamétricos para os ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂(₂₅) (antes da otimização) e ECC/SiO₂-SnO₂(após a otimização), realizados na presença de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmol $av = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Os valores obtidos para ECC/SiO₂-SnO₂ nas condições otimizadas foram significativamente maiores quando comparados aos obtidos antes da mesma, o que demonstra que a otimização do processo via planejamento fatorial 2^3 foi eficiente para obtenção de um material mais adequado para a aplicação como sensor eletroquímico. Estudos em diferentes velocidades de varredura foram realizados (Figura 13b), os quais apresentaram uma variação linear entre as correntes de pico anódico, I_{pa} com o raiz quadrada da velocidade de varredura (I_{pa} vs $v^{1/2}$), na faixa de 10 a 100 mV s^{-1} , de acordo com a equação $I_{pc} (\mu A) = 2.2 + 25.8 v^{1/2}$ ($R = 0,9994$), sugerindo um processo difusional (Figura 13c). O

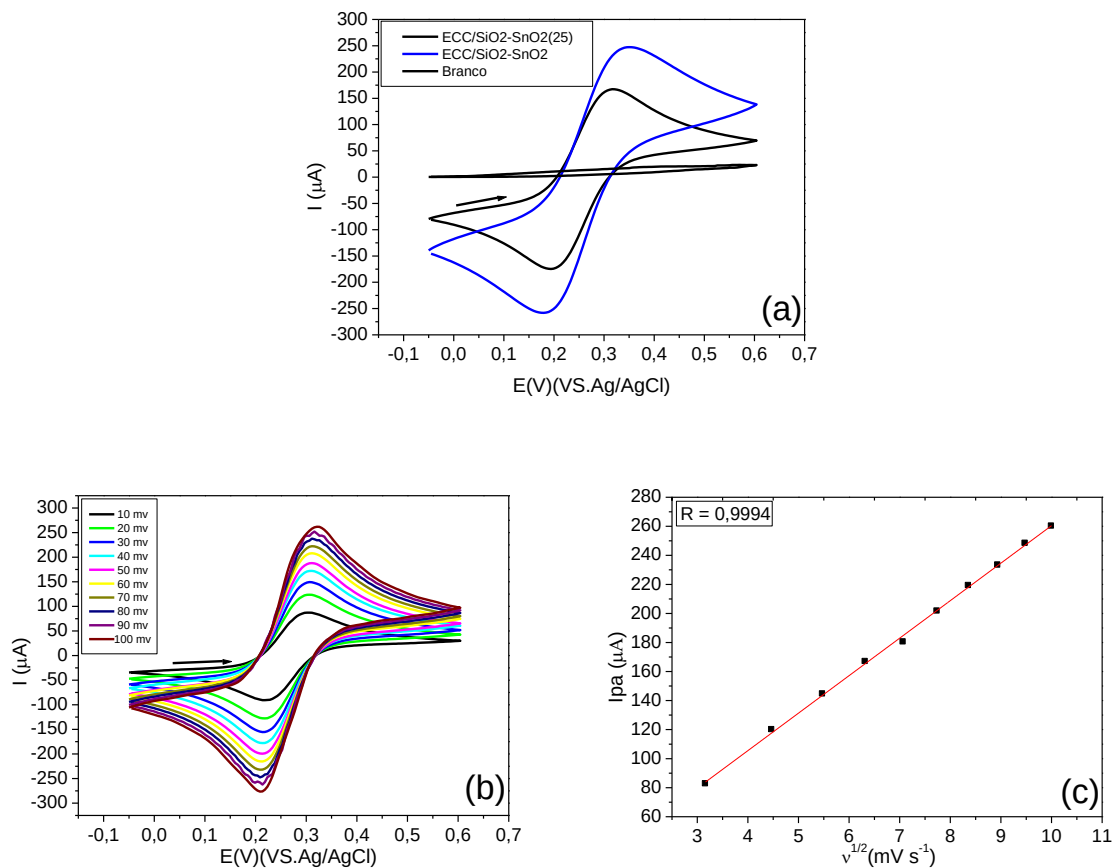
ΔE_p aumentou com o incremento da velocidade de varredura, o que pode ter sido ocasionado por uma descompensação da queda ôhmica, significativa para eletrodos modificados(78). Além disso, esse comportamento é uma indicação de que o processo redox é quase reversível [75,76].

Tabela 8 - Parâmetros voltamétricos dos eletrodos cerâmicos de carbono modificados e não modificados.

Eletrodo	$I_{pa}/\mu A$	$I_{pc}/\mu A$	ΔE_p (mV)
ECC/SiO ₂	147,0	145,9	132
(ECC/SiO ₂ -SnO ₂₍₂₅₎) (antes da otimização)	167,7	160,0	123
ECC/SiO ₂ -SnO ₂ (após a otimização)	222,8	225,3	165

Fonte: O autor.

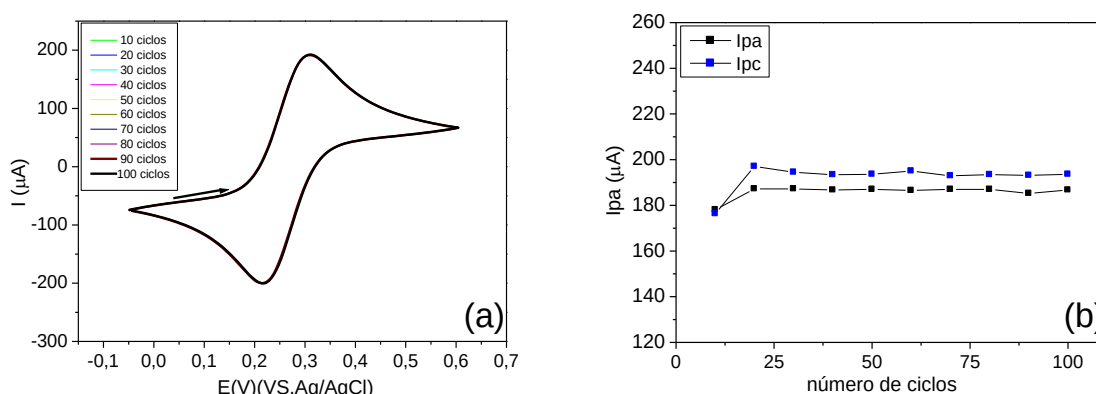
Figura 13 – (a) Voltamogramas cíclicos dos sistemas ECC/SiO₂-SnO₂(25) e ECC/SiO₂-SnO₂ realizados na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 5,0 mmol, ν = 50 mV.s⁻¹(b) Voltamogramas cíclicos obtidos para ECC/SiO₂-SnO₂ em diferentes velocidades de varredura na faixa de 10 a 100 mVs⁻¹ (c) Gráfico de corrente I_{pa} vs $\nu^{1/2}$.



Fonte: O autor.

Com o intuito de verificar a repetibilidade da resposta eletroquímica do sistema, voltamogramas cíclicos consecutivos foram obtidos, onde observou-se que após a varredura de 100 ciclos ocorreu variação de $I_{pa} = 4,86\%$ e $I_{pc} = 9,81\%$, indicando a alta estabilidade do sistema otimizado, Figura 14.

Figura 14 - (a) Estudo da repetibilidade do eletrodo do ECC/SiO₂-SnO₂ na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 5,0 mmol, $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; (b) I_{pa} e I_{pc} em função do número de ciclos voltamétricos.



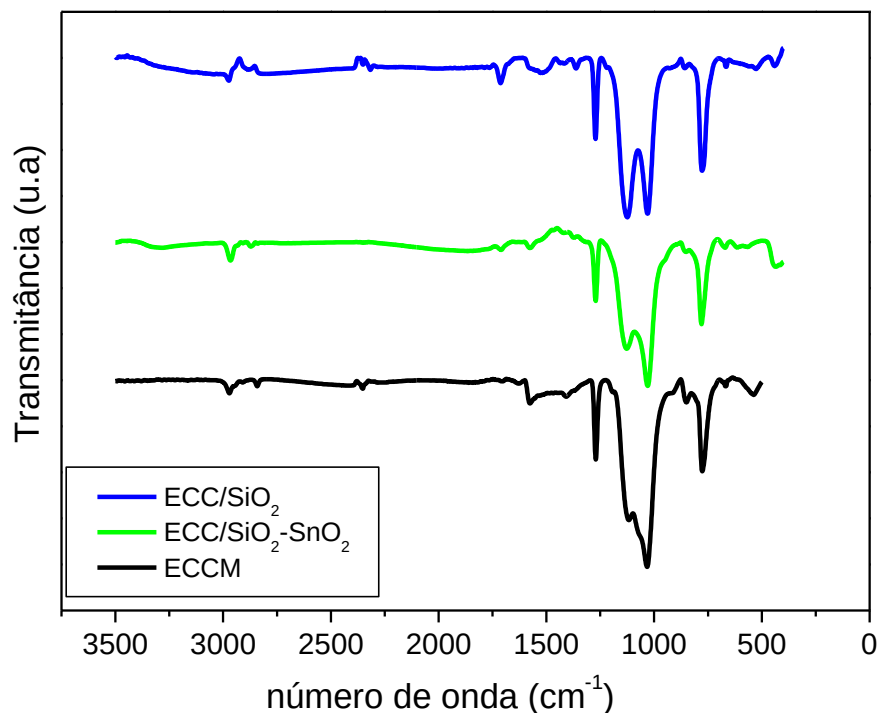
Fonte: O autor.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO ECC/SiO₂-SnO₂

5.4.1 Espectroscopia FTIR

Espectros na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos a fim de caracterizar a estrutura química dos óxidos mistos em estudo, visto que esta é uma ferramenta muito utilizada para estudar as mudanças na microestrutura de materiais obtidos através do processo sol-gel (79). Na Figura 15 estão representados os espectros de absorção vibracional na região do infravermelho para os materiais de carbono cerâmico:ECCM (método de Lev) e ECC/SiO₂. Para o ECC/SiO₂ foram observadas bandas entre 1030 e 1129 cm⁻¹, referentes ao estiramento simétrico (ν Si-O-Si_{sym}) (48,80), bandas entre 778 e 848 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico (ν Si-O-Si_{asym}) (48), em 1514 cm⁻¹ referente a ligação C=O e a banda em 2978 cm⁻¹ referente a ligação C-H. Para o ECCM, estas mesmas bandas se apresentam em números de ondas bastante similares ao ECC/SiO₂. Entretanto, comparando-se os dois espectros pode-se constatar que o do ECC/SiO₂, na região de 1030 cm⁻¹ e 1129 cm⁻¹ (ν Si-O-Si_{sym}), apresentaram bandas mais definidas em relação ao ECCM. Tal diferença pode ser explicada pelo maior tempo de síntese do ECC/SiO₂, o que proporciona uma maior organização da estrutura da rede de sílica.

Figura 15- Espectros na região do infravermelho para os sistemas ECCM, ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂.



Fonte: O autor.

O sistema ECC/SiO₂-SnO₂ apresentou bandas entre 1030 e 1127 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico (ν Si-O-Si_{sym}) (48,80), bandas entre 780 e 852 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico (ν Si-O-Si_{asym}) (80). O espectro do ECC/SiO₂-SnO₂ apresentou uma menor definição das bandas na região de 1030 e 1127 cm⁻¹ quando comparadas as bandas do ECC/SiO₂, o que pode ser um indicativo da incorporação do óxido estanho na rede de sílica.

Outra forma de verificar a interação entre o precursor (MTMOS) e o precursor inorgânico (dibutildiacetato de estanho) é investigar a presença da banda relacionada a ligação Sn-O-Si. Tem sido relatado na literatura que a banda de absorção FTIR relacionada a este estiramento está localizada em 620 e 940 cm⁻¹ (60). No espectro de FTIR do ECC/SiO₂-SnO₂, observou-se a banda em 669 cm⁻¹, correspondente ao estiramento simétrico (ν Sn-O-Sn_{sym}) (48) e também a banda em 620 cm⁻¹ referente a ligação Sn-O-Si (81). A banda em 1574 cm⁻¹ referente a C=O e em 2962 cm⁻¹ referente a C-H. A formação desta ligação Sn-O-Si pode explicar o pequeno deslocamento entre os estiramentos assimétricos e simétricos, observados

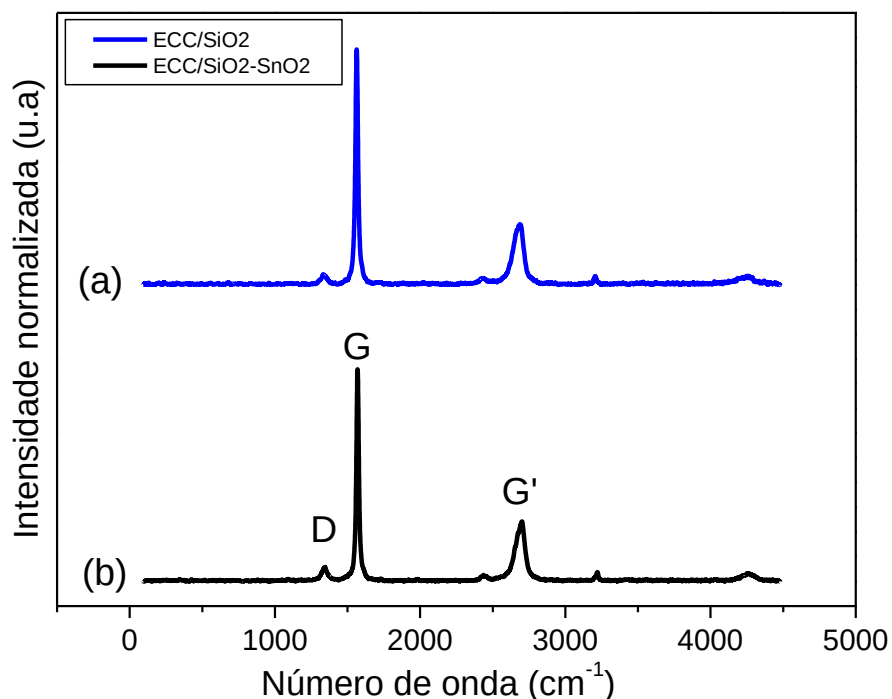
entre as bandas dos compósitos ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂, causado pela substituição do silício pelo estanho na rede do compósito.

5.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica importante para o estudo e caracterização das propriedades estruturais de materiais de carbono e também é de grande valia para verificar a desordem estrutural causada pela inclusão de diferentes óxidos na rede da sílica(82).

Os espectros Raman foram realizados em três diferentes regiões das amostras de material de carbono cerâmico, ECC/SiO₂-SnO₂ e ECC/SiO₂. Pode ser observado que ambos os espectros apresentaram três bandas bem características para materiais gráfiticos, são elas D, G e G', para o sistema ECC/SiO₂ (Figura 16 a) as quais foram observadas em 1329, 1563 e 2678 cm⁻¹ enquanto que para ECC/SiO₂-SnO₂ (Figura 16 b), em 1347, 1569 e 2698 cm⁻¹ respectivamente.

Figura 16 – Espectros Raman dos sistemas (a) ECC/SiO₂ e (b) ECC/SiO₂-SnO₂.



Fonte: O autor.

As bandas encontradas são relacionadas aos modos vibracionais do material de grafite. Na região entre 1200 a 1400 cm⁻¹, estão localizadas as bandas

D, referentes aos modos de respiração dos átomos sp^2 dos anéis e a sua intensidade está relacionada a presença de desordens ou defeitos na estrutura gráfica, tais como grupos carboxílicos e carbonos com hibridização sp^3 . As bandas na região entre 1500 a 1600 cm^{-1} , são denominadas bandas G as quais são devido ao estiramento no plano do carbono sp^2 . Outros modos Raman de segunda ordem podem ser observados no espectro com frequências acima dos 1700 cm^{-1} , sendo o mais conhecido de todos a banda G' (overtone da banda D) localizado no intervalo de 2400 - 2800 cm^{-1} . A presença desta banda pode ser utilizada para medir os efeitos locais provocados por dopagens “criação de defeitos” nas propriedades eletrônicas e vibracionais dos nanotubos de carbono (83).

A intensidade Raman da banda D aumenta com o aumento do número de defeitos e a sua posição também é deslocada com o aumento da energia dos fótons incidentes. A partir desta banda pode-se determinar se a dopagem ou as impurezas em geral estão comprometendo a cristalinidade dos materiais de carbono, sendo a relação I_D/I_G (razão entre as intensidades das bandas D e G) uma medida da desordem do sistema. Em materiais de grafite altamente ordenados, a banda G é muito mais evidente que as bandas D. A intensidade da banda D é significativamente maior quanto maior for o número de defeitos no grafite, podendo-se através desta banda identificar a presença de impurezas (dopagem) em sua estrutura, caso seja o contrário os materiais carbonáceos analisados apresentam baixo grau de desordem estrutural (84). De acordo com a literatura (85), o diamante apresenta apenas um modo ativo no Raman em 1332 cm^{-1} enquanto o grafite perfeito apresenta este modo ativo em 1573 cm^{-1} .

Na Tabela 9 estão mostradas as bandas encontradas para os sistemas ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂ e as respectivas relações I_D/I_G . Nestes sistemas, as bandas G apresentaram intensidade superior às bandas D, sugerindo um baixo grau de desordem estrutural nesta síntese.

Tabela 9 - Resultados obtidos por Espectroscopia Raman dos sistemas ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂.

Eletrodo	Bandas D/ cm ⁻¹	Banda G/ cm ⁻¹	Banda G'/ cm ⁻¹	I _D /I _G
ECC/SiO ₂	1329	1563	2678	0,0452
ECC/SiO ₂ -SnO ₂	1347	1569	2698	0,066

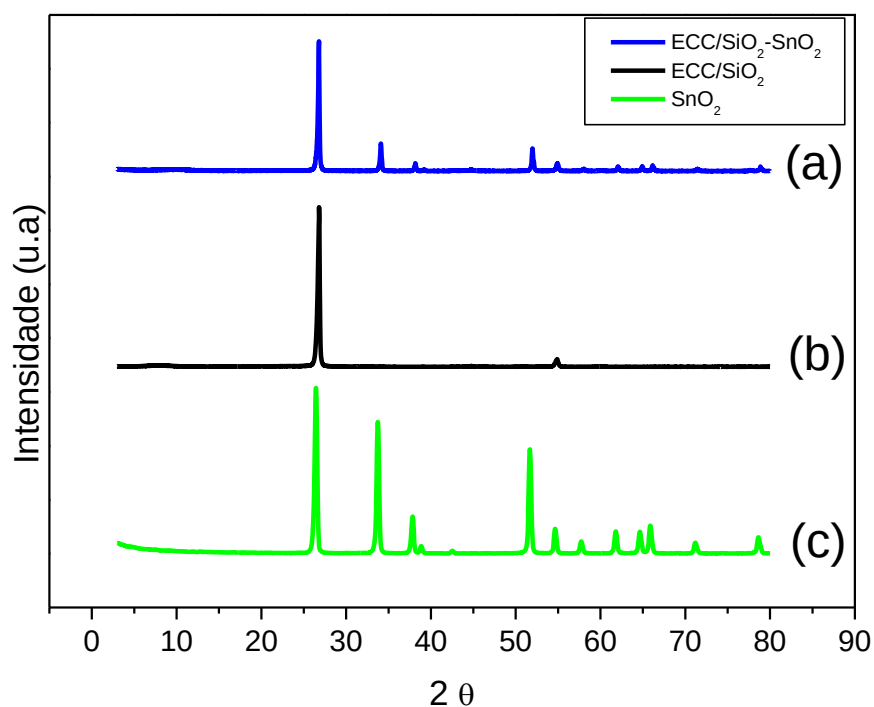
Fonte: O autor.

Para o grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) a razão I_D/I_G deve ser entre 0,05 < I_D/I_G < 0,3 (86). Pode ser observado a partir da tabela 9, que após a inserção do dopante na estrutura (óxido de estanho) houve um aumento da razão I_D/I_G, indicativo de um aumento do grau de desordem estrutural em relação ao sistema sem a adição deste. Este aumento na razão I_D/I_G pode ser atribuído às mudanças induzidas pelo óxido de estanho nas propriedades eletrônicas e estruturais do material carbonáceo. Tal incorporação, no entanto, não compromete a cristalinidade do grafite, pois as frequências observadas da banda G do material não apresentam deslocamentos significativos.

5.4.3 Difratometria De Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos materiais foram obtidos a partir do pó dos materiais cerâmicos. Na Figura 17 estão representados os DRX dos sistemas em estudo. O ECC/SiO₂, Figura 17b, apresentou apenas o pico 2θ intenso em 26,6° o qual é característico de grafite cristalino, carta cristalográfica (nº26-1076 ICDD (*International Center for Diffraction Data*), com os índices de Miller (002). Este pico não varia a sua posição em função da dopagem com o óxido de estanho, como observado no difratograma do ECC/SiO₂-SnO₂ (Figura 17a). Foram identificados também planos referentes a fase cassiterita do óxido de estanho com os picos localizados em 34,0°; 38,1°; 51,9°; 54,8°; 62,0°; 64,9°; 66,1°, correspondentes ao planos (101), (111), (211), (220), (310), (112), (301), respectivamente, com base na carta cristalográfica nº 72-1147 1076 ICDD. Os picos referentes a esta fase cassiterita do óxido de estanho foram confirmados no DRX do óxido de estanho puro (Figura 17c).

Figura 17 - Difratogramas de raios X para os materiais (a) ECC/SiO₂-SnO₂ (b) ECC/SiO₂ e (c) SnO₂.

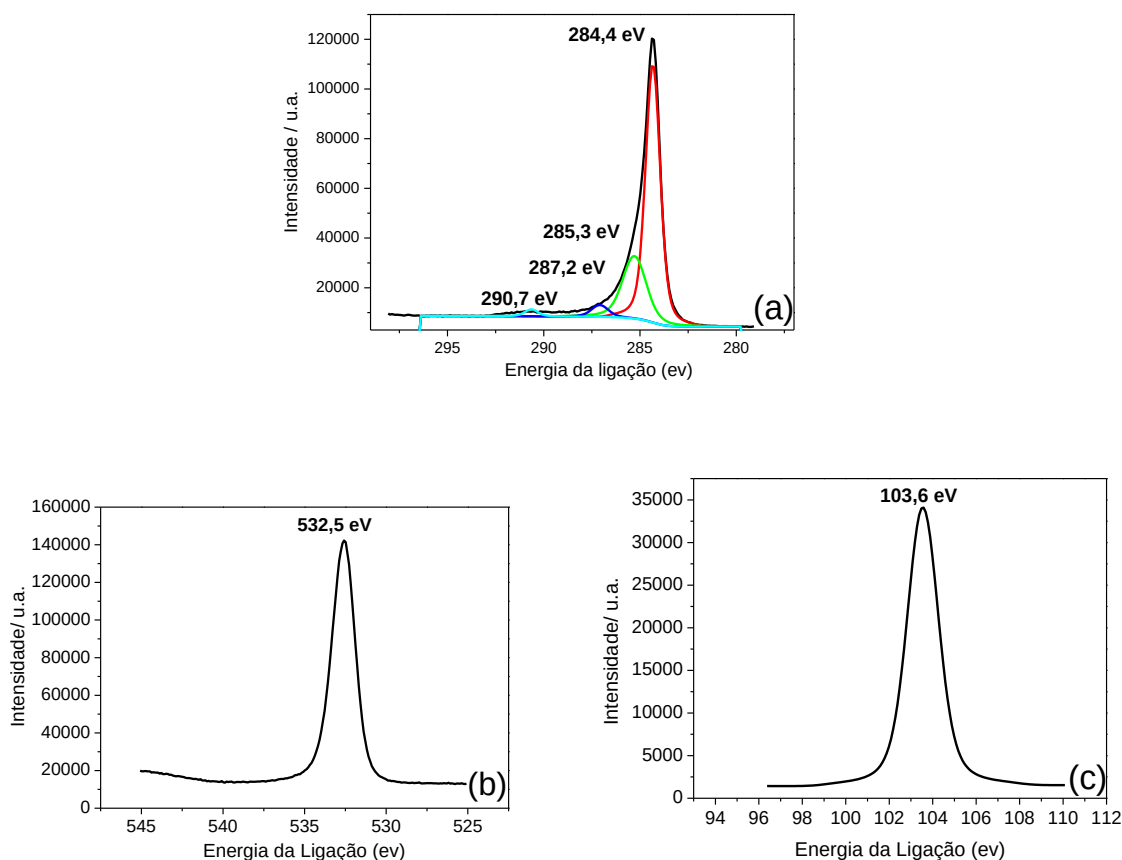


Fonte: O autor.

5.4.4 Espectroscopia De Fotoelétrons De RaiosX (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raiosX é uma técnica importante para estudo da superfície do material, bem como informações a respeito das espécies presentes na estrutura do mesmo. A Figura 18 apresenta os resultados obtidos pela espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios X (XPS) para o ECC/SiO₂. O pico C1s pode ser deconvoluído em quatro componentes (Figura 18 a), o componente correspondente à ligação C=C aparece em 284,4 eV, e os demais em 285,3 eV (C-O); 287,2 eV (C-O-C); 290,7 eV (O-C=O) (87). Na Figura 18 b, foi apresentado os espectros de XPS para o nível de O1s oxigênio ligado ao silício (Si-O), em 532,2 eV, o que está de acordo com a literatura (81,88,89).

Figura 18 - Espectro de XPS do ECC/SiO₂, regiões (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Si 2p.



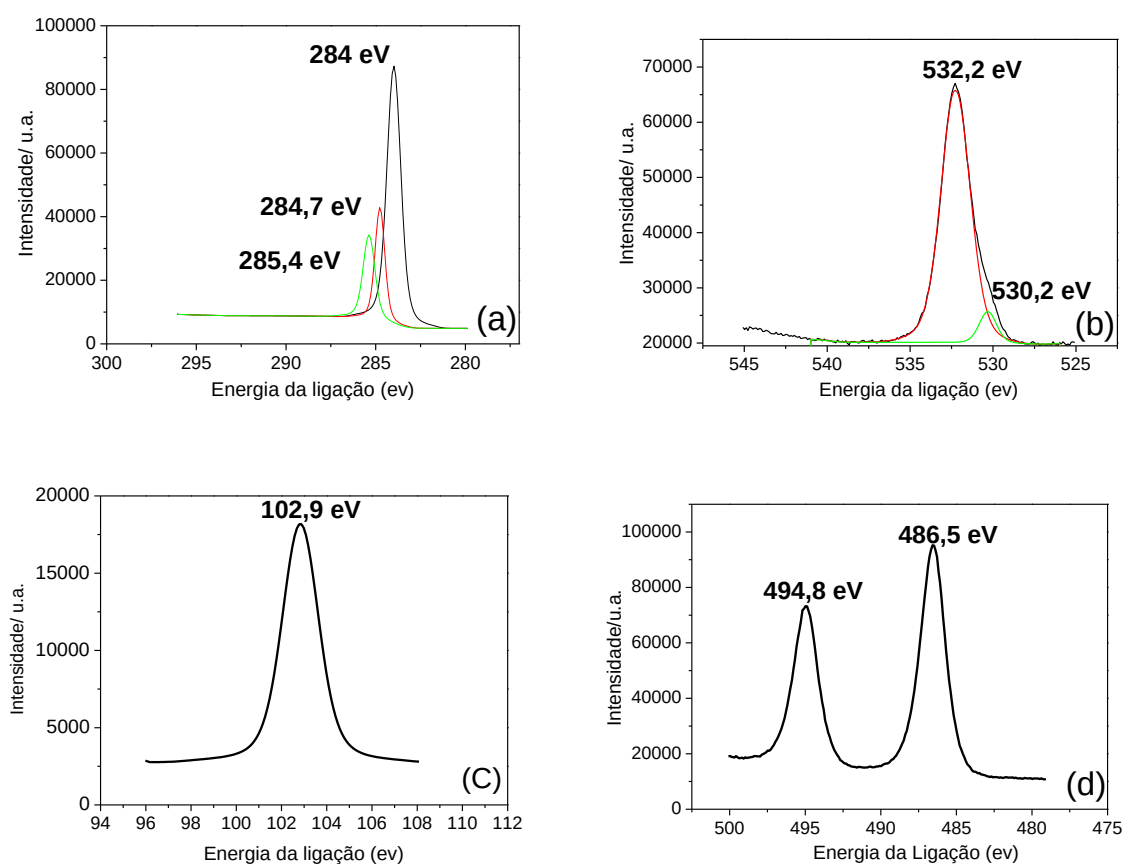
Fonte: O autor.

Como pode ser visto na Tabela 10, para o SnO₂ puro, a energia da ligação do Sn 3d_{5/2} é 486,2 eV, enquanto que para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂, a energia referente ao 3d_{5/2} é deslocada para uma região de maior energia de 486,5 eV (Figura 19 b). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato do átomo de silício Si 2p ser mais eletronegativo do que o estanho, desta forma a polarização da ligação Si-O-Sn diminui a densidade eletrônica no estanho, deslocando a energia da ligação Sn3d para valores mais altos (90). Além disso, foi também observada a presença de um pico a 494,8 eV referente a Sn 3d_{3/2}, cujo valor também é deslocado em relação ao Sn-O, no SnO₂ puro (493,3 eV). Esses deslocamentos na energia de ligação são devido às interações das espécies Sn com SiOH, indicando a formação de ligação Si-O-Sn (10,90).

Pode-se observar ainda na Tabela 10 que a energia de ligação Si2p de Si-O para o ECC/SiO₂ é observada em 103,6 eV, enquanto para ECC/SiO₂-SnO₂, é em

102,9 eV. Para o ECC/SiO₂-SnO₂, o pico de O1s pode ser deconvoluído no sistema em dois componentes, o componente O1s em 532,2 eV e 530,2 eV, relacionado ao oxigênio ligado ao silício (Si-O) e ao oxigênio ligado ao estanho (Sn-O), respectivamente (81,88), Figura 19b. Tais energias de ligações observadas para o ECC/SiO₂-SnO₂ estão de acordo com um sistema similar relatado na literatura, para o material compósito SiO₂-SnO₂, como mostrado na Tabela 10 (10).

Figura 19 - (a) Espectros de XPS do ECC/SiO₂-SnO₂, regiões (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Si 2p; (d) Sn3d.



Fonte: O autor.

Tabela 10 - Valores de energia de ligação (eV) obtidos para os sistemas SnO₂, SiO₂/SnO₂, ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂.

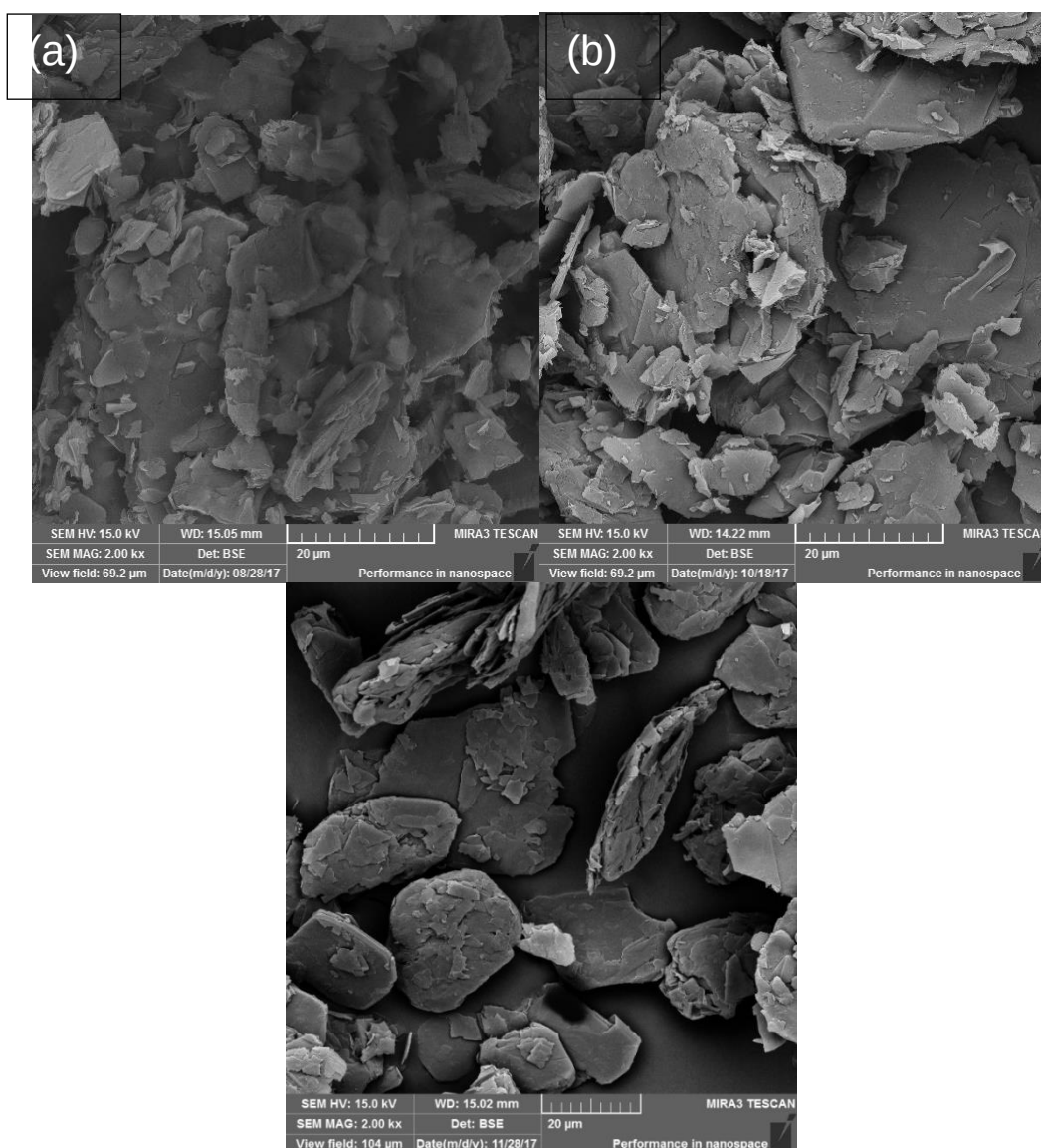
Eletrodo	Si2p (eV)	C (eV)	O1s (eV)	Sn (eV)
	103,6	284,4	532,5	-
ECC/SiO₂		285,3		
		287,2		
		290,7		
	102,9	284,0	532,2	486,5
ECC/SiO₂-SnO₂		284,7	(Si-O)	(Sn 3d5/2)
		285,4	530,2	494,8
			(Sn-O)	(Sn 3d3 /2)
SnO₂			530,4	486,2
	—	—	(Sn-O)	(Sn 3d5/2)
				493,3
				(Sn 3d3 /2)
SiO₂/SnO₂⁽¹⁰⁾	103,4		532,5	486,8
		—	(Si-O)	(Sn 3d5/2)
			530,3	495,4
			(Sn-O)	(Sn3d3 /2)

Fonte: O autor.

5.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) e Espectroscopia De Energia Dispersiva (EDS)

Realizou-se a caracterização morfológica por meio da técnica de MEV/FEG, as imagens estão apresentadas na mesma magnitude para uma melhor comparação entre elas. Na Figura 20, são mostradas as micrografias de MEV/FEG do sistema ECCM (obtida com o precursor MTMOS pela técnica de Lev), ECCT (com precursor TEOS pela técnica de Lev) e ECC/SiO₂ (obtida com o precursor MTMOS pelo método adaptado) onde observou-se que para todos os sistemas um material homogêneo com diferentes tamanhos de partículas.

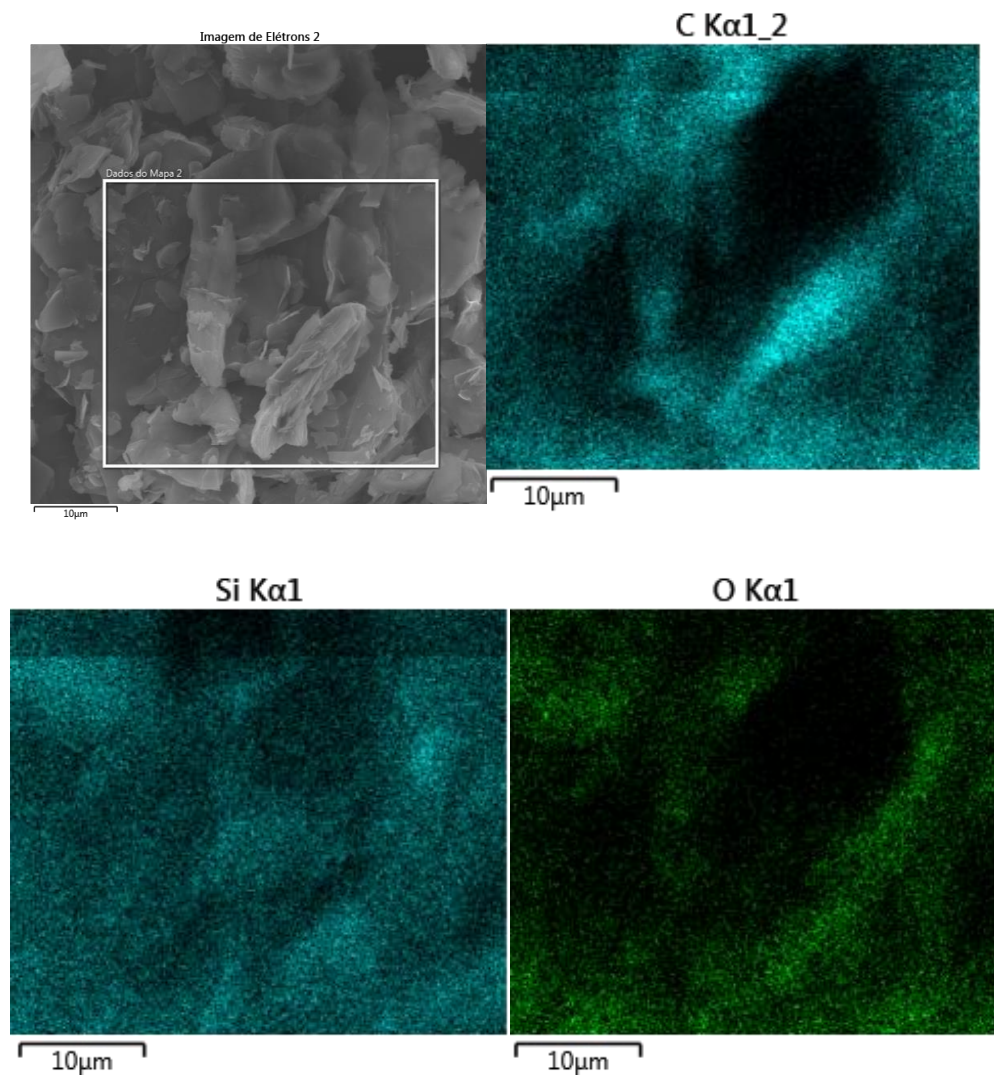
Figura 20 – Imagens de MEV/FEG representativas dos sistemas: (a) ECCM (b) ECCT (c) ECC/SiO₂. Magnificação 2 KX.



Fonte: O autor.

O sistema ECC/SiO₂ (Figura 21), mostrou-se bem homogêneo e de acordo com as análises de EDS, este apresentou em torno de 57,0% de carbono, 25,6% oxigênio e 17,4% silício.

Figura 21 - Imagens de MEV/FEG do compósito ECC/SiO₂ e mapeamento do C, Si e Sn, obtidos utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (2 Kx).

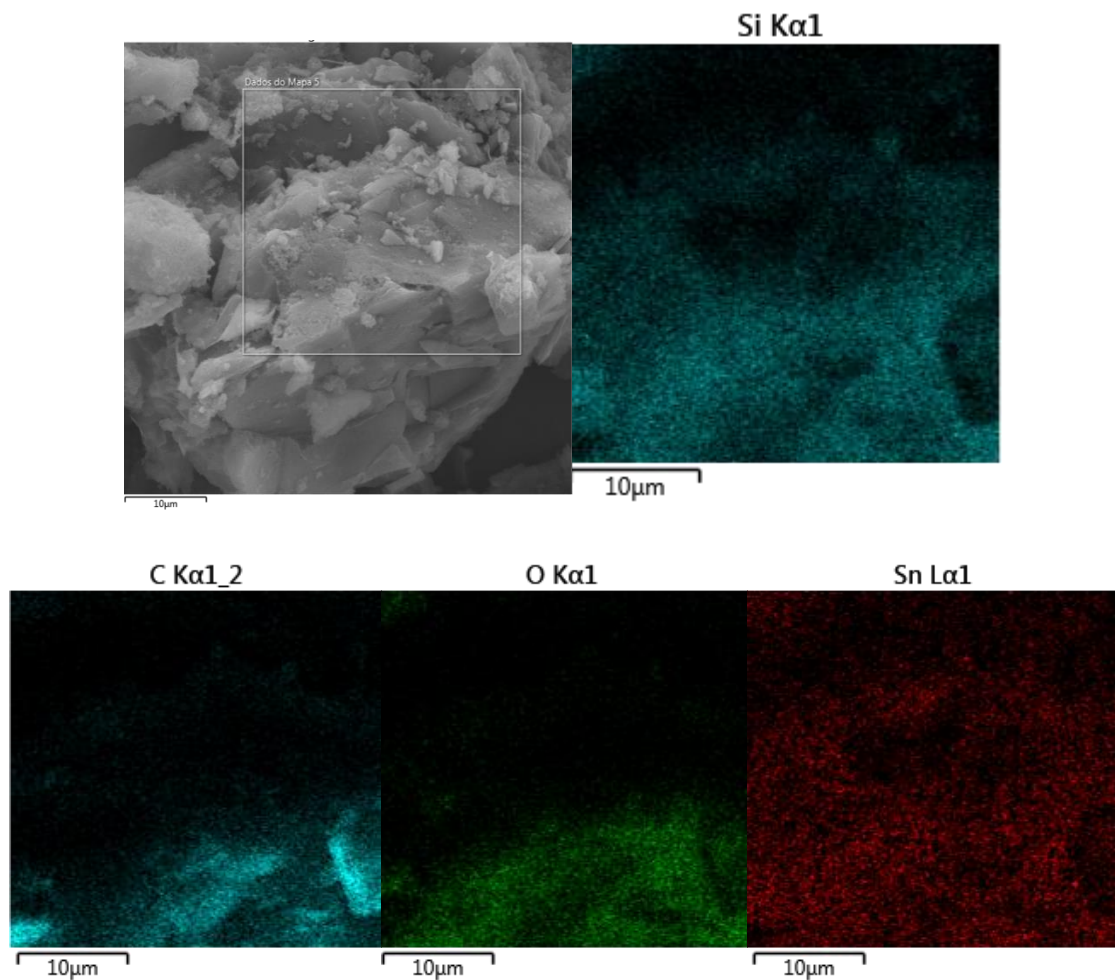


Fonte: O autor.

Na Figura 22 estão apresentadas as imagens (MEV/FEG) do sistema ECC/SiO₂-SnO₂ e foi também realizada análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Na análise de EDS do sistema ECC/SiO₂-SnO₂, (Figura 22) este apresentou 40,8 % carbono; 16,9 % oxigênio e 24,5 % silício e 17,8 % de estanho. Comparando-se as imagens MEV/FEG dos sistemas ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂,

pode ser observado que ambos os compósitos apresentaram uma morfologia heterogênea com ampla variação no tamanho das partículas, não observando-se uma diferença significativa entre as mesmas. A partir da análise de EDS do sistema ECC/SiO₂-SnO₂ pode ser observado que a incorporação dos óxidos ocorreu de forma homogênea e bem dispersa, sem formação ilhas de SnO₂ no material. Adispersão uniforme na matriz de sílica é vantajosa uma vez que favorece a aplicação destes materiais compósitos como sensores eletroquímicos (37,46).

Figura 22 – Imagens de MEV/FEG do compósito ECC/SiO₂-SnO₂ e mapeamento do C, Si e Sn, obtidos utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS).



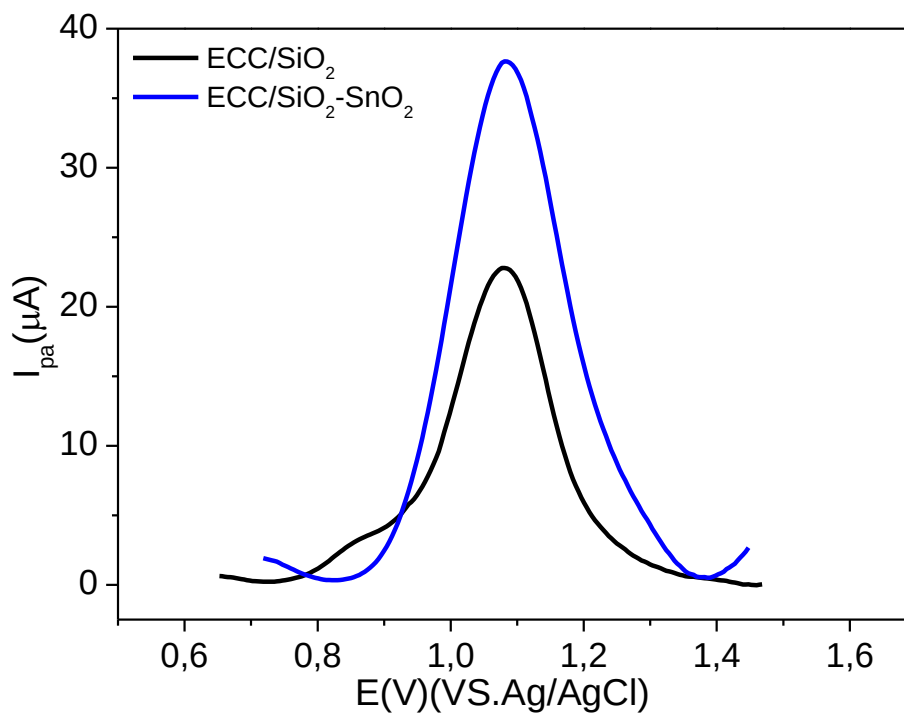
Fonte: O autor.

5.4.6 Aplicação De ECC/SiO₂-SnO₂ Otimizado Para Determinação Voltamétrica De Levofloxacino

Estudos sobre o abuso de antibióticos tem atraído atenção especial pois, estes são desreguladores endócrinos e vem sendo indiscriminadamente descartados no ambiente. O fármaco é amplamente utilizado no tratamento de infecções de aparelho respiratório, urinário, pele e tecidos moles. Para sua detecção utiliza-se geralmente cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), porém os métodos eletroquímicos apresentam vantagens devido a simplicidade do método, rapidez e baixo custo (71). Desta forma, foi verificada a possibilidade de aplicação do eletrodo composto, ECC/SiO₂-SnO₂, como sensor eletroquímico na determinação deste fármaco.

De forma a verificar a potencialidade de aplicação do ECC/SiO₂-SnO₂ para a determinação de LEVO, estudos de voltametria de pulso diferencial (DPV) foram realizados na presença de $1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do fármaco. Para comparação, foi também verificada a resposta do ECC/SiO₂ utilizando as mesmas condições de análise (Figura 23). Na presença da LEVO, o ECC/SiO₂-SnO₂ apresentou um valor de corrente $I_{pa} = 37,64 \text{ } \mu\text{A}$ em $E_{pa} = 1,1 \text{ V}$, enquanto que para o ECC/SiO₂, este aumento de corrente de pico foi de $I_{pa} = 22,78 \text{ } \mu\text{A}$, neste mesmo potencial.

Figura 23 - Voltamogramas do pulso diferencial obtidos na presença de $1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de LEVO utilizando-se o ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂. Condições: solução tampão BR pH = 5,0, $a_{\text{pulso}} = 140 \text{ mV}$, $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$.



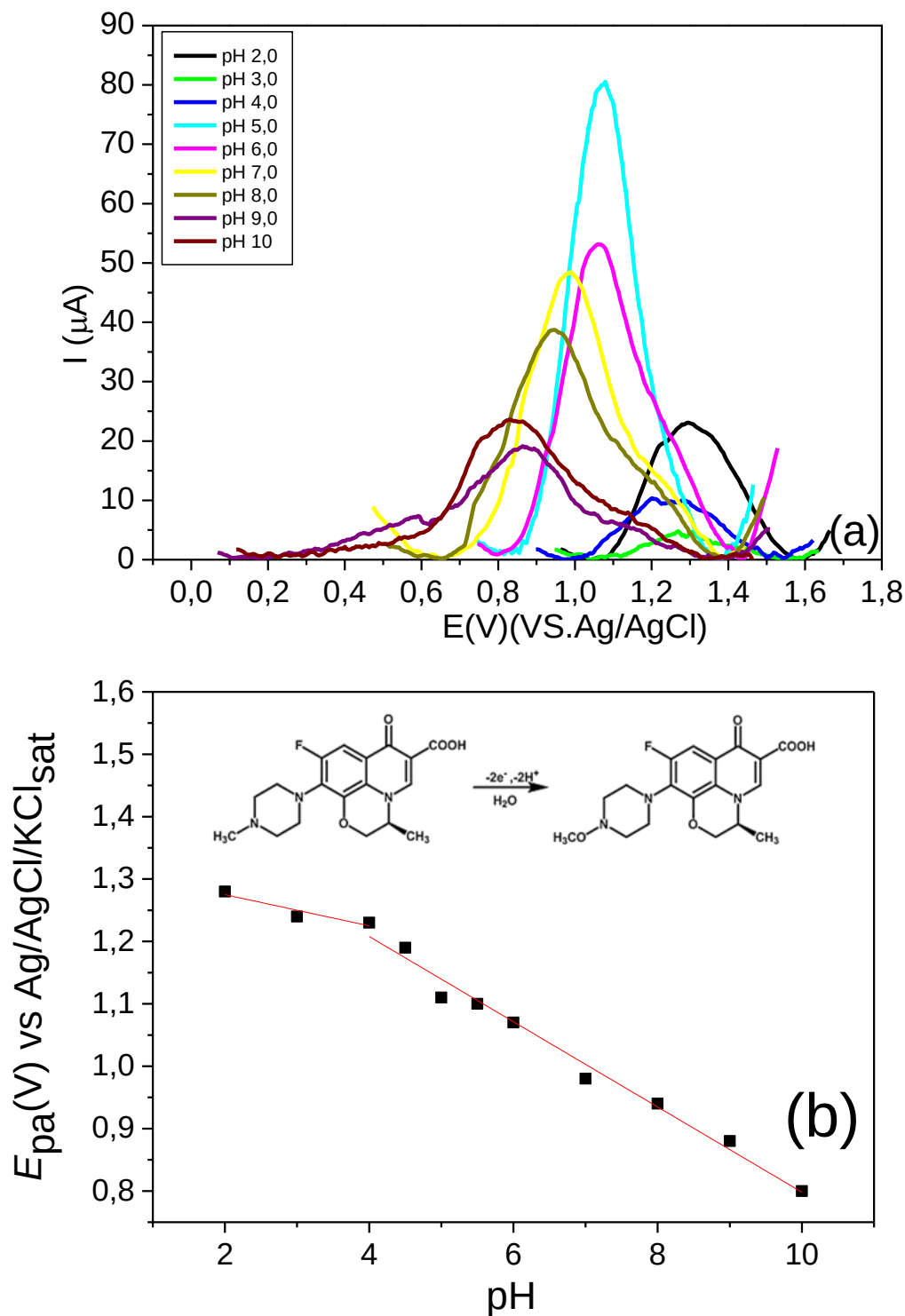
Fonte: O autor.

Este aumento de corrente obtido para ECC/SiO₂-SnO₂ em relação ao ECC/SiO₂, na presença da LEVO, pode ser explicado pelo fato da presença de SnO₂ reduzir consideravelmente a resistência da matriz do sistema em estudo (10, 91). Isso ocorre pois como as propriedades elétricas dependem de variações da composição estequiométrica e da concentração dos átomos e/ou defeitos intersticiais, a inserção

de óxido de estanho na rede de sílica gera vacâncias de oxigênio (notações de Kroger-Vink), que podem levar a mudanças no número de coordenação de estanho e, assim, agindo como ácidos ou bases de Lewis. A presença dessas vacâncias de oxigênio na rede é responsável pelos níveis doadores tipo-n de SnO₂. Considerando o SnO₂ obtido pelo método sol-gel como um aglomerado de cristalitos, cada um se comporta como um semicondutor do tipo n com vacâncias de oxigênio atuando, assim, como doadores de elétrons (92,93).

O estudo do pH é um fator importante para construção de um sensor analítico, o qual influencia diretamente na resposta eletroquímica. Desta forma, primeiramente, avaliou-se a resposta do ECC/SiO₂-SnO₂ na presença de 2×10^{-3} mol L⁻¹ da LEVO, em tampão Britton-Robinson 0,04 mol L⁻¹ na faixa de pH de 2,0 a 10,0, com o objetivo de se encontrar o pH ótimo para as futuras detecções. Observou-se que o fármaco apresenta resposta voltamétrica em toda a faixa de pH estudada (Figura 24 a), sendo a maior corrente obtida em pH 5,0. Adicionalmente, observou-se que os potenciais de pico da LEVO deslocam-se para valores menos positivos à medida que o pH aumenta indicando que o processo redox envolve a transferência de prótons (Figura 24 a) (71,73). Na Fig. 24 b, pode ser observada a presença de duas regiões lineares no estudo de pH, uma na faixa de pH = 2,0 a 4,0 ($E_p = 1,33 \pm 0,03 - 0,025 \pm 0,009$ pH, $R = 0,785$) e, em seguida, um ponto de inflexão na faixa de pH = 4,0 a 10,0 ($E_p = 1,48 \pm 0,02 - 0,07 \pm 0,003$ pH, $R = 0,9833$), relacionado à protonação do grupo piperazina. De acordo com a literatura, os grupos ácidos carboxílicos presentes na molécula de levofloxacino apresentam $pK_{a1} = 5,59$ e os grupos piperazina $pK_{a2} = 7,94$ (94). Tais valores indicam que, em pH 5,0, os grupos ácidos carboxílicos estão parcialmente protonados, enquanto o grupo piperazina está totalmente protonado. Assim, estas são as condições ideais para a detecção do fármaco. Na Figura 24 b inserida, mostra o processo redox da LEVO, de acordo com a literatura (85).

Figura 24 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo ECC/SiO₂.SnO₂ na presença de $2 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ de levofloxacin em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ na faixa de pH de 2,0 a 10,0 e (b) Relação entre potencial e pH e reação do processo de oxidação da LEVO.



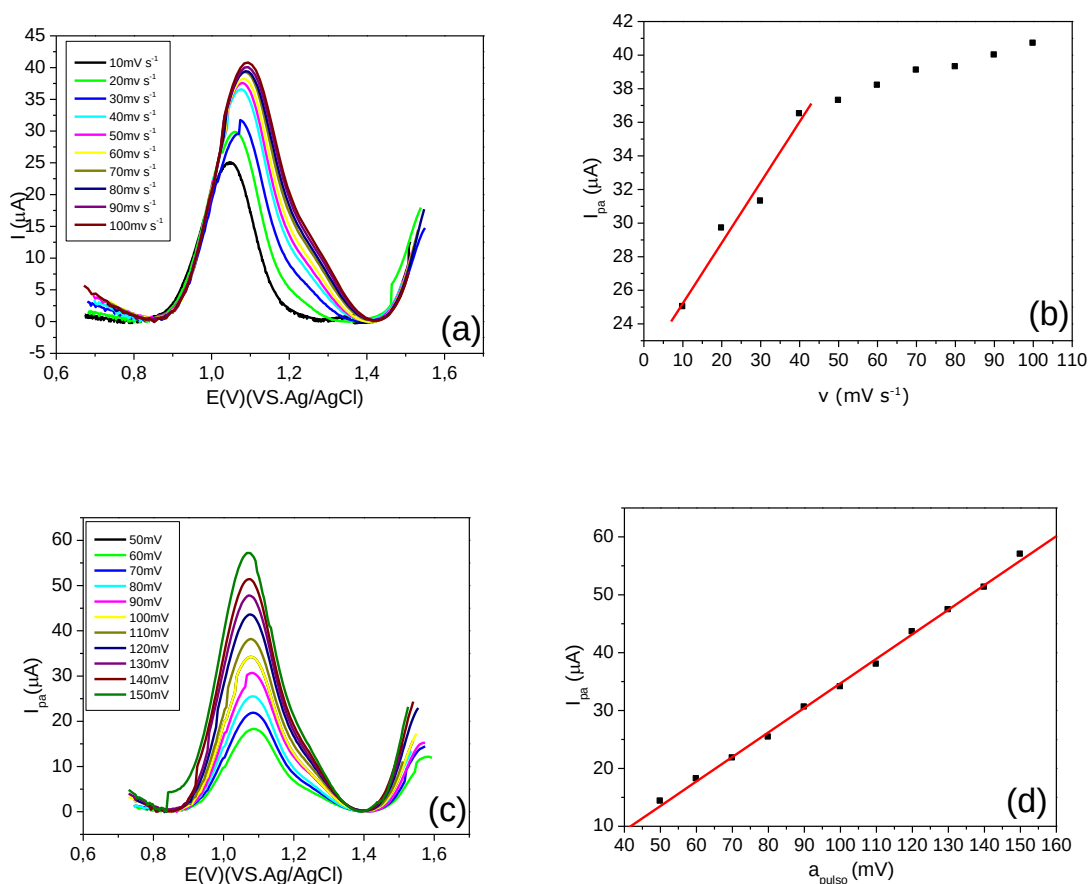
Fonte: O autor.

5.4.6.1 Otimização dos parâmetros de VPD (Voltametria de pulso diferencial) para determinação de levofloxacino

Com o objetivo de se obter um maior valor na resposta de corrente para a determinação de levofloxacino, os parâmetros instrumentais como: velocidade de varredura (v) e amplitude do pulso de potencial (a_{pulso}) foram otimizados. Todas as medidas foram realizadas em solução tampão BR, pH = 5,0 em concentração fixa de levofloxacino de $2 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹. Os intervalos estudados para os diferentes parâmetros foram $v = 10$ a 100 mVs^{-1} e $a_{\text{pulso}} = 50$ a 150 mV. Cada parâmetro foi estudado separadamente mantendo-se fixo o valor padrão do outro parâmetro sendo estes fixados em $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ou $a_{\text{pulso}} = 100$ mV.

Avaliou-se o efeito da variação da velocidade de varredura na resposta do eletrodo frente a LEVO, com a amplitude fixada em $a_{\text{pulso}} = 100$ mV. Observou-se uma linearidade na faixa de 10 mVs^{-1} a 40 mVs^{-1} , e escolheu-se $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$ devido ao maior valor de corrente (Figura 25b). Na otimização da amplitude de pulso a velocidade foi fixada em $v_{\text{padrão}} = 50 \text{ mVs}^{-1}$, e variou-se a amplitude de pulso a qual apresentou-se linear em toda a faixa estudada. Portanto, escolheu $a_{\text{pulso}} = 140$ mV como valor ótimo devido a maior corrente e melhor definição do pico (Figura 25d).

Figura 25– (a) Voltamogramas de DPV para o eletrodo do ECC/SiO₂.SnO₂ na presença de 2×10^{-3} mol L⁻¹ de levofloxacinio em tampão BR (pH = 5,0) com variação de $v = 10$ mVs⁻¹ a 100 mVs⁻¹ mantendo-se $a_{\text{pulso}} = 100$ mV (b) Correlação obtida entre I_{pa} e v (c) variação da $a_{\text{pulso}} = 50$ mV - 150 mV mantendo-se $v_{\text{padrão}} = 50$ mVs⁻¹ (d) Correlação obtida entre I_{pa} e a_{pulso} .



Fonte: O autor.

A Tabela 11, apresenta um resumo das faixas estudadas de velocidade de varredura (v) e amplitude do pulso de potencial (a_{pulso}) e os resultados obtidos na otimização dos parâmetros da VPD para a determinação da LEVO.

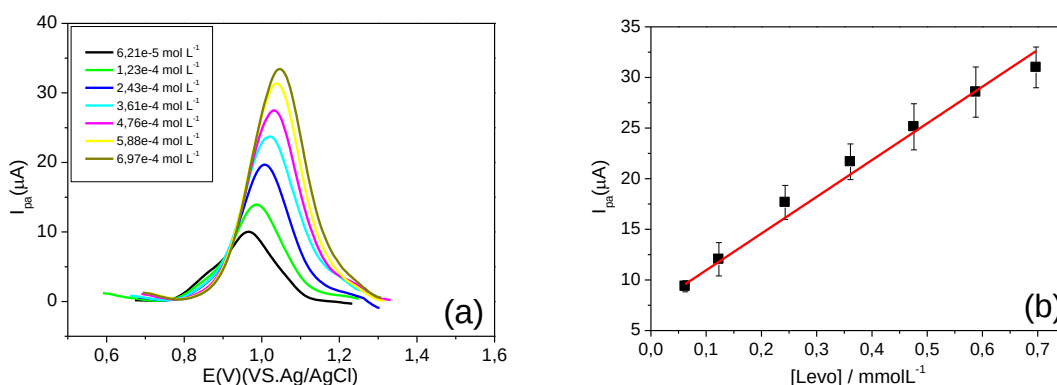
Tabela 11 – Parâmetros, faixas estudadas e valores otimizados para determinação de levofloxacinio.

Parâmetros	Faixa estudada	Valor otimizado
Velocidade de varredura (v)	10 a 100 mV s ⁻¹	40 mV s ⁻¹
amplitude do pulso de potencial (a_{pulso})	50 a 150 mV	140 mV

Fonte: O autor.

Sob condições otimizadas (tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ a $\text{pH} = 5,0$, $\nu = 40 \text{ mV s}^{-1}$ e $a_{\text{pulso}} = 140 \text{ mV}$) foram construídas curvas analíticas ($n = 3$) no intervalo de concentração de $6,21 \cdot 10^{-5}$ a $6,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (a partir de uma solução padrão de LEVO de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). A equação da reta obtida pela regressão linear de três curvas analíticas (Figura 26) foi: $I_{\text{pa}} = 8 \times 10^{-6} + 0,0320 C_{\text{levo}}$, com $R = 0,995$.

Figura 26 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial para ECC/SiO₂-SnO₂ em diferentes concentrações de levofloxacino em tampão BR ($\text{pH}=5,0$) com $\nu = 40 \text{ mVs}^{-1}$ e $a_{\text{pulso}} = 140 \text{ mV}$. (b) Curva analítica.



Fonte: O autor.

Os limites de detecção e quantificação para o ECC/SiO₂-SnO₂ foram determinados de acordo com as recomendações da IUPAC (93). Os valores encontrados foram: $\text{LD} = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{LQ} = 3,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Na Tabela 12, está uma comparação dos valores dos parâmetros analíticos obtidos neste trabalho com outros descritos na literatura.

Tabela 12 – Exemplos de diferentes técnicas analíticas reportadas na literatura para detecção da LEVO.

Técnica	Dispositivo	LD (molL ⁻¹)	LQ (molL ⁻¹)	Referência
Voltametria de pulso diferencial	Ag/CeO ₂ - Au/GCE*	1,0x10 ⁻⁸	-	TANG et al, 2014 ⁽⁷¹⁾
Voltametria de pulso diferencial	MIP/G-AuNPs**	5,3x10 ⁻⁷	-	WANG et al, 2014 ⁽⁶⁷⁾
UV	-	5,66x10 ⁻⁸	1,72x10 ⁻⁸	MALEQUE et al, 2012 ⁽⁷⁰⁾
Voltametria de varredura linear	MWNT_PAR***	4,0x10 ⁻⁷	-	CHI, et al 2008 ⁽⁹⁵⁾
HPLC	-	7x10 ⁻⁷	2,15x10 ⁻⁶	BELAL, et al 2013 ⁽⁶⁸⁾
Voltametria de pulso diferencial	ECC/SiO ₂ -SnO ₂	1,13x10 ⁻⁵	3,80x10 ⁻⁵	Este trabalho CIÓRCERO, et al. 2017 ⁽⁵⁵⁾

* Ag/CeO₂-Au/GCE- Carbono vítreo modificado com nanopartículas AgNps e nanofibras compósitas-Ce-Au;

** MIP/G-AuNPs – polipirrol molecularmente impresso com AuN_{ps} e grafeno;

*** MWNT_PAR - Eletrodo modificado com filme polimérico de alizarina e nanotubos de carbono.

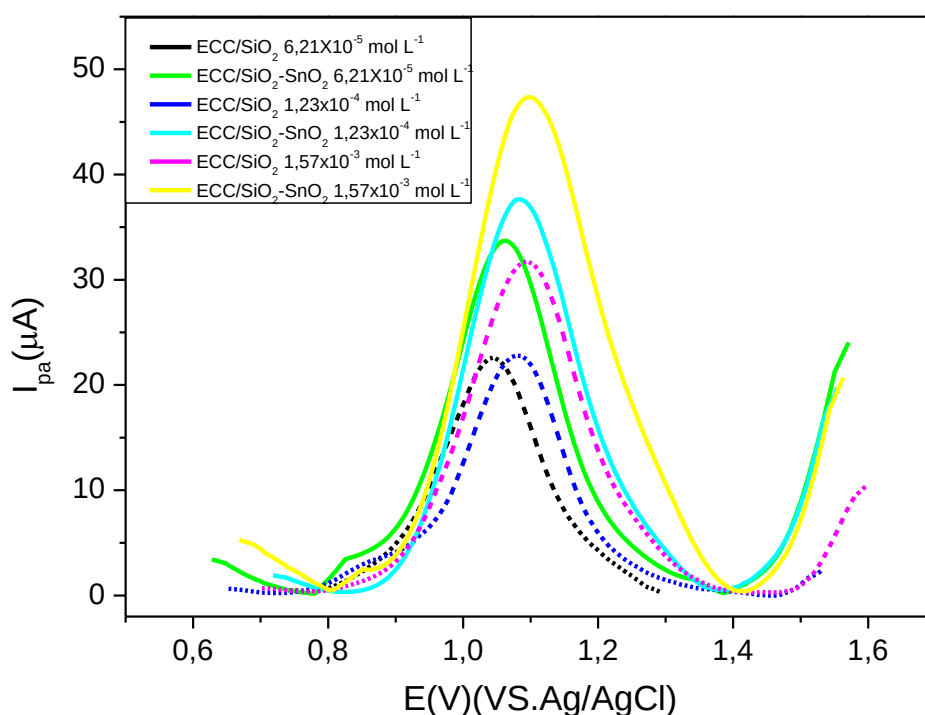
Fonte: O autor.

Pode ser observado a partir da Tabela 12, que o ECC/SiO₂-SnO₂ apresentou valores de LD e LQ um pouco maiores quando comparados a outros sistemas descritos na literatura. Algumas técnicas descritas, no entanto, requerem um maior preparo da amostra para análise, além de serem mais onerosas, tais como HPLC. Pode ser constatado também que alguns sistemas de eletrodos empregam nanopartículas metálicas, as quais possibilitam o aumento da área superficial, proporcionando um significativo incremento da resposta eletroquímica. Entretanto, a vantagem na utilização ECC/SiO₂-SnO₂ é que este apresenta uma alta estabilidade, mantendo a sua resposta por um período de aproximadamente 4 anos, simplicidade do método de preparação além da inexistência de eletrodos de carbono cerâmico para a detecção deste fármaco na literatura. Adicionalmente, como o objetivo de

aplicação do mesmo seria na detecção em fármacos não há a necessidade de detecção em níveis de concentração muito baixos.

No caso do ECC/SiO₂, não houve uma faixa de resposta linear para a construção da curva analítica. Porém, com o objetivo de comparar as respostas dos eletrodos ECC/SiO₂ e o ECC/SiO₂-SnO₂, foram obtidos voltamogramas em três concentrações distintas da LEVO, sob as mesmas condições de análise (Figura 27). Para o eletrodo do ECC/SiO₂-SnO₂, um aumento de corrente com o aumento da concentração foi observado, sendo que esse mesmo comportamento não foi constatado para o sistema ECC/SiO₂. Além disso, em todas as concentrações correntes menores foram obtidas para este sistema.

Figura 27 – Voltamogramas de pulso diferencial para ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂, na presença de diferentes concentrações de LEVO, em solução tampão BR(pH=5,0) com $\nu = 40 \text{ mVs}^{-1}$ e $a_{\text{pulso}} = 140 \text{ mV}$.



Fonte: O autor.

5.5 Síntese e caracterização eletroquímica dos materiais compósitos ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e ECC/SiO₂-Nb₂O₅

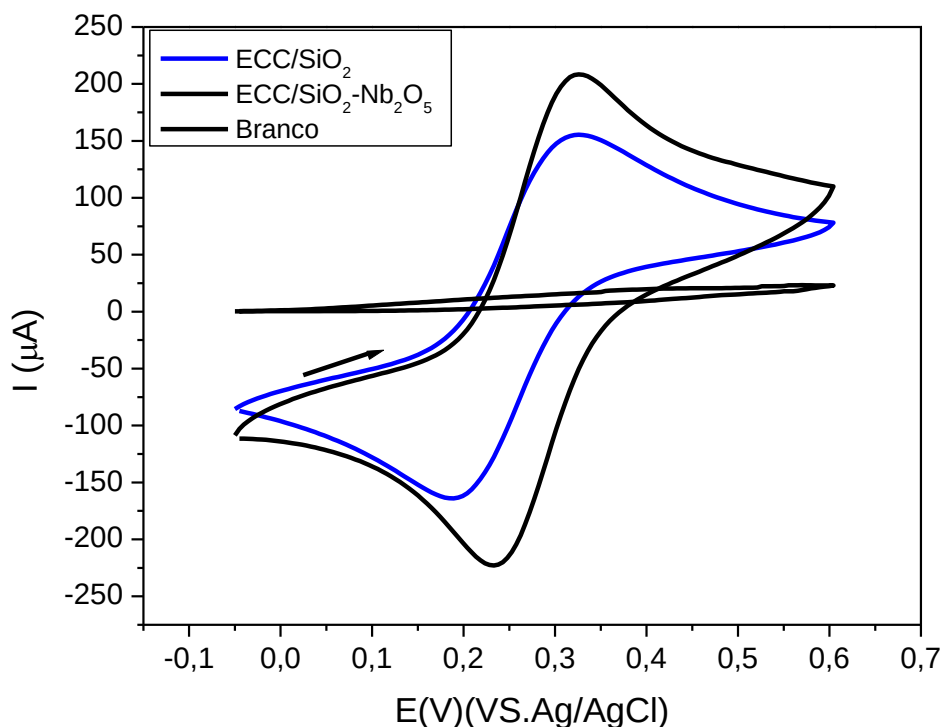
É conhecido da literatura que a adição de Nb₂O₅ em cerâmicas a base de SnO₂ proporciona um aumento da condutividade, desta forma, a incorporação do

pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) no ECC/ SiO_2 - SnO_2 pode reduzir ainda mais a resistência elétrica interna da matriz de sílica (20,56).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor tipo “n” com band gap variando de 3,1 a 4,0 eV. Este possui sítios ácidos de Brønsted e Lewis, e características anfotéricas, podendo ser dissolvido tanto em ácidos e bases fortes. A ampla variação da ligação Nb-O, de estruturas, além da possibilidade de combinação com outros óxidos resultam em propriedades únicas, as quais possibilitam a utilização destes óxidos como catalisadores de diversas reações químicas (64). Desta forma, o objetivo de incorporar o óxido de nióbio na rígida matriz da sílica consiste em aumentar a estabilidade e o número de sítios ácidos, além de incrementar as propriedades condutoras do material.

A síntese do ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 foi realizada mediante a adição do precursor inorgânico na forma de cloreto de nióbio (NbCl_5). Nos voltamogramas cíclicos obtidos na Figura 28 para o ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 , observou-se uma boa resolução dos picos anódicos e catódicos, com uma melhor reversibilidade e maiores correntes de pico em comparação ao ECC/ SiO_2 . O ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 apresentou $I_{pa} = 196 \mu\text{A}$; $I_{pc} = 190 \mu\text{A}$ e uma relação $I_{pa}/I_{pc} = 1,022$ e $\Delta E_p = 94 \text{ mV}$.

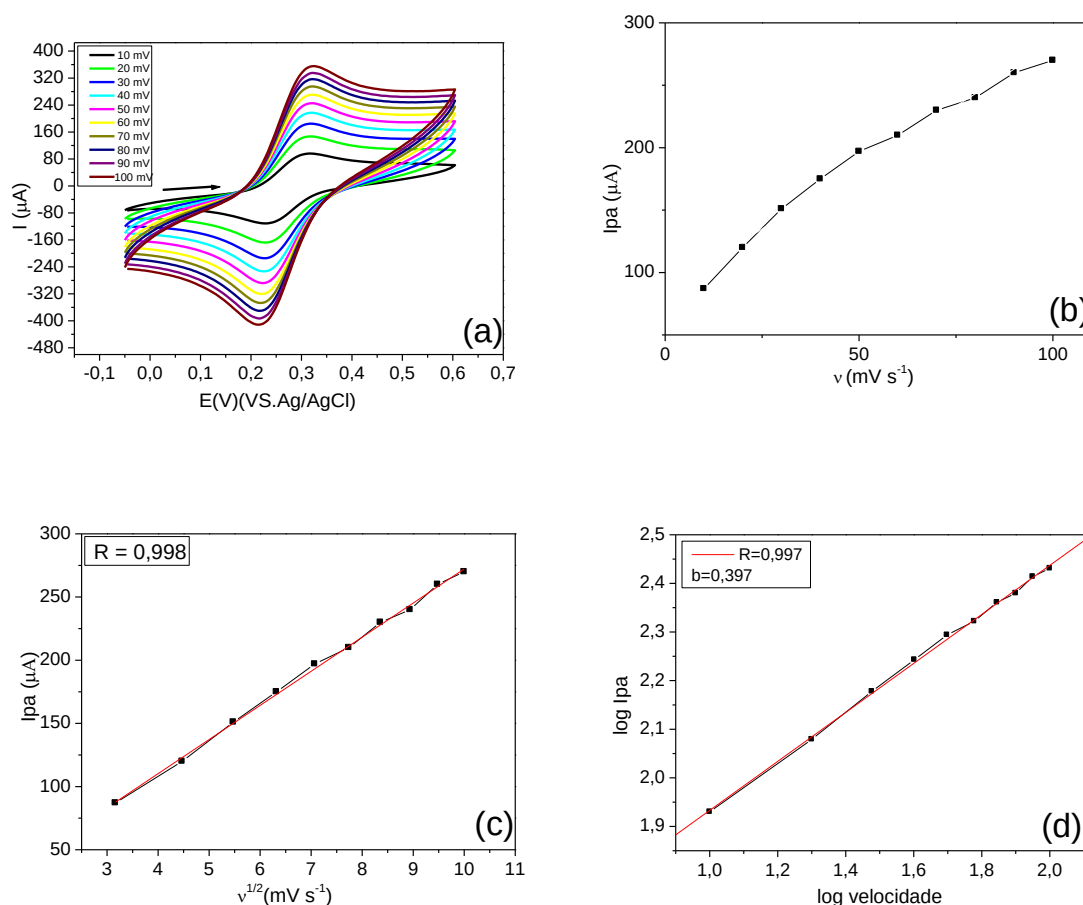
Figura 28 – Voltamogramas cíclicos obtidos para ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e ECC/SiO₂, realizados na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 5,0 mmol, ν = 50 mV.s⁻¹.



Fonte: O autor.

Nas Figuras 29a, estão representados os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varreduras, para o material ECC/SiO₂-Nb₂O₅. A relação entre as correntes de pico anódica (I_{pa}) e as diferentes velocidades de varredura (I_{pa} vs ν ou I_{pa} vs $\nu^{1/2}$) estão ilustradas nas Figuras 29 b e c. O gráfico I_{pa} vs ν apresentou um coeficiente de correlação igual a $R = 0,968$ e no gráfico de I_{pa} vs $\nu^{1/2}$, $R = 0,998$, o que indica que o processo de transferência de massa é controlado pela difusão, devido ao maior valor do R para o gráfico I_{pa} vs $\nu^{1/2}$. De modo a confirmar o processo de transferência de massa obteve-se gráfico de $\log \nu$ vs $\log I_{pa}$ (Figura 29 d) e a partir deste obteve-se o coeficiente angular $b = 0,397$ o que corrobora com o processo já verificado (77).

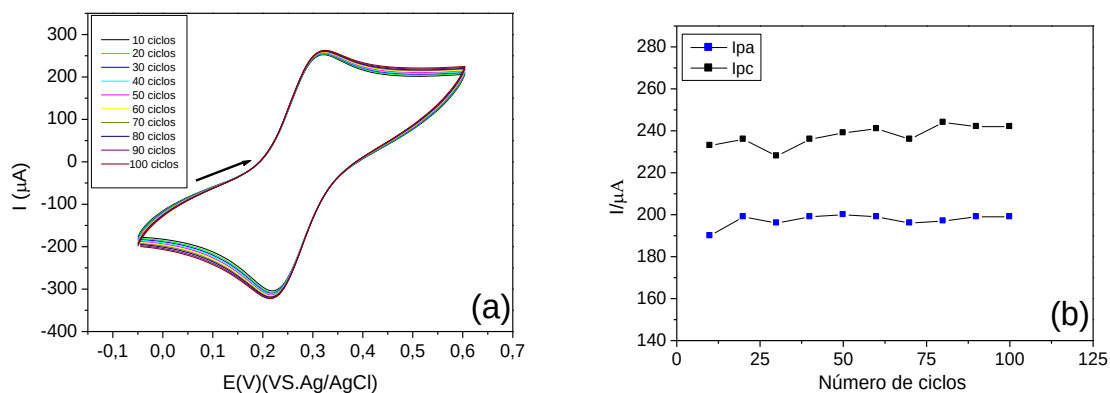
Figura 29 – (a) Voltamogramas cíclicos para o sistema ECC/SiO₂-Nb₂O₅ realizados na presença de 5,0 mmol [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, com a velocidade de varredura variando entre 10 a 100 mVs⁻¹, (b) Gráfico de I_{pa} vs v (c) I_{pa} vs v^{1/2} (d) log I_{pa} vs log v.



Fonte: O autor.

A fim de verificar a repetibilidade da resposta eletroquímica foram obtidos voltamogramas consecutivos onde verificou-se que após a varredura de 100 ciclos ocorreu uma variação do I_{pa} de 4,73% e do I_{pc} de 3,86% (Figura 30 b). Portanto, pode-se concluir, após sucessivas varreduras, que não ocorreram variações significativas nas correntes de pico, podendo este sistema ser utilizado na construção de sistemas eletroanalíticos devido a sua estabilidade.

Figura 30 - (a) Estudo da estabilidade para o sistema ECC/SiO₂-Nb₂O₅ (b) variação de I_{pa} e I_{pc} em função do número de ciclos voltamétricos na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 5,0 mmola v= 50 mV.s⁻¹.

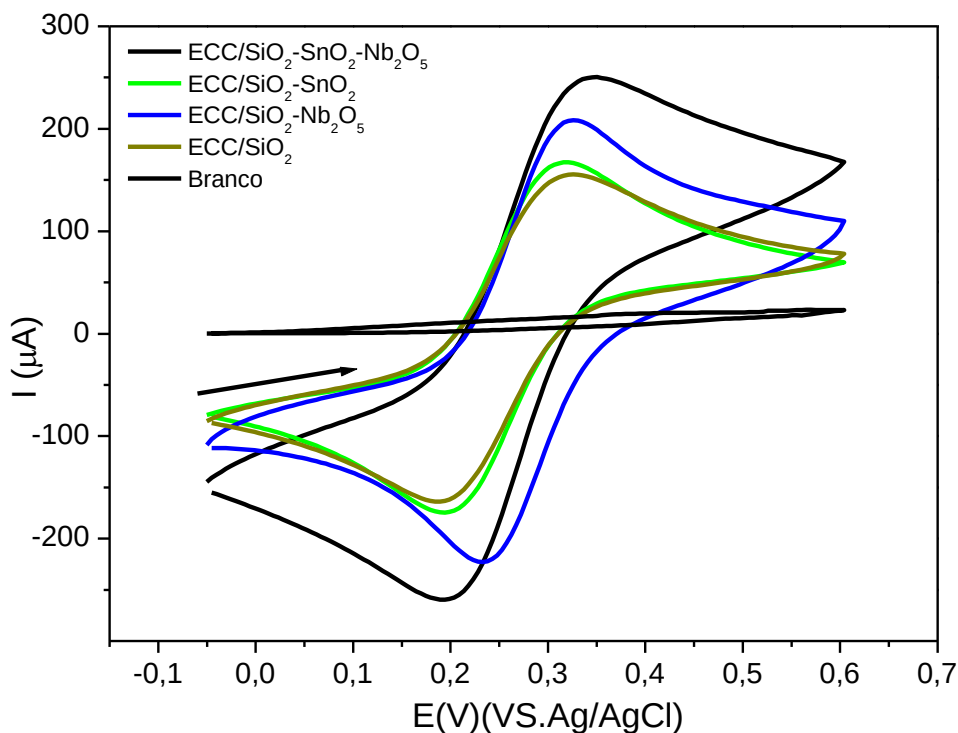


Fonte: O autor.

Uma vez que melhores respostas voltamétricas foram obtidas tanto para o ECC/SiO₂-SnO₂ como o ECC/SiO₂-Nb₂O₅ em relação ao ECC/SiO₂, dando continuidade aos estudos, realizou-se também a incorporação conjunta dos precursores inorgânicos, SnO₂ e Nb₂O₅, na estrutura da rede de sílica obtida a partir do processo sol-gel, com o objetivo de verificar como a incorporação Nb₂O₅ pode influenciar nas propriedades eletroquímicas do ECC/SiO₂-SnO₂.

Para a obtenção do ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ realizou-se a síntese do material de carbono cerâmico modificado com dois precursores inorgânicos ((C₄H₁₁)₂Sn(OCOCH₃)₂ e NbCl₅), de forma a incorporar ambos os óxidos de estanho e nióbio na rede de sílica e verificar a influência destes nas propriedades eletroquímicas dos sistemas em estudo. Na Figura 31, é mostrado o voltamograma cíclico para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅, o qual apresentou uma relação I_{pa}/I_{pc} = 1,04 μA e ΔE_p = 115,8 mV, e um comparativo com os sistemas ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂, a partir do qual se observa claramente que no sistema onde adicionou-se o precursor inorgânico de estanho juntamente com o de nióbio obteve-se uma maior resposta de corrente e uma melhor resolução dos picos anódicos e catódicos, obtendo-se um I_{pa} = 214,4 μA; I_{pc} = 224,70 μA. Na Tabela 13, estão mostrados os parâmetros eletroquímicos para os diferentes sistemas, evidenciando que a adição dos precursores inorgânicos auxilia no aumento da corrente e significativo incremento nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos de carbono cerâmico.

Figura 31 – (a) Voltamogramas cíclicos dos sistemas ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅; ECC/SiO₂-Nb₂O₅; ECC/SiO₂-SnO₂ e ECC/SiO₂ realizados na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 5,0 mmol, $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: O autor.

Tabela 13 - Parâmetros voltamétricos obtidos para os eletrodos compósitos obtidos.

Eletrodo	$I_{pa} (\mu A)$	$I_{pc} (\mu A)$	$\Delta E_p (mV)$	I_{pa}/I_{pc}
ECC/SiO ₂	147,0	145,9	132	1,008
ECC/SiO ₂ -SnO ₂₍₂₅₎	167,4	160,0	123	1,029
ECC/SiO ₂ -SnO ₂	222,0	225,0	165	0,986
ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅	196,0	190,0	94	1,022
ECC/ SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅	214,4	224,70	150	0,960

Fonte: O autor.

A vantagem do emprego de diferentes dopantes é que esses levam a diferentes propriedades nos materiais finais obtidos. O dióxido de estanho facilita a condutividade devido a formação de defeitos pontuais intrínsecos, podendo ser estes: vacâncias de oxigênio V_O , estanho intersticial Sn_i ou defeitos extrínsecos (impureza ou dopantes). O efeito gerado pela adição destes óxidos (estanho e

nióbio) foi analisado através das notações de Kroger-Vink (96) e as reações de defeitos geradas estão representadas nas equações 2 e 3.



Sabe-se que a presença de Sn^{+2} perturba a eletroneutralidade do cristal gerando uma deficiência em carga positiva, ou excesso de carga negativa, tal excesso é compensado pela formação das vacâncias de oxigênio para cada íon Sn^{+2} que foi formado na estrutura, a formação destas vacâncias de oxigênio podem ser descritas como representado na equação 4 e 5. Esta vacância de oxigênio se forma quando o átomo de oxigênio é transferido de um sítio regular da rede cristalina para o estado gasoso, os parâmetros obtidos são: M (metal adicionado), O_O^x representa oxigênio no lugar de oxigênio na rede com carga neutra, $V_{\dot{O}}$ representa vacância de oxigênio na rede com carga +2.

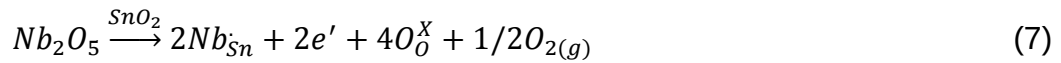


Corroborando com a literatura observou-se um aumento da condutividade do material com a adição do óxido de estanho na estrutura da rede da sílica, provavelmente devido a formação de vacâncias de oxigênio que facilitam a difusão do estanho pela rede melhorando o processo de transferência de elétrons e densificação deste material (Equação 6) (97). Estas vacâncias de oxigênio podem levar a mudança no número de coordenação do estanho e assim estes atuarem como ácidos e bases de Lewis (98). Na (equação 6) Sn_{Si}^x representa um átomo de estanho na posição do silício na rede; O_O^x refere-se a um oxigênio na posição do oxigênio e por isso não há mudança de carga (x) e $V_{\dot{O}}$ representa a formação de uma vacância (V) na posição de um oxigênio O, com carga efetiva +2.



Foi observado um efeito mais pronunciável quando o nióbio é adicionado como dopante juntamente com o estanho, pois devido a sua diferença de carga ($1e^-$) (Figura 32), este facilita a transferência de elétrons, aumentando a condutividade

elétrica, pois um íon pentavalente se torna um doador de elétrons na rede do SnO_2 (equação 7) (20,96).

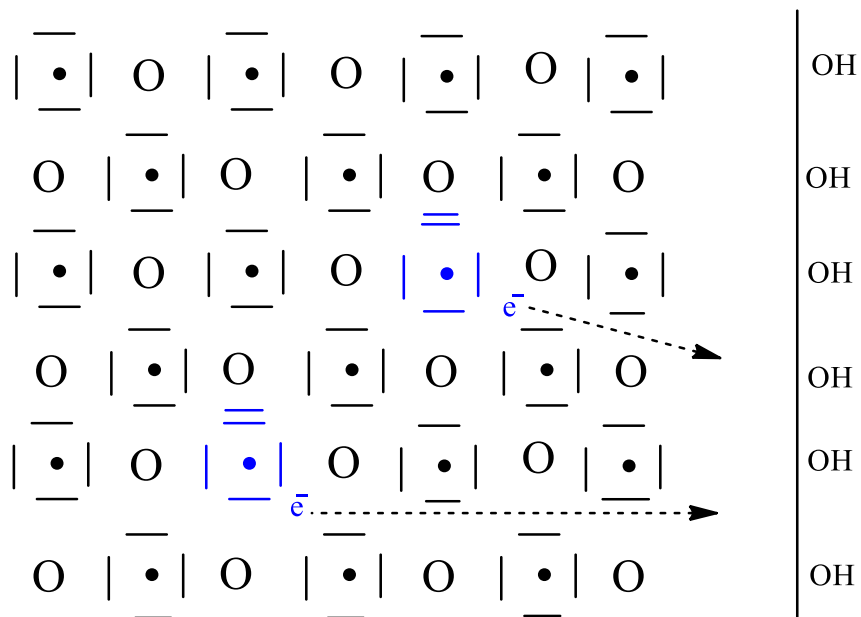


Ainda, utilizando-se das notações de Kroger-Vink (96), a qual permite fazer um balanço das mudanças de carga eletrostáticas envolvidas na dopagem, assim como estudar tipos de vacâncias que poderão vir a ser formadas. Se tomarmos o estanho como parte da estrutura da rede da sílica e então adicionarmos o nióbio a sua estrutura (equação 8) temos: $(4 \text{Nb}_{\text{Sn}})$ quatros átomos de nióbio na posição do estanho com carga efetiva +1; 10O_0^x refere-se a dez oxigênios na posição do oxigênio, sem mudança de carga; $V_{\text{Sn}}^{4'}$ formação de uma vacância (V) na posição de um estanho Sn, com carga efetiva -4 (96).



Na literatura é descrito que quando cátions são adicionados na rede do SnO_2 levam ao aparecimento de novos níveis de energia entre as bandas, os quais facilitam a mobilidade dos elétrons, bem como um aumento na superfície específica criando defeitos pontuais correspondentes a falta ou excesso de elétrons (99), assim como representado na Figura 32.

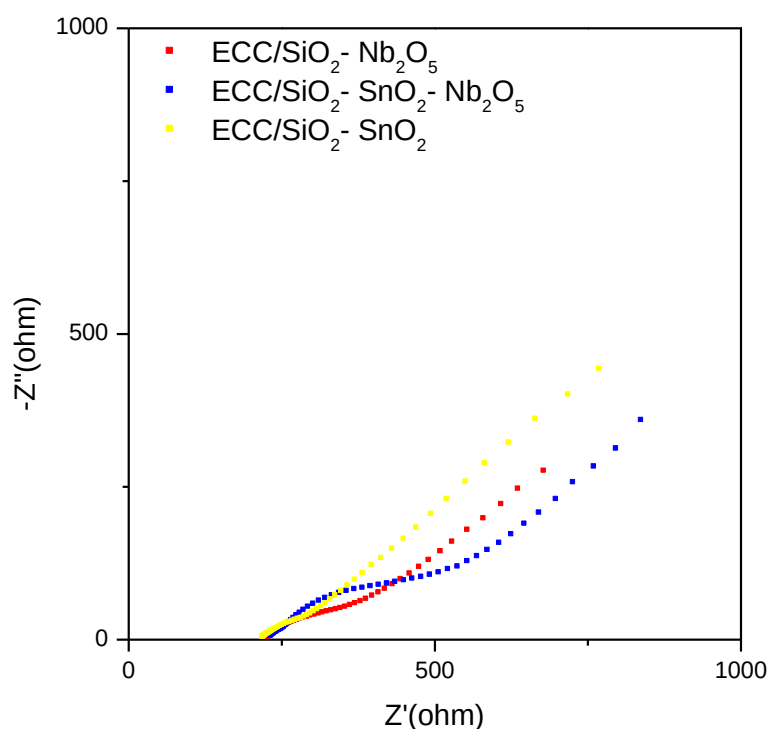
Figura 32 - Representação do processo de mobilidade de elétrons envolvido na substituição parcial do nióbio na rede.



Fonte: Adaptação (97)

Na Figura 33 obteve-se os espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos em estudos (Diagramas de Nyquist), cujos valores de R_{ct} se encontram na Tabela 14 (75,76). A partir dos Diagramas de Nyquist pode ser observado um decréscimo significativo nos valores de R_{ct} dos ECC após a incorporação dos óxidos em relação ao ECC/SiO₂. Dentre estes, o que apresentou menor valor de R_{ct} foi o ECC/SiO₂-SnO₂. Por outro lado, o sistema ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ não apresentou um decréscimo significativo do R_{ct} como esperado, em relação ao ECC/SiO₂-SnO₂ e o ECC/SiO₂-Nb₂O₅ (Tabela14). Uma possível explicação para este comportamento pode estar relacionada a pequena quantidade de precursor inorgânico de nióbio adicionado, em relação ao ECC/SiO₂-SnO₂, evidenciando a necessidade de otimização também deste procedimento de síntese. Entretanto, tais resultados comprovam que a incorporação dos óxidos na estrutura da sílica proporciona uma melhora significativa no processo de transferência de elétrons na interface eletrodo-solução, diminuindo assim a resistência a transferência de carga.

Figura 33 – Espectros de impedância eletroquímica obtidos em de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ 5,0 mmola $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: O autor.

Tabela 14 – Valores de R_{ct} obtidos para os diferentes eletrodos de carbono cerâmico.

Eletrodo	$R_{ct} (\Omega)$
ECC /SiO ₂ -Nb ₂ O ₅	410
ECC /SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅	351
ECC /SiO ₂ -SnO ₂	273

Fonte: O autor.

Outra técnica que pode ser utilizada de forma complementar a discussão sobre a ação dos dopantes nas propriedades condutoras do sistema consiste na determinação das energias de *band gap*, obtidas a partir do pó dos materiais em estudo. Sabe-se que, os semicondutores são caracterizados por terem uma banda de condução (BC) vazia enquanto a banda de valência está preenchida por elétrons, e entre estas bandas se encontra um espaço chamado de *band gap*. Os valores do *band gap* foram obtidos a partir de espectros de UV-Vis obtidos pela técnica de reflectância difusa. Na Tabela 15, estão os valores calculados do *band gap* e pode ser observado que o maior valor encontrado foi para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂, de 3,08 eV, o qual foi inferior ao descrito na literatura, de 3,6 – 4,1 eV (59). Floriano *et al*, calcularam o *band gap* de filmes finos de SnO₂ obtidos pelo método sol-gel e encontrou o valor de 4,1 eV (100). O valor obtido para o ECC/SiO₂-SnO₂ neste trabalho corrobora com o aumento da resposta voltamétrica comparada ao eletrodo sem a adição deste óxido. Um valor inferior de *band Gap* foi obtido para o sistema misto ECC /SiO₂-Nb₂O₅, igual a 2,58 eV. Segundo a literatura, este se encontra torno de 3,1 a 4,0 eV para o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e em torno de em torno de 0,7 eV para dióxido de nióbio (NbO₂) (64). O valor encontrado neste trabalho apresenta-se como intermediário entre os valores de *band gap* para os dois óxidos (Nb₂O₅ e NbO₂), provavelmente devido a presença de diferentes espécies de óxido de nióbio na estrutura do material (104). Para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ foi encontrado um valor de 2,75 eV, o qual é próximo ao valor médio encontrado para ECC/SiO₂-SnO₂ (3,08 eV) e ECC/SiO₂-Nb₂O₅ (2,58 eV). Isto ocorre, pois quando o átomo de estanho que apresenta 4 elétrons de valência e substituído por um átomo de nióbio com 5 elétrons de valência, o elétron que “sobra” é excitado mais facilmente para a banda de condução do material.

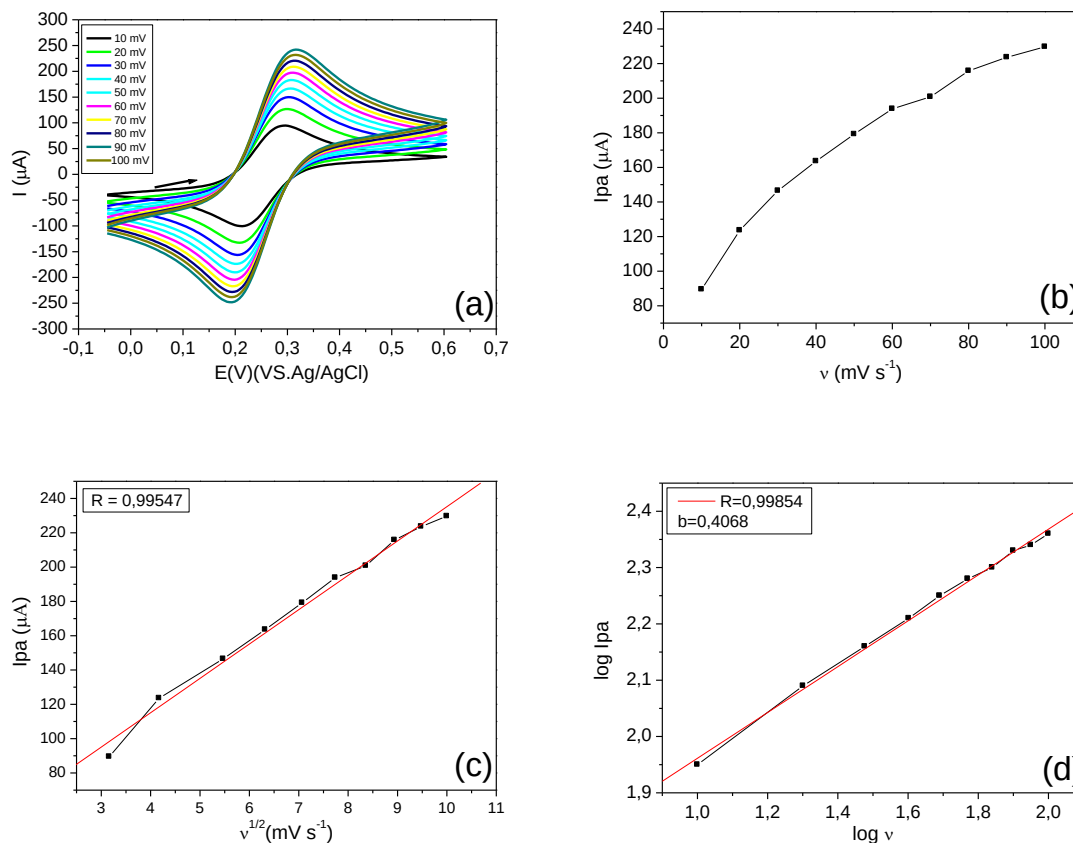
Tabela 15 – Valores de *Band Gap* para os eletrodos de carbono cerâmico modificados com óxidos metálicos.

Eletrodo	<i>Band Gap</i> (eV)
SiO ₂ -Nb ₂ O ₅	2,58
SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅	2,75
SiO ₂ -SnO ₂	3,08

Fonte: O autor.

Na Figura 34 a está representado o estudo do sistema ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ em diferentes velocidades de varredura. O gráfico de *I*_{pa} em função da *v* apresenta uma relação linear (*R* = 0,974) menor em relação ao gráfico de *I*_{pa} em função da *v*^{1/2} (*R* = 0,9954) como ilustrados nas Figuras 34 b e 34 c, sendo este um indicativo que o processo de transferência de massa é controlado pela difusão, similar aos demais sistemas estudados. Porém, de forma a confirmar esse processo foram obtidos os gráficos de log *vvs*log *I*_{pa} (Figura 34 d) e a partir deste obteve-se o coeficiente angular dos sistemas, o qual foi *b*= 0,40686 o que corrobora com o processo já verificado (77).

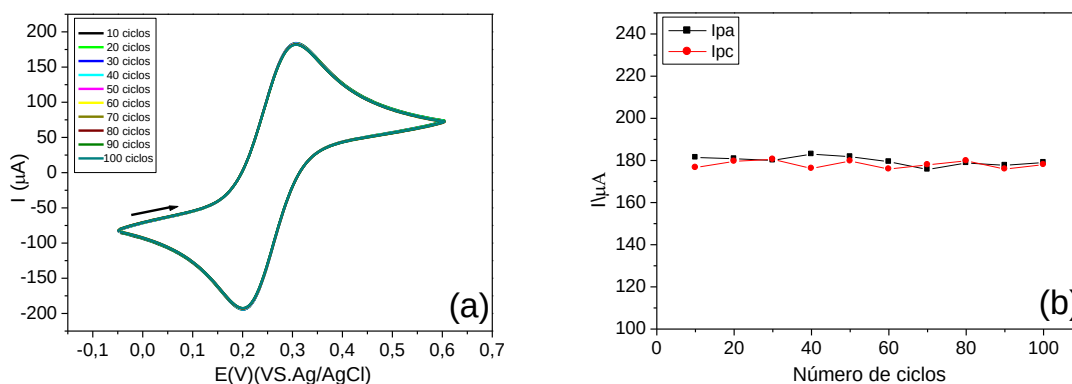
Figura 34 – (a) Voltamogramas cíclicos do ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ obtido em diferentes velocidades de varredura (b) Gráfico de corrente I_{pa} vs v (c) Gráfico de I_{pa} versus $v^{1/2}$ (d) Gráfico $\log I_{pa}$ versus $\log v$.



Fonte: O autor.

Foi também verificada a repetibilidade do sistema ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ em função do número de ciclos voltamétricos (Figura 35). Este apresentou um valor do desvio = 1,33% para I_{pa} e de 0,79% para I_{pc} , indicando que o sistema se mostrou bem estável e apto para o desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos.

Figura 35 - (a) Voltamogramas cíclicos para o ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ e(b) Estabilidade de I_{pa} e I_{pc} em função do número de ciclos voltamétricos, na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 5,0 mmola $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: O autor.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e ECC/SiO₂- SnO₂-Nb₂O₅

5.6.1 Espectroscopia FTIR

A Figura 36 mostra os espectros de FTIR sobrepostos dos materiais compósitos ECC/SiO₂-Nb₂O₅, ECC/SiO₂-SnO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅. Todos os espectros apresentaram as principais bandas características referentes ao esqueleto de sílica, $\nu(\text{Si-O-Si})_{\text{asym}}$ e $\nu(\text{Si-O-Si})_{\text{sym}}$, não ocorrendo deslocamentos significativos entre as mesmas para os diferentes materiais. Tais resultados indicam que a estrutura da rede de SiO₂ é apenas levemente perturbada pela presença dos óxidos metálicos(101). Todos os espectros também apresentam bandas em 1272 cm⁻¹as quais são referentes as vibrações de carbono-oxigênio (C-O). As principais atribuições das bandas dos espectros vibracionais para os diferentes materiais de carbono cerâmico estão descritas na Tabela 16.

Uma forma de verificar a interação entre o alcóxido (MTMOS) e o precursor inorgânico (dibutildiacetato de estanho ou NbCl₅) é investigar a formação da ligação Si-O-M (M=Sn ou Nb). Tem sido relatado na literatura que a banda de absorção FTIR relacionada a este estiramento está localizada em 620 cm⁻¹ e 940 cm⁻¹ (60).No espectro de FTIR do ECC/SiO₂-SnO₂, observou-se a banda em 669 cm⁻¹, correspondente ao estiramento simétrico ($\nu \text{ Sn-O-Sn}_{\text{sym}}$) e também a

banda em 620 cm^{-1} referente a ligação Sn-O-Si. No espectro de FTIR ECC/SiO₂-Nb₂O₅ observou-se mais pronunciada a banda em 542 cm^{-1} referente à ligação Nb-O. Bandas na região entre 470 e 540 cm^{-1} podem aparecer devido as ligações duplas e simples entre carbono e oxigênio também (102).

No espectro do ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ também pode ser observadas as banda em 672 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico (ν Sn-O-Sn)_{sym}, a banda em 559 cm^{-1} referente a ν (Si-OH) no ECC/SiO₂-Nb₂O₅ (19,48,60).

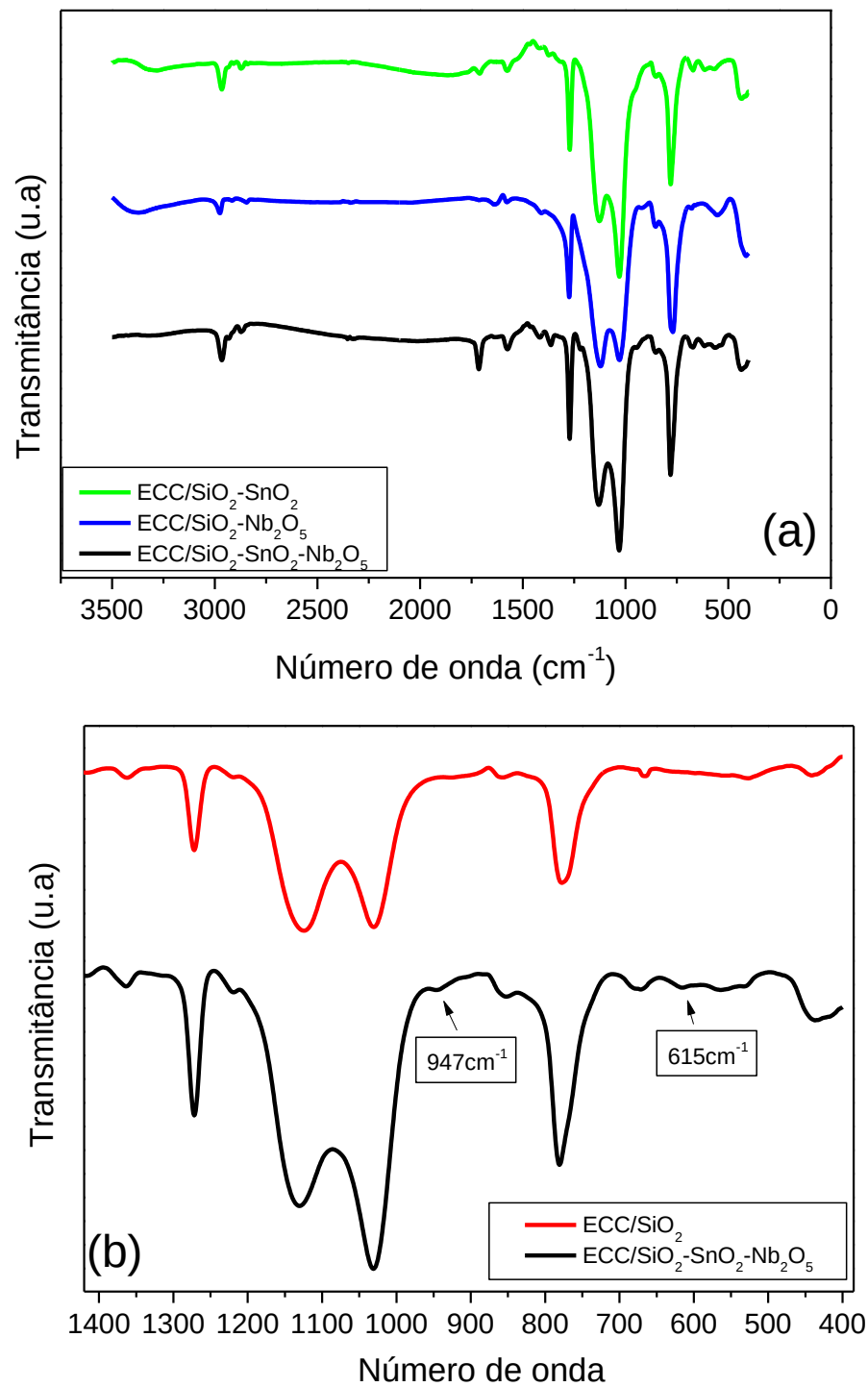
Para uma melhor visualização das bandas referentes as ligações Si-O-M ou M-O-M (onde M= Nb), foram sobrepostos os espectros do ECC/SiO₂ e o ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ Figura 36. A partir da comparação destes pode-se observar uma banda pouco intensa em 615 cm^{-1} , a qual é devido a ligação Si-O-Sn (81). Verifica-se também a banda em 947 cm^{-1} , referente ao estiramento (Si-O) do grupo SiOH, a qual encontra-se deslocada para frequências mais baixas devido a formação da ligação Si-O-Sn ou Si-O-Nb.

Tabela 16 – Atribuições das bandas principais dos espectros vibracionais dos diferentes materiais de carbono cerâmico.

Estiramento	$\nu(\text{M-O-M})_{\text{sym}}$ (Onde M=Si,Sn, Nb) (cm^{-1})	$\nu(\text{Si-O-Si})_{\text{asym}}$ (cm^{-1})	$\nu(\text{Si-O})$ Ligação Si-O-M (onde M=Nb, Sn) (cm^{-1})	$\nu(\text{Si-O-Si})_{\text{sym}}$ (cm^{-1})	$\nu(\text{Si-O})$ Ligação Si-O-M (cm^{-1})
ECC/SiO ₂	663	775 854	-	1030 1125	-
ECC/SiO ₂ -SnO ₂	669	780 852	620	1030 1127	954
ECC/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅	681	768 854	552	1026 1116	-
ECC/SiO ₂ -SnO ₂ -Nb ₂ O ₅	672	781 853	559 615	1029 1129	947

Fonte: O autor.

Figura 36 – Espectros na região do infravermelho para os sistemas (a) ECC/SiO₂-Nb₂O₅, ECC/SiO₂-SnO₂, ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ e (b) Comparação dos materiais ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅.

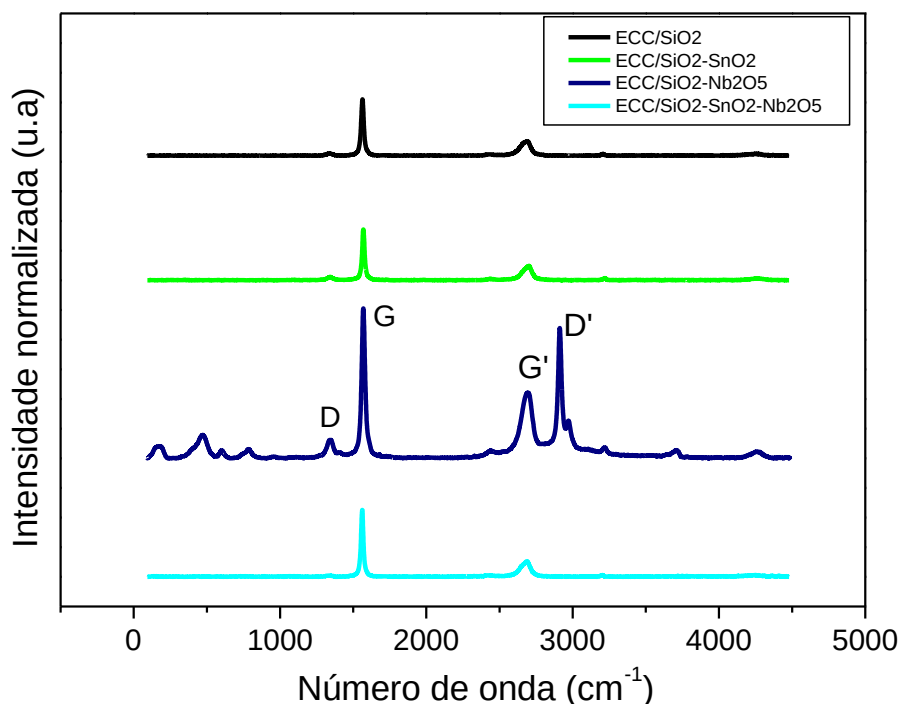


Fonte: O autor.

5.6.2 Espectroscopia RAMAN

Na Figura 37, estão mostrados os espectros Raman dos materiais compósitos. Os espectros foram obtidos em três regiões diferentes do material cerâmico de carbono. O ECC/SiO₂ apresentou bandas em 1329 e 1563 cm⁻¹ relacionadas as bandas D e G (sp³ e sp²), respectivamente, dos materiais carbonáceos amorfos (83). O sistema ECC/SiO₂-SnO₂, apresentou espectro similar ao ECC/SiO₂, evidenciando principalmente as bandas relacionadas ao carbono grafite. Neste caso, a banda D referente foi observada em 1347 cm⁻¹ e banda G a 1569 cm⁻¹, a qual apresentou uma intensidade muito maior que a banda D, indicando também um baixo grau de desordem, similar ao espectro do ECC/SiO₂. O sistema ECC/SiO₂-Nb₂O₅, apresentou uma banda em 472 cm⁻¹ referente ao silício amorfo. A banda D referente ao grafite foi observada em 1340 cm⁻¹ e a banda G do grafite em 1569 cm⁻¹. Neste sistema, mesmo a banda G apresentando maior intensidade que a banda D (associada a desordem estrutural), esta apresentou uma intensidade superior, em torno de 20 vezes maior em relação aos demais compósitos, o pode ser decorrente da adição do óxido de nióbio na rede da sílica. Este sistema apresenta também as bandas em 610 e 795 cm⁻¹ atribuídas a ligação Nb-O-Nb da estrutura NbO₄ (103,104).

Figura 37 – Espectros Raman dos sistemas ECC/SiO₂, ECC/SiO₂-SnO₂, ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅, excitado a laser 532 nm.



Fonte: O autor.

No ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ (Figura 37), a banda D referente ao grafite aparece em 1349 cm⁻¹, e a banda G em 1563 cm⁻¹. Pode ser observado, que todas as bandas D e G apresentaram deslocamento em relação às apresentadas para o ECC/SiO₂ e em relação ao HOPG, o que pode ser atribuído a inserção dos óxidos na estrutura SiO₂.

Os valores encontrados de I_D/I_G foram: ECC/SiO₂ = 0,0452; ECC/SiO₂-SnO₂ = 0,066; ECC/SiO₂-Nb₂O₅ = 0,1224 e ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ = 0,3962. Pode-se observar um aumento dos valores I_D/I_G a medida que os óxidos são incorporados a estrutura SiO₂, o que é um indicativo da incorporação dos mesmos na rede de sílica e que estes proporcionam um aumento do grau de desordem do sistema.

5.6.3 Espectroscopia Fotoeletrônica De Raios X (XPS)

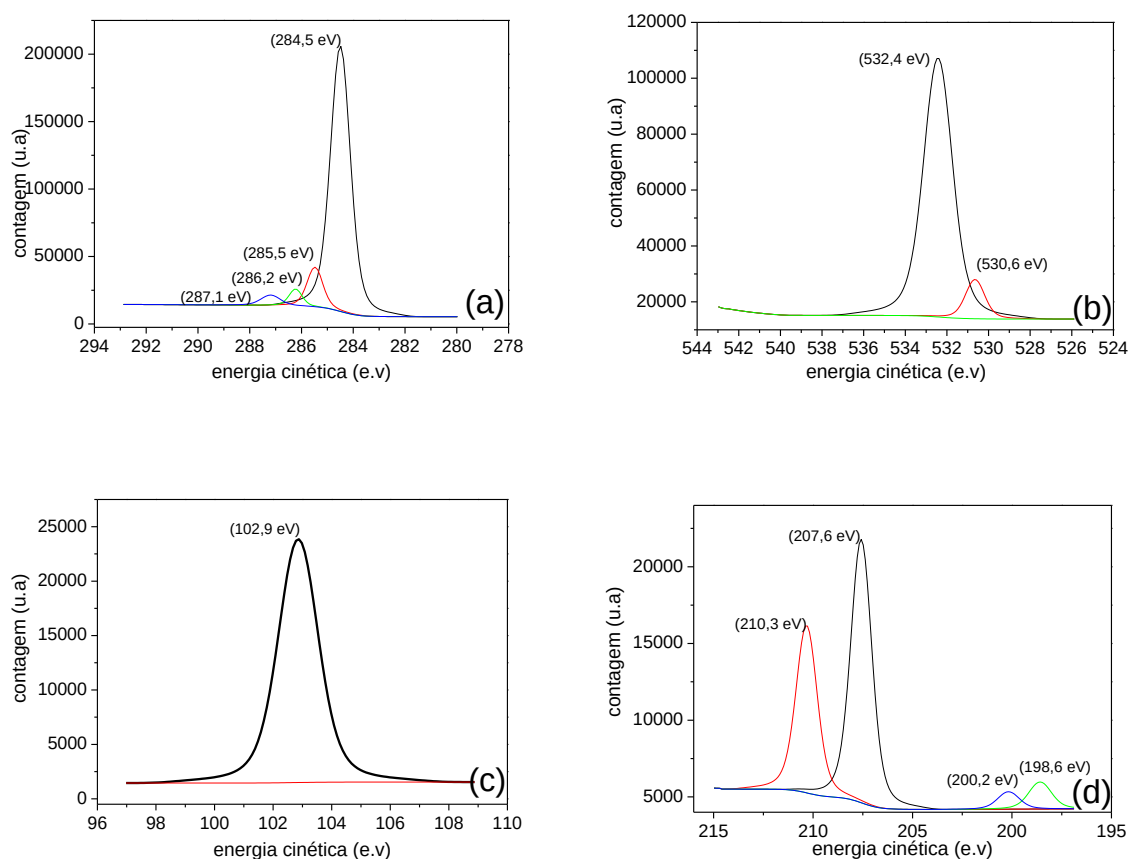
A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foi empregada para obter algumas informações sobre a composição química e a estrutura da superfície dos sólidos. A Figura 39 apresenta os resultados obtidos por XPS para o ECC/SiO₂-Nb₂O₅. O pico C1s pode ser deconvoluído em quatro componentes (Figura 38 a), o componente correspondente a C=C aparece em 284,5 eV (pico mais intenso); e os demais em 285,5 eV (C-O); 286,2 (C-O-C); 287,1 eV (O-C=O) (87). Estes apresentaram pequeno deslocamento quando comparado ao pico C1s dos espectros de XPS do ECC/SiO₂ e ECC/SiO₂-SnO₂.

Na Figura 39 b, está apresentado o espectro de XPS para o nível de O1s, o qual pode ser deconvoluído em um sistema de dois componentes oxigênio, um ligado ao silício (Si-O), o qual encontra-se em 532,4 eV (pico mais intenso) e um pico em 530,6 eV, relacionado ao oxigênio ligado ao nióbio (Nb-O) (106). Comparando-se com o espectro de XPS para o nível de O1s do Nb₂O₅ puro, este apresenta um único intenso pico centrado em 529,9 eV, referente aos ânions O²⁻ vinculados ao nióbio da superfície. O deslocamento deste pico para regiões de maior energia para o ECC/SiO₂-Nb₂O₅ é um indicativo da formação da ligação Si-O-Nb (107).

Na Figura 38 c é mostrado o espectro XPS dos elétrons de Si 2p, os quais apresentam um sinal simétrico com valor de energia de ligação de 102,9 eV típico da sílica. Comparando-se com os sistemas ECC/SiO₂ (103,6 eV) e ECC/SiO₂-SnO₂ (102,9 eV) estes não apresentaram deslocamento significativo.

Os sinais do dubleto dos elétrons de Nb 3d para ECC/SiO₂-Nb₂O₅ foram observados em 210,3 eV (Nb3d³/₂) e 207,6 eV (Nb3d⁵/₂) (Figura 38 d), atribuídos ao Nb₂O₅, nióbio com estado de oxidação Nb⁺⁵ (109). Para o óxido de nióbio puro, estes picos encontram-se em 209,8 e 207,1 eV. O pequeno deslocamento observado para os picos do nível Nb 3d do ECC/SiO₂-Nb₂O₅ em relação ao óxido de nióbio puro pode ser explicado de maneira similar ao constatado para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂ em comparação ao SnO₂ puro. Como o átomo de silício é mais eletronegativo do que o nióbio, a polarização da ligação Si-O-Nb diminuiu a densidade eletrônica no nióbio, deslocando a energia de ligação do Nb 3d para valores mais altos (107,108).

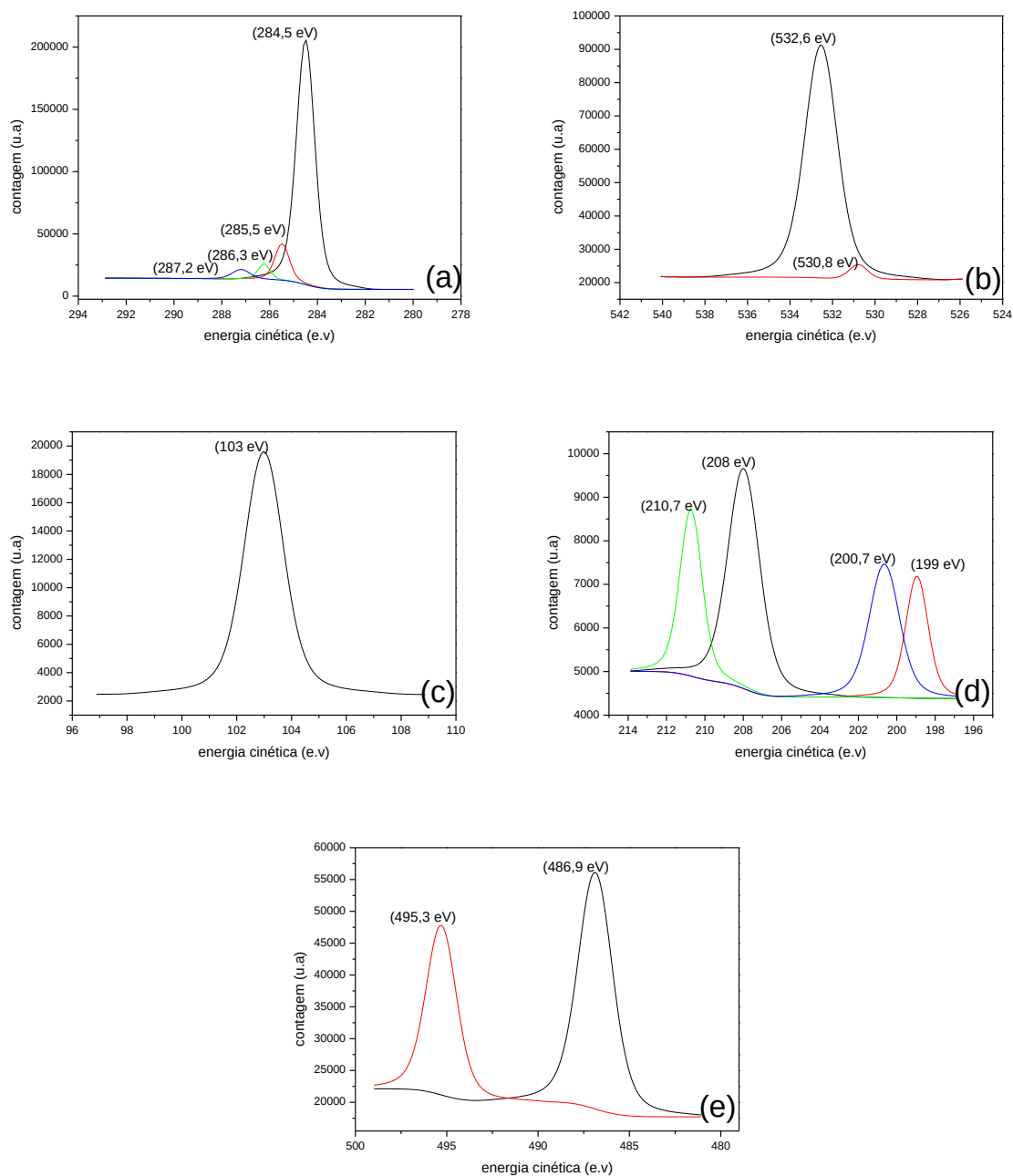
Figura 38- Espectros de XPS do ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅, regiões (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Si 2p (d) Nb3d.



Fonte: O autor.

Para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅, comportamento similar ao ECC/SiO₂-Nb₂O₅ foi observado, no entanto com alguns deslocamentos para regiões de maior energia, principalmente em relação ao picos do nível Nb 3d, os quais foram observados em 208,0 eV (Nb3d^{5/2}) e 210,7 eV (Nb3d^{3/2}). Também foram observados deslocamentos para Sn3d em relação ao sistema ECC/SiO₂-SnO₂, Figura 39,comopode ser observado na Tabela 17. Tais deslocamentos são um indicativo da inserção do óxido de nióbio na rede de sílica modificada com óxido de estanho (SiO₂-SnO₂).

Figura 39 - Espectros de XPS do ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ das regiões (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Si 2p; e (d) Nb 3d (e) Sn3d.



Fonte: O autor.

Na Tabela 17 estão apresentados os valores de energia de ligação obtidos dos espectros de XPS para o ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅. Estes foram comparados com o XPS do ECC/SiO₂-SnO₂ obtido anteriormente (55) e do Nb₂O₅ puro.

Tabela 17 - Valores de energia de ligação (eV) obtidas a partir dos espectros de XPS para os ECC/SiO₂, ECC/SiO₂-SnO₂, ECC/SiO₂-Nb₂O₅ ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅.

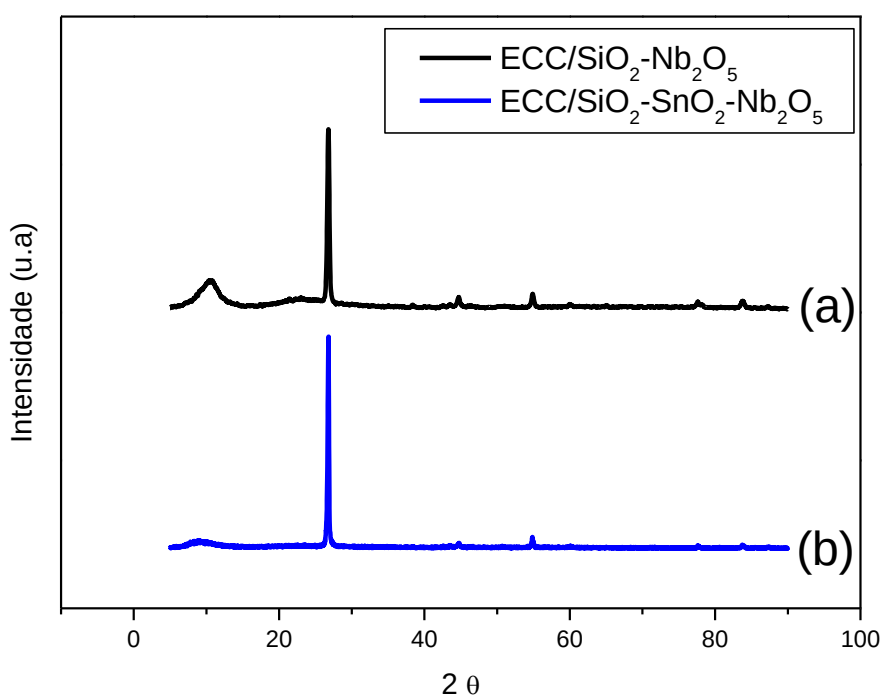
Eletrodos	Energias de Ligação				
	Si2p	C	O1s	Sn	Nb
ECC/SiO₂-SnO₂	102,9	284,0	532,2	486,5	-
		284,7	(Si-O)	(Sn 3d5/2)	
		285,4	530,3	494,8	
			(Sn-O)	(Sn 3d3 /2)	
Nb₂O₅(108)[Wojcieszak, 2006]	-	-	529,9	-	207,1
			(Nb-O)		(Nb3d ⁵ / ₂)
					209,8
					(Nb3d ³ / ₂)
ECC/SiO₂-Nb₂O₅	102,9	284,5	532,4(Si-	-	198,6
		285,5	O)		200,2
		286,2	530,6		207,6
		287,1	(Nb-O)		(Nb3d ⁵ / ₂)
ECC/SiO₂- SnO₂- Nb₂O₅					210,3
					(Nb3d ³ / ₂)
	103,0	284,5	532,6	486,9	199,0
		285,5	(Si-O)	(Sn 3d5/2)	200,7
		286,3	530,8	495,3	208,0
		287,2	(Nb-O ou Sn-O)	(Sn3d3 /2)	(Nb3d ⁵ / ₂)
					210,7
					(Nb3d ³ / ₂)

Fonte: O autor.

5.6.4 Difração De Raios X (DRX)

Na Figura 40 estão representados os difratogramas de raio X dos diferentes ECC, (ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅), os quais apresentaram pico 2 θ intenso em 26,6° o qual é característico de grafite cristalino (carta cristalográfica nº 26-1076 ICDD- *International Center for Diffraction Data*), pico de difração (002). Outro pico observado para os sistemas ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ foi em 10,8° referente ao óxido de carbono C₆O (carta cristalográfica nº 47-0787 ICDD). Para todos os difratogramas, no entanto não foi possível obter informações relevantes à cerca dos óxidos adicionados com predominância das fases referentes ao grafite.

Figura 40 - Difratogramas de raios X para os sistemas: (a) ECC/SiO₂-Nb₂O₅ (b) ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅.

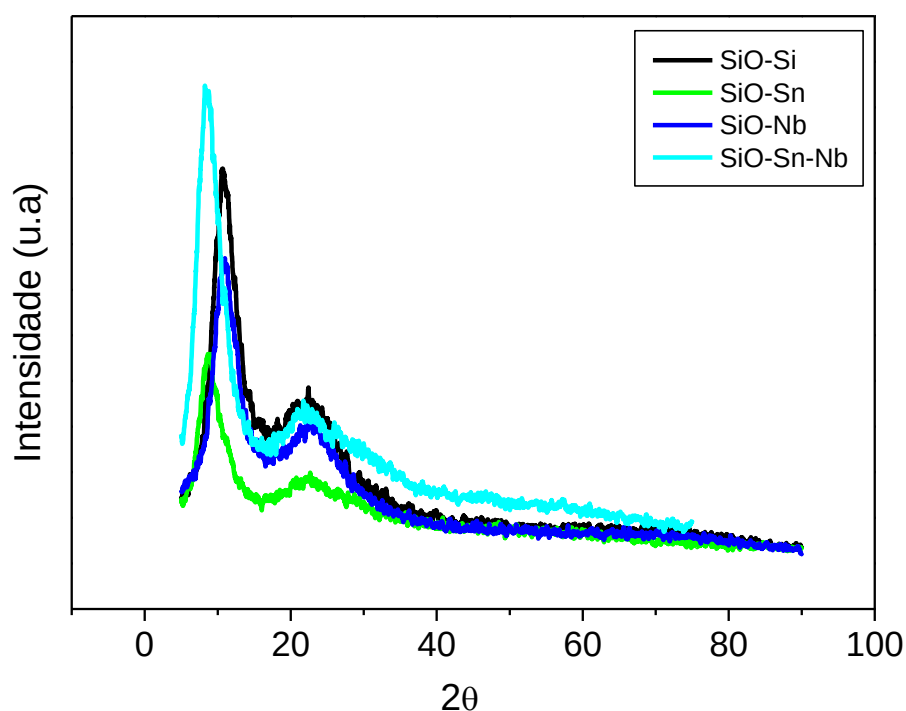


Fonte: O autor.

De forma a tentar obter informações relevantes a respeito da estrutura cristalina dos óxidos incorporados na rede da sílica foram obtidos difratogramas de raios X de sistemas sem a presença de grafite (Figura 41). O sistema SiO₂ é referente a síntese proveniente do processo sol-gel sem a presença dos precursores inorgânicos ((C₄H₁₁)₂Sn(OCOCH₃)₂ e NbCl₅), sendo os demais SiO₂-SnO₂ e SiO₂-

Nb_2O_5 com a presença destes. Em ambos os sistemas, visualizou-se apenas uma estrutura amorfa sem a presença de planos cristalinos, com a presença de picos entre 20° e 30° , característicos de matrizes de sílica não cristalinas (80). Independente dos precursores inorgânicos adicionados, os difratogramas sem a presença de grafite apresentaram estrutura amorfa o que sugere, que a cristalinidade predominante observada nos sistemas acima, é proveniente da adição do grafite. Alguns trabalhos (48, 51), obtiveram a presença de picos referentes a cassiterita, fase cristalina do óxido de estanho a partir de 1000°C e a fase tetragonal do nióbio em temperaturas acima de 1100°C (109).

Figura 41 - Difratogramas de raios X para os sistemas: SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.



Fonte: O autor.

5.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva espectroscopia

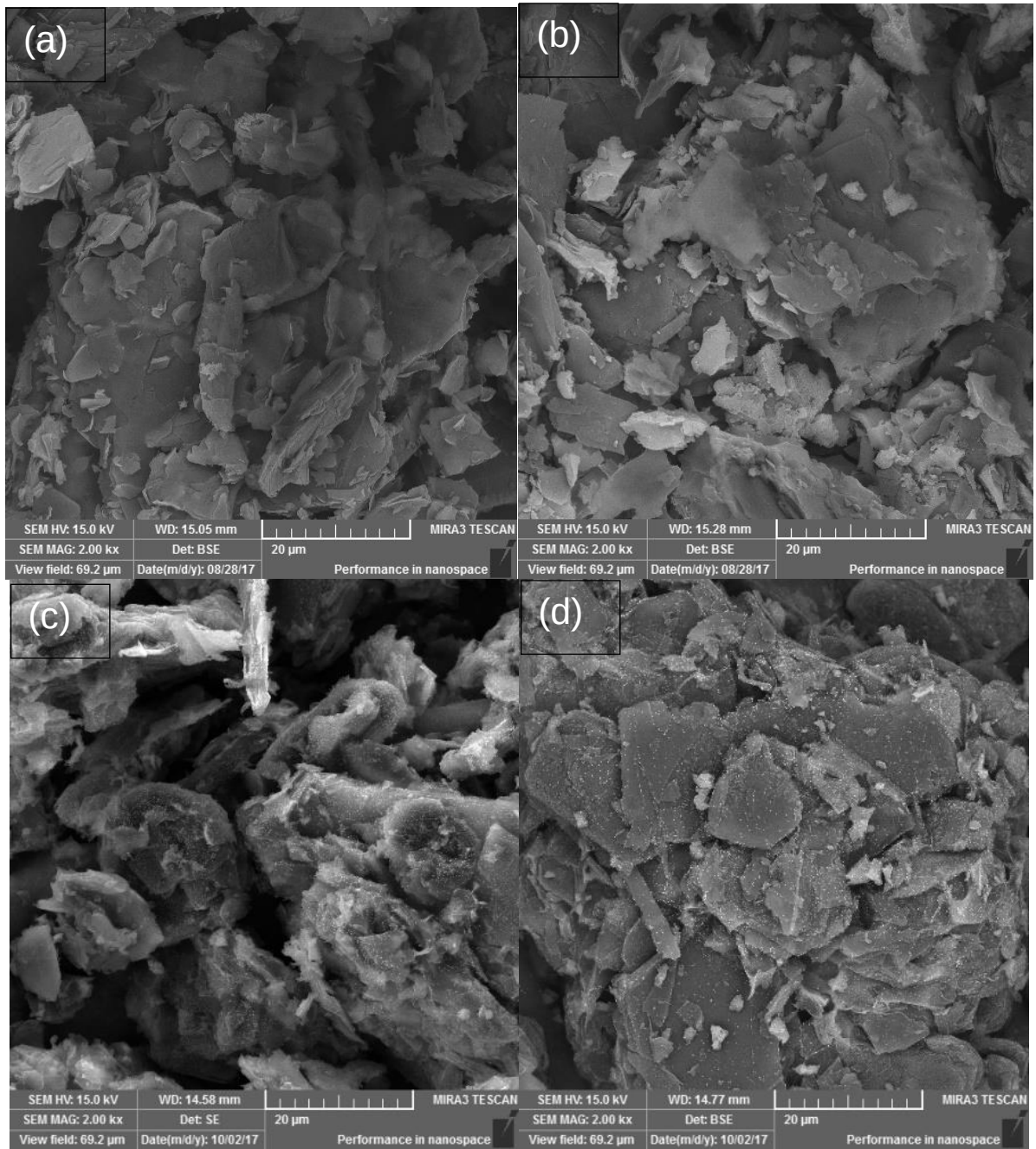
Na Figura 42, está apresentada uma comparação das imagens de MEV dos compósitos ECC/ SiO_2 , ECC/ $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, ECC/ $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e ECC/ $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. A partir das imagens obtidas, pode-se observar para todos os sistemas um material

heterogêneo com variação no tamanho das partículas, além da ausência de um padrão característico ou representativo.

A imagem de MEV/FEG (Figura 42d) do ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ apresentou em sua morfologia alguns pontos de partículas amplamente distribuídos pela superfície do material, isto pode estar associado a presença dos dois diferentes dopantes (estanho e nióbio), que apresentam diferentes mecanismos de cristalização criando defeitos na estrutura da rede da sílica. Os aglomerados podem estar também relacionados a maior quantidade destes dopantes quando adicionado em conjunto ao outro óxido, levando a saturação do sistema e ficando assim dispersos pela estrutura.

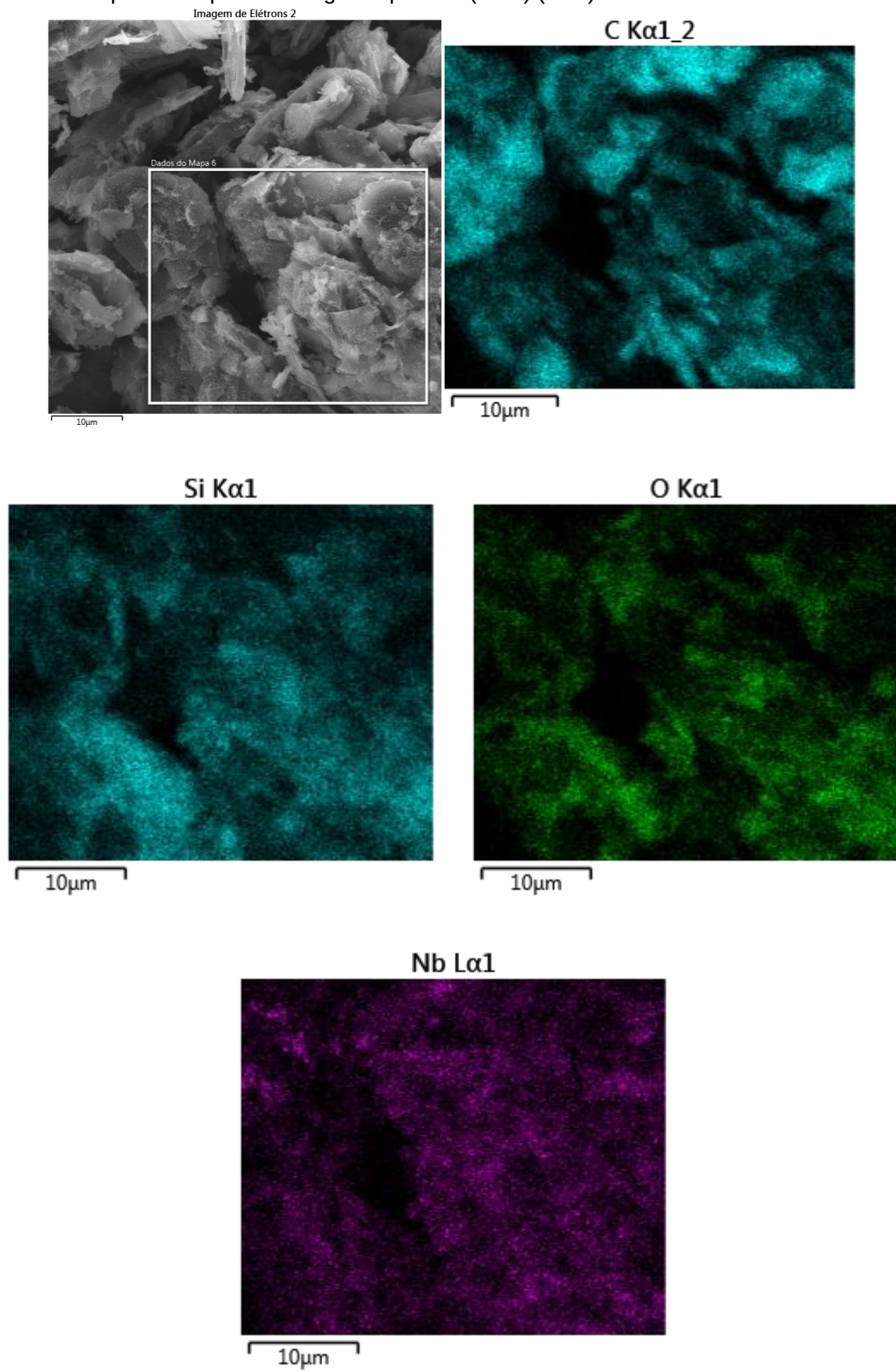
Na Figura 43 está representada a análise de EDS para o sistema ECC/SiO₂-Nb₂O₅, com o objetivo de verificar o grau de dispersão do óxido de nióbio na rede da sílica. Pode-se observar que a incorporação do óxido ocorreu de forma homogênea e bem dispersa. Tal fato constitui um fator positivo, pois a dispersão uniforme dos óxidos favorece a aplicação deste material como trocador iônico e conseqüentemente no desenvolvimento de eletrodos de carbono cerâmico modificados com diferentes espécies eletroativas. A distribuição homogênea e efetiva dos modificadores sobre a superfície dos eletrodos possibilita a obtenção de respostas eletroquímicas mais reprodutíveis e estáveis.

Figura 42 – Imagens de MEV/FEG dos compósitos ECC/SiO₂ (a) ECC/SiO₂-SnO₂ (b) ECC/SiO₂-Nb₂O₅ (c) ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ (d). Aumento de 500X.



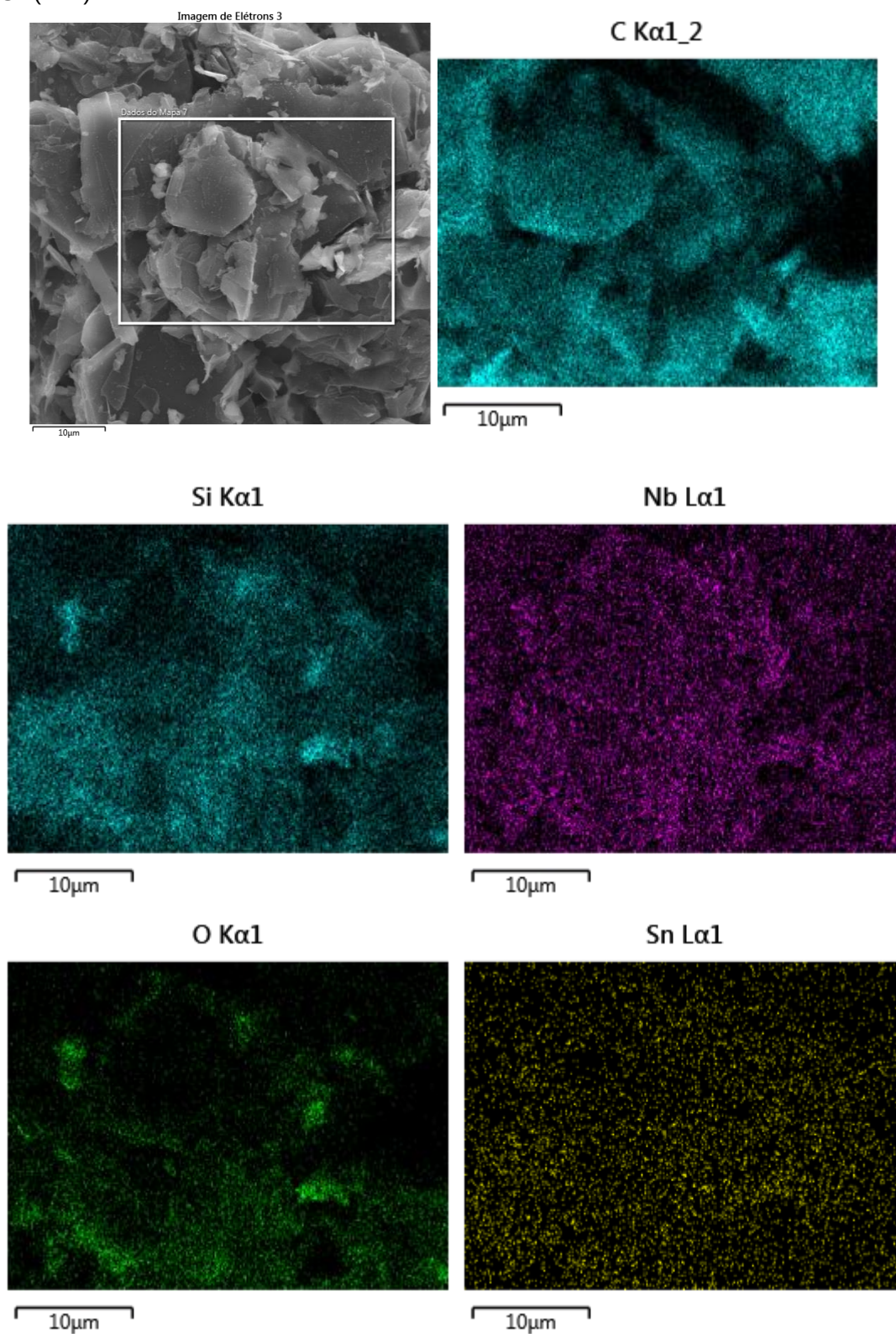
Fonte: O autor.

Figura 43 – Imagens de MEV/FEG do compósito do ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e mapeamento do C; Si; O e Nb, obtidos utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (2KX).



Fonte: O autor.

Figura 44 – Imagens de MEV/EG do compósito do ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ e mapeamento EDS do C; Si; Nb; O e Sn (2KX).



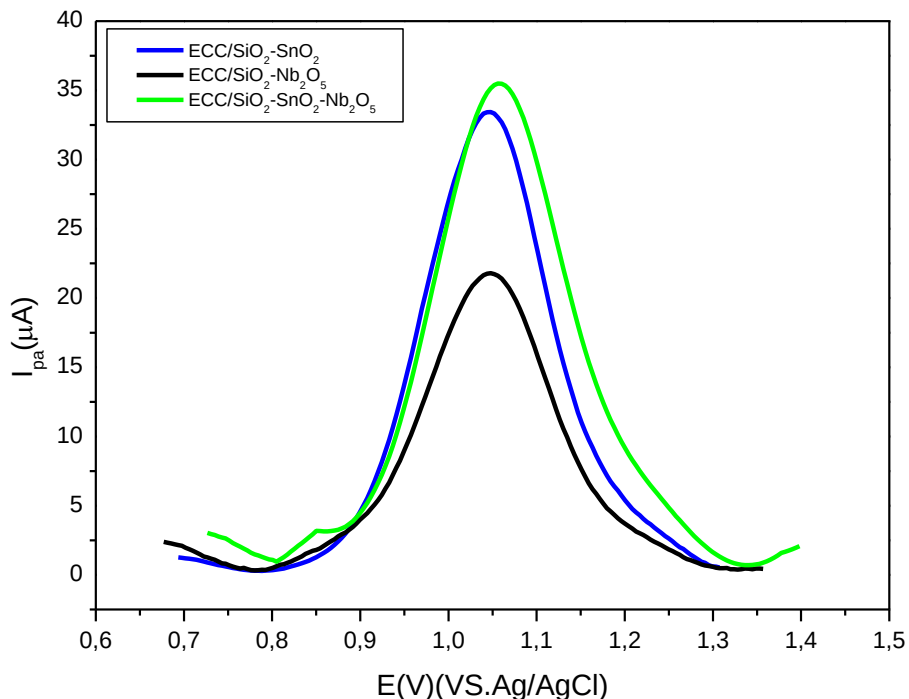
Fonte: O autor.

Levando-se em consideração a distribuição dos óxidos pela rede da sílica, de uma forma geral em todos os sistemas verificou-se que os óxidos de estanho e nióbio se encontram amplamente distribuídos pela estrutura, não havendo formação de “ilhas” isoladas de SnO_2 ou Nb_2O_5 no material, favorecendo assim, as ligações Si-O-Sn ou Si-O-Nb. Esta constatação corrobora com o observado a partir dos espectros de FTIR e XPS.

5.6.6 Aplicação De ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 e ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 Na Determinação Voltamétrica De Levofloxacino

Com o objetivo de comparar o comportamento dos diferentes sistemas desenvolvidos com óxidos mistos (ECC/ SiO_2 - SnO_2 , ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 e ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5) na determinação voltamétrica de LEVO, foram obtidos voltamogramas de pulso diferencial utilizando-se os diferentes eletrodos, mantendo-se a concentração fixa do fármaco em $1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e sob as mesmas condições de análise (Figura 45). Para o ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 , verifica-se um incremento na resposta de corrente em relação aos demais sistemas, onde os óxidos foram adicionados separadamente (ECC/ SiO_2 - SnO_2 e ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5).

Figura 45 - Voltamogramas do pulso diferencial para os ECC/SiO₂-SnO₂, ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ na presença de [LEVO]= 1,23x10⁻⁴ mol L⁻¹ em solução tampão BR, pH = 5,0, amplitude de pulso = 140 mV, ν = 40 mVs⁻¹.



Fonte: O autor.

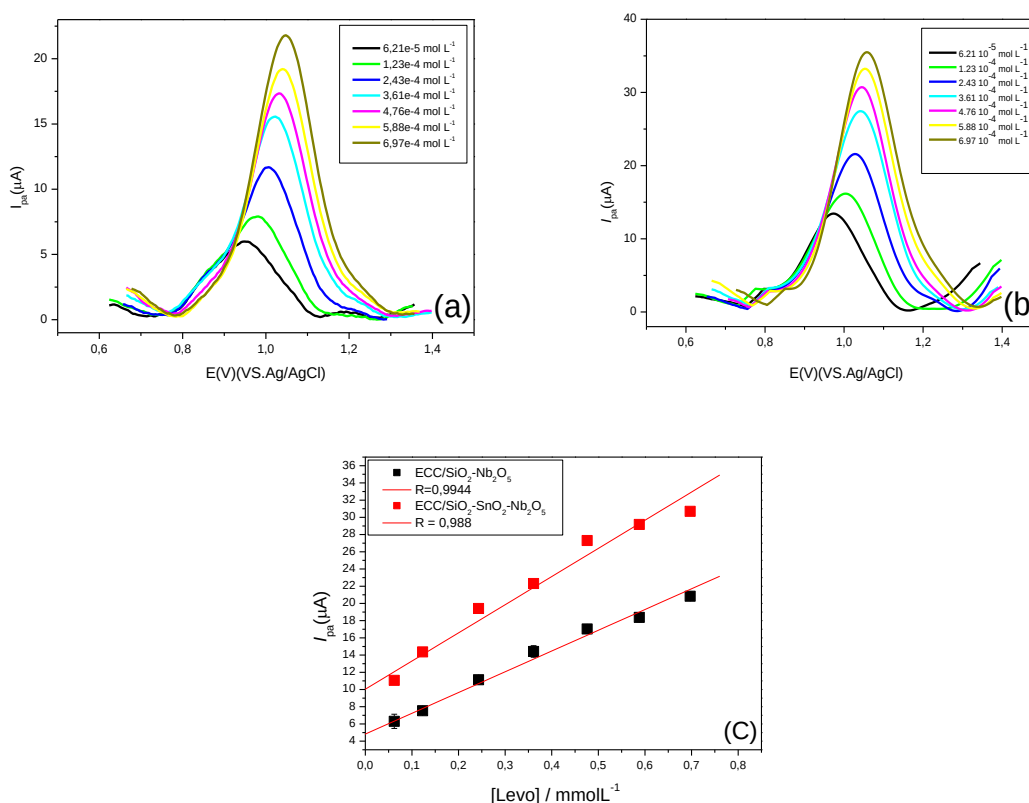
Para a determinação da LEVO por voltametria de pulso diferencial utilizando-se os ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ foram empregados os mesmos parâmetros experimentais estabelecidos para ECC/SiO₂-SnO₂ (solução tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH = 5,0, ν = 40 mVs⁻¹ e a_{pulso} = 140 mV), de forma a possibilitar a comparação da resposta voltamétrica dos mesmos.

Para a construção das curvas analíticas, foram realizadas 3 curvas ($n=3$) no intervalo de concentração de $6,21 \times 10^{-5}$ a $6,97 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (a partir de uma solução estoque de [LEVO]= $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹). A equação da reta foi obtida pela regressão linear de três curvas analíticas (com barras de erro padrão). Para o sistema ECC/SiO₂-Nb₂O₅ (Figura 46 a), obteve-se a equação da reta: $I_{pa} = 4,82 \times 10^{-6} + 0,024 C_{\text{levo}}$ e coeficiente de correlação igual a $R = 0,994$, para o ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ (Figura 46 b) a equação da reta obtida foi, $I_{pa} = 10,035 \times 10^{-6} + 0,033 C_{\text{levo}}$ com $R = 0,987$.

De acordo com os parâmetros estabelecidos pela IUPAC (93), calculou-se os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) e os valores obtidos foram os

seguintes para o sistema ECC/SiO₂-Nb₂O₅ LD = 3,48 X 10⁻⁵ mol. L⁻¹ e LQ = 1,16 X 10⁻⁴ mol L⁻¹, e para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ LD = 5,05 X 10⁻⁴ mol L⁻¹ e LQ = 1,68 X 10⁻³ mol. L⁻¹. Os valores de LD e LQ obtidos para estes eletrodos foram maiores em relação ao ECC/SiO₂-SnO₂, e também em comparação a outros sistemas descritos na literatura(67,71). Tais resultados evidenciam a necessidade de uma otimização do processo de síntese de tais eletrodos, com o objetivo de incrementar a resposta eletroquímica dos mesmos.

Figura 46 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial para o sistema ECC/SiO₂-Nb₂O₅ em diferentes concentrações de levofloxacin (b) Voltamogramas de pulso diferencial para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ em diferentes concentrações de levofloxacin (c) Curva analítica para ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅. Condições: tampão BR(pH=5,0) com v = 40 mVs⁻¹ e a_{pulso} = 140 mV.



Fonte: O autor.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparados eletrodos de carbono cerâmicos (ECC) modificados com os óxidos de estanho (SnO_2) e nióbio (Nb_2O_5), com o objetivo de incrementar as propriedades eletrocatalíticas dos ECC para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos. O processo de síntese do eletrodo de carbono cerâmico modificado com SnO_2 (ECC/ SiO_2 - SnO_2) foi otimizado a partir de um planejamento fatorial 2^3 . O tratamento estatístico dos dados mostrou que apenas o efeito de interação de segunda ordem, (catalisador $\times$ precursor inorgânico), foi significativo ao nível de confiança de 95%, para a resposta eletroquímica do sistema. Os valores de corrente para o ECC/ SiO_2 - SnO_2 após otimização foram significativamente maiores quando comparados aos valores obtidos para este eletrodo antes da mesma, o que mostra que a otimização do processo de síntese a partir de um planejamento fatorial 2^3 é de grande importância para o desenvolvimento do sensor. Adicionalmente, os ECC/ SiO_2 - SnO_2 otimizados apresentaram maiores valores de corrente quando comparados ao ECC não modificado (ECC/ SiO_2). Estes resultados sugerem que a inclusão do óxido de estanho proporcionou menor resistência elétrica a matriz do compósito.

A partir das condições otimizadas para o ECC/ SiO_2 - SnO_2 , foram obtidos os eletrodos de carbono cerâmico modificados com o Nb_2O_5 (ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5) e o óxido misto de SnO_2 e Nb_2O_5 (ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5). O ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 como o ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 também apresentaram melhores respostas voltamétricas, com maiores valores de corrente de pico, que os sistemas sem a adição destes precursores (ECC/ SiO_2). Particularmente, o ECC/ SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 apresentou maiores incrementos de corrente em relação aos demais, devido ao aumento na condutividade atribuída ao fato do íon pentavalente do Nb_2O_5 atuar como um doador de elétrons no retículo do SnO_2 , uma vez que vacâncias de Sn são criadas quando o Nb^{5+} substitui os íons Sn^{4+} . Tais resultados estão de acordo com os valores de *Band Gap*, obtidos a partir da espectroscopia de UV-Vis pela técnica de reflectância difusa, os quais apresentaram uma diminuição em relação aos valores da literatura para os filmes dos óxidos. Todos os sistemas, ECC/ SiO_2 - SnO_2 , ECC/ SiO_2 - Nb_2O_5 e ECC / SiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 , apresentaram menores valores de R_{ct} em relação ao sistema sem a adição destes (EC / SiO_2), demonstrando que ocorreu um incremento significativo no processo de transferência de elétrons na interface eletrodo-solução

decorrente da incorporação dos óxidos mistos na estrutura da sílica. Tais eletrodos apresentaram-se estáveis mesmo após a realização de 100 ciclos voltamétricos, com variação de I_{pa} e I_{pc} abaixo de 10%.

Com relação a caracterização dos materiais, os espectros de FTIR obtidos indicaram a incorporação dos óxidos de Nb e Sn na rede de sílica, uma vez que os mesmos apresentaram bandas próximas a 620 cm^{-1} referentes a ligação M-O-Si (onde M=Nb ou Sn). Tais resultados corroboram com a técnica de XPS, a qual indicou a formação destas ligações, evidenciada pela presença dos picos para o Sn 3d em 486,6 eV (Sn $3d^{35/2}$) e 495,0 eV (Sn $3d^{3/2}$) e sinais do dubleto dos elétrons de Nb 3d observados em 210,4 eV (Nb $3d^{3/2}$) e 207,6 eV (Nb $3d^{5/2}$), os quais apresentam-se deslocados para regiões de maior energia em relação aos observados para os óxidos puros, devido a formação das ligações Si-O-Sn ou Si-O-Nb, respectivamente. A partir da técnica de espectroscopia de Raman, observou-se que a medida em que se adicionou-se os óxidos inorgânicos na rede da sílica, houve um aumento na relação I_D/I_G , o que é um indicativo do aumento do grau de desordem em comparação ao sistema ECC sem a presença destes. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais dos eletrodos de carbono cerâmico obtidos, mostraram que a incorporação dos óxidos de nióbio e de estanho ocorreu de forma homogênea e dispersa pela superfície da matriz.

Um novo sensor eletroquímico com óxidos mistos foi desenvolvido para detecção de levofloxacina hemi-hidrato. Os valores de limite de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) encontrados foram: ECCSiO₂/SnO₂ LD = $1,13 \times 10^{-5}$ mol, LQ = $3,80 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; ECC/SiO₂-Nb₂O₅ LD = $3,48 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e LQ = $1,16 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, e para o sistema ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ LD = $5,05 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e LQ = $1,68 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, respectivamente. Tais resultados mostraram a potencialidade de aplicação dos eletrodos de carbono cerâmico modificados com óxidos metálicos. O emprego de materiais carbonáceos nanoestruturados, tais como o nanotubos de carbono e o grafeno, e/ou a incorporação de nanopartículas metálicas poderão auxiliar para o incremento da transferência eletrônica, e consequentemente, no processo de eletrocatalise destes dispositivos. Tais estratégias podem futuramente incrementar os limites de detecção dos dispositivos propostos.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Otimização das sínteses ECC/SiO₂-Nb₂O₅ e ECC/SiO₂-SnO₂-Nb₂O₅ utilizando-se planejamento fatorial;
- Modelagem computacional do efeito da dopagem de estanho e nióbio incorporados na estrutura da rede de sílica;
- Síntese de nanopartículas de óxido de estanho para incorporação em eletrodos de carbono cerâmico.
- Incorporação de nanopartículas metálicas ou a utilização de outros materiais de carbono (tais como nanotubos de carbono ou grafeno) aos ECC, com o objetivo de incrementar a resposta eletroquímica dos mesmos.

REFERÊNCIAS

- (1) GUN, G.; TSIONSKY, M.; LEV, O. Voltammetric studies of composite ceramic carbon working electrodes. **Analytic Chimica Acta**, v. 294, p. 261-270, 1994.
- (2) SKEIKA, T.; ZUCONELLI, C. R.; Fujiwara, S. T.; PESSOA, C. P. Preparation and Electrochemical Characterization of a Carbon Ceramic Electrode Modified with Ferrocenecarboxylic. **Acid, Sensors**, v. 11, p. 1361-1374, 2011.
- (3) MÓDOLO, M.L.; DANCZUK, M.; ANAISSI, F. J.; ARAKI, K.; FUJIWARA, S. T. Carbon Ceramic Electrodes Modified with Alpha-Nickel Hydroxide Applied to the Electro-Oxidation of Methanol in Alkaline Medium. **ECS Transactions**, v. 61, p. 319-330, 2014.
- (4) ALFAYA, A. S.; KUBOTA, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química. Nova**, v. 25, p. 835-841, 2002.
- (5) SAMPATH, S.; PANKRATOV, I.; GUN, J.; LEV, O. Sol-Gel Derived Ceramic-Carbon Enzyme Electrodes: Glucose Oxidase as a Test Case. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 7, p. 123-128, 1996.
- (6) LEI, C.X.; HUC, S.Q.; GAOA, N.; SHEN, G.L.; YU, R.Q. An amperometric hydrogen peroxide biosensor based on immobilizing horseradish peroxidase to a nano-Au monolayer supported by sol-gel derived carbon ceramic electrode. **Bioelectrochemistry**, v.65, p. 33– 39, 2004.
- (7) SILVANE MACHADO, S.; CALAÇA, G. N.; SILVA, J. P.; ARAUJO, M. P.; BOERÉ, R. T.; PESSÔA, C. A.; WOHNATH, K. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164 p. 314-320, 2017.
- (8) SHENG,Q.; YU, H.; ZHENG, J. Hydrogen peroxide determination by carbon ceramic electrodes modified with pyrocatechol violet. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7300–7306, 2007.
- (9) ZHU, L.; TIAN, C.; ZHAI, J.; YANG, R. Sol-gel derived carbon nanotubes ceramic composite electrodes for electrochemical sensing. **Sensors and actuators B chemical**, v. 125, p. 254–261, 2007.
- (10) CANEVARI,T.C.; ARGUELLO, J.; FRANCISCO, M.S.P.; GUSHIKEM, Y. Cobalt phthalocyanine prepared in situ on a sol-gel derived SiO₂/SnO₂ mixed oxide: Application in electrocatalytic oxidation of oxalic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 609, p. 61–67, 2007.
- (11) MARONEZE, C.M.; ARENAS, L.T.; LUZ, R.C.S.; BENVENUTTI, E.V.; LANDERS, R.; GUSHIKEMA, Y. Meldola blue immobilized on a new SiO₂/TiO₂/graphite composite for electrocatalytic oxidation of NADH. **Electrochimica Acta**, v. 53 p. 4167–4175, 2008.

- (12) HABIBI, B.; JAHANBAKHSI, M.; POURNAGHI-AZAR, M, H. Simultaneous determination of acetaminophen and dopamine using SWCNT modified carbon-ceramic electrode by differential pulse voltammetry. **Electrochimica. Acta**, v. 56 p. 2888-2894, 2011.
- (13) GAO, Y.; WANG, L.; ZHANG, Y.; ZOU, L.; LI, G.; YE, B. Highly sensitive determination of gallic acid based on Pt nanoparticles decorated polyelectrolyte-functionalized graphene modified electrode. **Analytical methods**, v. 8 p. 48, 2016.
- (14) RAZMI, H.; HABIBI, E.; HEIDARI, H. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles. **Electrochimica. Acta**, v. 53 p. 8178, 2008.
- (15) FRENZER, G.; MAIER, W, F. Amorphous porous mixed oxides: Sol-gel ways to a highly versatile class of materials and catalysts. **Annual Review of Materials Research**, v. 36 p. 281-331, 2006.
- (16) VIVES,S.; MEUNIER, C. Influence of the synthesis route on sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(1:1)$, xerogels and powders. **Ceramics International**, v. 34 p. 37-44, 2008.
- (17) GRIEKEN, R.V.; MARTOS, C.; SÁNCHEZ, M.; SERRANO, D.P.; MELERO, J.A.; IGLESIAS, J.; CUBERO, A.G. Synthesis of Sn-silicalite from hydrothermal conversion of $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$. **Xerogels Microporous and Mesoporous Materials**, V. 119 p. 176-185, 2009.
- (18) ARGUELLO, J.; MAGOSSOA, H, A.; LANDERS, R.; PIMENTEL, V, L.; GUSHIKEMA, T. Synthesis, characterization and electroanalytical application of a new $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ carbon ceramic electrode, **Electrochimica Acta**, v. 56 p. 340-345, 2010.
- (19) ARENAS, L.T.; VILLIS, P.C.M.; ARGUELLO, J.; LANDERS, R.; BENVENUTTI, E.V.; GUSHIKEM, Y. Niobium oxide dispersed on a carbon-ceramic matrix, $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, used as an electrochemical ascorbic acid sensor. **Talanta**, v. 83 p. 241-248, 2010.
- (20) LEITE, D.R.; MAZALI, I.O.; AGUIAR, E.C.; LAS, W.C.; CILENSE, M. The effect of Sb and Nb on the electrical conductivity of tin dioxide based ceramics. **Journal Material Science**, v. 41 p. 6256-6259, 2006.
- (21) HENCH, L.L.; WEST, J.K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90 p. 33-72, 1990.
- (22) ARGUELLOS. J.; MAGOSSOS, H.A.; RAMOSA, R. R.; CANEVARI, T.C.; LANDERS, R.; PIMENTEL,V.L.C.; GUSHIKEM, Y. Structural and electrochemical characterization of a cobalt phthalocyanine bulk-modified $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ carbon ceramic electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54 p. 1948-1953, 2009.
- (23) CAMARGO, C,P.H. Síntese, caracterização e aplicações de alcóxidos heteronucleares de Fe/V/Ti como precursores de fonte única para o processo sol-gel. dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba, 2005.

- (24) COLLINSON, M, M. materiais quimicamente, fotoquimicamente, e electroquimicamente estável. Recent trends in analytical applications of organically modiced silicate materials. **Trends in analytical chemistry**, v. 21 p. 1, 2002.
- (25) BRINKER,C.J.; SCHERER,G.W. Sol-gel Science the physics and chemistry of sol-gel processing, 1990.
- (26) LIMA,P,T.; BERTRAN,C,A. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e corderita. **Química Nova**, v. 21 p. 5, 1998.
- (27)NASSAR,E,J.; MESSADDEQ,Y.; RIBEIRO,S,J. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química nova**, v. 25 p. 27-31, 2002.
- (28) BENVENUTTI, E, V.; MORO, C, C.; COSTA, T.M.H. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo metodo sol-gel. **Quimica nova**, v. 32 p.1926-1933, 2009.
- (29) DONATTI,D.A. Estudo do processo sol-gel para obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos, tese, Rio claro, USP, São Paulo, 2003.
- (30) RIBEIRO, E.S.; DIAS, S.L.P.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L.T. Cobalt(ii) porphyrin complex immobilized on the binary oxide $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$: electrochemical properties and dissolved oxygen reduction study. **Electrochimica Acta**, v. 49 p. 829–834, 2003.
- (31) GAY, D, S.F.; GUSHIKEM, Y.; MORO, C, C.; COSTA, T, M.H.; BENVENUTTI, E, V. The Effects of Temperature of Condensation on the Thermal Stability and Morphology of 1,4-Phenylenediamine-1-Propylsilica Xerogels. **Journal of Sol-Gel.Science and Technology**, v. 34 p.189–195, 2005.
- (32) ARENAS,L, T.; AGUIRRE, T, A.S.; LANGARO,A.; GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E, V.; COSTA, T, M.H. 3-n-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octanechloride/silica hybrid Polymer: a morphologic study in relation to the organic content. **Polymer**, v. 44 p. 5521–5525, 2003.
- (33) AZOLIN, D, R.; MORO, C, C.; COSTA, T, M.H.; BENVENUTTI, E, V. Effects of organic content and $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ molar ratio on the porosity and pore size distribution of hybrid naphthaleneaminepropylsilica xerogel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 337 p. 201–206, 2004.
- (34) LEV, O.; M. TSIONSKY, M.; RABINOVICH, L.; GLEZER, V.; SAMPATH, S.; I. PANKRATO, I.; GUN, J. Organically modified sol-gel sensors.**Analytical Chemistry**, v. 67 p. 1, 1995.
- (35)TSIONSKY,M.; GUN, G.; GIEZER, V.; LEV, O. Sol-Gel-Derived Ceramic-Carbon Composite Electrodes: Introduction and Scope of Applications. **Analytical Chemistry**, v. 66 p. 1747-1753, 1994.

- (36) ZHU, L.; TIAN, C.; ZHAI, J.; YANG, R. Sol-gel derived carbon nanotubes ceramic composite electrodes for electrochemical sensing. **Sensors and actuators B chemical**, v. 125 n.254-261, 2007.
- (37) CANEVARI, T.C.; VINHAS, R.C.G.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. SiO₂/SnO₂/Sb₂O₅ microporous ceramic material for immobilization of Meldola's blue: Application as an electrochemical sensor for NADH. **Biosensors and Bioelectronics**, v.26 p. 2402–2406, 2011.
- (38) GRIEKEN, R.V.; MARTOS, C.; SÁNCHEZ, M.; SERRANO, D.P.; MELERO, J.A.; IGLESIAS, J.; CUBERO, A.G. Synthesis of Sn-silicalite from hydrothermal conversion of SiO₂-SnO₂ xerogels. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.119 p. 176–185, 2009.
- (39) SKEIKA, T.; PESSOA, C.; FUJIWARA, S.T.; NAGATA, N. Otimização das condições de preparação de eletrodos à base de carbono cerâmico utilizando-se planejamento fatorial. **Química nova**. V.33 p.629-633, 2010.
- (40) HEIDARI, H.; HABIBI, E. Lead-doped carbon ceramic electrode as a renewable surface composite electrode for the preparation of lead dioxide film and detection of l-tyrosine. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 15 p. 885,892, 2018.
- (41) ABBASPOUR, A.; KHAJEHZADEH, A.; GHAFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine on nickel hexacyanoferrate nanoparticles-modified carbon ceramic electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 631 p. 52–57, 2009.
- (42) ROBAK, J.; BURNAT, B.; KISIELEWSKA, A.; FENDRYCH, K.; SKRZYPEK, S. Fabrication and Application of Ferrierite-Modified Carbon Ceramic Electrode in Sensitive Determination of Estradiol. **Journal of The Electrochemical Society**, v.164 p. B574-B580, 2017.
- (43) SHASTAN, Z.O.; GANESH, H, V.S.; NOROOZIFAR, M.; KERMAN, K. Carbon ceramic microelectrodes modified with buckyballs for simultaneous determination of redox-active biomolecules. **The Royal Society of Chemistry**, v. 8 p. 5960–5966, 2018.
- (44) SHAMSIPUR, M.; KARIMI, Z.; TABRIZI, M, A. A novel electrochemical cyanide sensor using gold nanoparticles decorated. **carbon ceramic electrode**. v. 133 p. 485-489, 2017.
- (45) CANEVARI, T, C.; ARENAS, L, T.; LANDERS, R.; CUSTODIO, R.; GUSHIKEMA, Y. Simultaneous electroanalytical determination of hydroquinone and catechol in the presence of resorcinol at an SiO₂/C electrode spin-coated with a thin film of Nb₂O₅. **Analyst**, v. 138 p. 315, 2013.
- (46) FRANCISCO, M.S.P.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Local order structure and surface acidity properties of a Nb₂O₅/SiO₂ mixed oxide prepared by the sol-gel processing method. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 177 p. 2432–2439, 2004.

- (47) PEREIRA, A.C.; SANTOS, A.S.; KUBOTA, L. T. o-Phenylenediamine adsorbed onto silica gel modified with niobium oxide for electrocatalytic NADH oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 48 p. 3541-3550, 2003.
- (48) KURIHARA, L.A.; FUJIWARA, S.T.; ALFAYA, R.V.S.; GUSHIKEM, Y.; ALFAYA, A.A.S.; CASTRO, S.C. Copper (II) adsorbed on $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ obtained by the sol-gel processing method: application as electrochemical sensor for ascorbic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274 p. 579–586, 2004.
- (49) ZAITSEVA, G.; GUSHIKEM, M.; RIBEIRO, E.S.; ROSATTO, S.S. Electrochemical property of methylene blue redox dye immobilized on porous silica-zirconia-antimony mixed oxide. **Electrochimica Acta**, v. 47 p. 1469–1474, 2002.
- (50) PANDEY, P.C.; PRAKASH, A. Studies on the Synthesis and Characterization of $\text{Pd-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Nanocomposite for Electroanalytical Applications. **Electroanalysis**, v. 23 p. 1991 – 1997, 2011.
- (51) CARDOSO, W.S.; FRANCISCO, M.S.P.; LUCHO, A.M.S.; GUSHIKEM, Y. synthesis and acid properties of the $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ mixed oxides obtained by the sol-gel process. evaluation of immobilized copper hexacyanoferrate as an electrochemical probe. **Solid state ionics**, v. 167 p. 165 – 173, 2004.
- (52) MARONEZE, C.M. $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /Grafite preparado pelo método sol-gel: um novo material carbono cerâmico eletricamente condutor. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Junho, 2008.
- (53) DENOFRÉ, S.; GUSHIKEM, Y.; CASTRO, S.C.; KAWANO, Y. Stability and Surface Acidity of Niobium(V) Oxide Gel Surface grafted on a Silica Surface. **Journal chemical Society faraday transactions**. v. 89 p. 1057-1061, 1993.
- (54) MAGALHÃES, E.C.S.A. Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor. Dissertação, Universidade Federal da Bahia. 2006.
- (55) CIÓRCERO, J.R.; CALAÇA, G. N.; PESSOA, C.A. Carbon ceramic electrodes modified with mixed oxides $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ for determination of levofloxacin. **Journal Solid State Electrochem**, v. 22 p. 1403-1411, 2017.
- (56) CIÓRCERO, J.R.; PIANARO, S.A.; BACCI, G.; ZARA, A.J.; TEBCHERANI, S.M.; LONGO, E. Influence of the concentration of Sb_2O_3 on the electrical properties of SnO_2 varistors, **Journal Material Science: Material Electron**, v. 22 p. 679–683, 2011.
- (57) MARQUES, V. Influência do óxido de cromo nas propriedades varistoras do óxido de estanho, tese de doutorado, UNESP, Araraquara, 2003.
- (58) BAUR, W.H. Über die Verfeinerung der Kristallstruktur bestimmung einiger Vertreter des Rutils: TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 , und MgF_2 . **Acta crystallographica**, v. 9 p. 515-520, 1956.

- (59) SANTOS, M. A. D.; Souza, E.C.F.; ANDRADE, A. V. C.; BORGES, C. P. F.; ANTUNES, S. R. M.; ANTUNES, A. C. Filmes finos nanoestruturados de dióxido de estanho obtidos pelo método dos precursores poliméricos: Tin dioxide nanostructured thin films obtained through polymeric precursor method: **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 33 p. 243-254, 2012.
- (60) WU, Y.C.; HAMD, W.; THUNE, E.; BOULLE, A.; ROCHAS, C.; GUINEBRETIERE, R. Synthesis of tin oxide nanosized crystals embedded in silica matrix through sol-gel process using alkoxide precursors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355 p. 951–959, 2009.
- (61) SANTOS, L.S.S. Síntese in-situ de ftalocianina de manganês sobre o óxido misto $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$: Um novo material para sensores, dissertação de mestrado, julho de 2010.
- (62) MOONA, G.; JANGA, W.; KIMA, J.S.; PARK, H.H.; YOONA, S.J. A route to high sensitivity and rapid response Nb_2O_5 -based gas sensors: TiO_2 doping, surface embossing, and voltage optimization. **Sensors and Actuators**, v. 153 p. 37–43, 2011.
- (63) YAO, D. D.; RANI, R. A.; MULLANE, A.P.; ZADEH, K.K. High Performance Electrochromic Devices Based on Anodized Nanoporous Nb_2O_5 . **Journal physical. Chemistry C**, v. 118 p. 476–481, 2014.
- (64) LOPES, O. F.; MENDONÇA, V.R.; SILVA, F.B.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v.38 p. 106, 2015;
- (65) SILVA, J. B. síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo. Tese de doutorado, São Jose dos campos, 2010.
- (66) SHAO, X. D.; LI, Y.; LIU, Y.; SONG, Z. Rapid Determination of Levofloxacin in Pharmaceuticals and Biological Fluids Using a New Chemiluminescence System. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 66 p. 102–107, 2011.
- (67) WANG, F.; ZHU, L.; ZHANG, J. Electrochemical sensor for levofloxacin based on molecularly imprinted polypyrrole–graphene–gold nanoparticles modified electrode. **Sensors and Actuators B**. v. 192 p. 642– 647, 2014.
- (68) BELAL, F. F.; DIN, M. K. S.; ENANY, N. M.; SAAD, S. Micellar liquid chromatographic method for the simultaneous determination of Levofloxacin and Ambroxol in combined tablets: Application to biological fluids. **Chemistry Central Journal**, v. 7 p. 162, 2013.
- (69) SHAMSIPUR, M.; PARVIN ZOHRABI, P.; HASHEMI, M. Application of a supramolecular solvent as the carrier for ferrofluid based liquid-phase microextraction for spectrofluorimetric determination of levofloxacin in biological samples. **Analytical Methods**, v. 7 p. 9609, 2015.

- (70) MALEQUE, M.; HASAN, M, R.; HOSSEN, F; SAFI, S. Development and validation of a simple UV spectrophotometric method for the determination of levofloxacin both in bulk and marketed dosage formulations. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 2 p. 454–457, 2012.
- (71) TANG, L.; TONG, Y.; ZHENG, R.; LIU, W.; GU Y; LI, C.; CHEN, R.; ZHANG, Z. Ag nanoparticles and electrospun Ce-O₂-Au composite nanofibers modified glassy carbono electrode for determination of levofloxacin. **Sensors and Actuators**, v. 203 p. 95-101, 2014.
- (72) CESARINO, V.; CESARINO, I.; MORAES, F, C.; MACHADO, S, A.S.; MASCARO, L, H. Carbon nanotubes modified with SnO₂ rods for levofloxacin detection, **Journal Brazilian Chemical Society**, v.25 n.3, 2014.
- (73) RADI, A.; EL-SHERIF, Z. Determination of levofloxacin in human urine by adsorptive square-wave anodic stripping voltammetry on a glassy carbono electrode, **Talanta**, v. 58 p. 319-324, 2002.
- (74) SRINIVASAN, N,R.; MAJUMDAR, P.; ESWAR, N.K.R.; BANDYOPADHYAYA, R. Photocatalysis by morphologically tailored mesoporous silica (SBA-15) embedded with SnO₂ nanoparticles: Experiments and model. **Applied Catalysis A: General**, v.498 p. 107–116, 2015.
- (75) BRETT C. M. A, BRETT AMO (1994) Electrochemistry: principles, methods, and applications. Oxford University Press, New York, 1994.
- (76) BARD A. J.; FAULKNER LR. Electrochemical methods: fundamentals and applications, John Wiley & Sons Inc., New York, 2001.
- (77) SHIH, Y.; ZEN, J.; KUMAR, A. S.; CHEN, P. Flow injection analysis of zinc pyrithione in hair care products on a cobalt phthalocyanine modified screen-printed carbon electrode. **Talanta**, v. 62 p. 912-917, 2004.
- (78) MIRCESKI V.; LOVRIC M. Ohmic drop effects in square-wave voltammetry. **Journal Electroanal Chem**, v. 497 p. 114–124, 2001.
- (79) INNENZI, P. Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316 p. 309–319, 2003.
- (80) SILVEIRA,G.; MORAIS, A.; VILLIS, P.C.M.; MARONEZE, C.M.; GUSHIKEM, Y.; LUCHO, A.M.S.; PISSETTI, F.L. Electrooxidation of nitrite on a silica–cerium mixed oxide carbon paste electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 369 p. 302–308, 2012.
- (81) HUANG, H.; KELDER,E.M.; CHEN, L. Preparation and structure of silicon doped tin oxide composites using an advanced ultrasonic spray **Solid. State Ionics**, v. 120: p. 205–210, 1999.

- (82) CANÇADO, L.G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, KIM, Y.A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L.N.; MAGALHAES-PANIAGO, R. M.; PIMENTA, A. General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88 p. 163-106, 2006.
- (83) SANCHEZ, L. C. M. Nanocompósitos híbridos luminescentes formados por nanotubos de carbono, complexos de lantanídeos e polivinil butiral, dissertação de mestrado, UFPE, Recife, 2013.
- (84) LOBO. A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman, **Revista Brasileira de aplicações de vácuo**, v.24 p. 98-103, 2005.
- (85) CHU, P. K.; LIUHE, L. Characterization of amorphous and monocrystalline carbon films. **Materials chemistry and physics**. v.96 p. 253-277, 2006.
- (86) MARLANDA, L.M.; PIMENTA, M, A.; DRESSELHAUS, M.S.; Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473 p. 51-87, 2009.
- (87) WEPASNICK K. A.; SMITH B. A.; BITTER J.L.; FAIRBROTHER DH. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. **Analytical Bioanalytical Chemistry**. v. 396 p.1003–1014, 2010.
- (88) JIMÉNEZ V.M.; MEJIAS J.A.; ESPINOIS J.P.; GONZALEZ-ELIPE A.R.; Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide II. SnO_2 deposited on SiO_2 . **Surface Science**, v. 366 p. 545–555, 1996.
- (89) VINCENT C. B. Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements of Native Oxides. Wiley, California, 2000.
- (90) GAO X.; WACHS I.E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. **Catalysis Today**, v. 51 p. 233–254, 1999.
- (91) CARDOSO W. S.; FRANCISCO M.S.P.; LANDERS R.; GUSHIKEM Y. Co (II) porphyrin adsorbed on $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ /phosphate prepared by the sol–gel method application in electroreduction of dissolved dioxygen. **Electrochim Acta**, v. 50 p. 4378–4384, 2005.
- (92) FONTANESI C.; LEONELLI C.; MANFREDINI T.; SILIGARDI C.; PELLACANI GC. Characterisation of the surface conductivity of glassy materials by means of impedance spectroscopy measurements. **Journal European Ceramic Society**, v. 18 p. 1593–1598, 1998.
- (93) MOCAK J.; BOND A.M.; MITCHELL S.; SCOLLARY GA. Statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques (technical report). **Pure Appl Chem**, v. 69 p. 297–328, 1997.

- (94) AHMADI BANO, R.; SHERAZ, M. A.; AHMED, S.; MIRZA, T.; ANSARI, S. A. Photodegradation of levofloxacin in aqueous and organic solvents: A kinetic study, **Acta Pharm.** v. 63 p. 223–229, 2013.
- (95) CHI, Y.; LI, J. Determination of Levofloxacin Hydrochloride with Multiwalled Carbon Nanotubes_Polymeric Alizarin Film Modified Electrode. **Journal of Electrochemistry**, V. 46 p. 155–160, 2010.
- (96) SORENSEN, O. T. Introduction to defects in nonstoichiometric binary oxides. **Journal of materials education**. v. 8 p.3, 1986.
- (97) IRION, H, S. Cerâmica varistora a base de SnO_2 dopada com Pr_6O_{11} , Dissertação de mestrado, UEPG, Ponta Grossa, 2006.
- (98) SALES, H. B.: SnO_2 suportado em argila para síntese de biodiesel. Dissertação de mestrado, UFPB, Joao pessoa, 2009.
- (99) OLIVEIRA, M, M.; PESSOA, P. A. P.; BRITO, R. L.; RANGEL, J. H. G.; VASCONCELOS, J. S.; LONGO, E. Varistores à base de WO_3 – revisão WO_3 -based varistors – a review. **Revista matéria**, v.21 p.1, 2016.
- (100) FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A. SAMBRANO, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO_2 , depositado via sol-gel, sobre quartzo, **Cerâmica**, v. 55 p. 88-93, 2009.
- (101) TARLEY, C, R. T.; ÁVILA, T, C.; SEGATELLI, M, G.; LIMA, P, G, S, P.; SCHEEREN, C, W.; DIAS, S, L.; BRAZ, E, S, R, J. Synthesis of Chelating Agent Free-Solid Phase Extractor (CAF-SPE) Based on New $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ Ternary Oxide and Application for Online Preconcentration of Pb^{2+} Coupled with FAAS. **Chemical, Society. Journal Brazilian**, V. 21 p. 1106-1116, 2010.
- (102) MEDEIROS, F. F. P.; MOURA, M. F. V.; DA SILVA, A. G. P.; SOUZA, C. P.; GOMES, K. K. P.; GOMES, U. U. The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris(oxalate) niobate. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23 p. 535-537, 2006.
- (103) BOLZON, L. B. Nb_2O_5 como fotocatalisador para degradação de indigo de carmina, Dissertação, UNB, Brasília-DF, 2007.
- (104) Burcham, I. j, In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts, **Journal of Physical**, v. 103 p. 6015-6024, 1999.
- (105) OLIVEIRA, M, A. Síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores V_2O_5 - Nb_2O_5 - Al_2O_3 dopados pelo metal alcalino potássio na reação de desidrogenação oxidativa do propano, Dissertação de mestrado, USP, São Paulo, 2013.

- (106) PEREIRA, E, B; A,E.; PEREIRA, M,M.; LAM, Y, L.; PEREZ, C, A,C.; SCHMA, M. Synthesis and characterization of niobium oxide layers on silica and the interaction with nickel. **Applied Catalysis A: General** 197: 99–106, 2000.
- (107) WOJCIESZAK, R.; JASIK, A.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. Nickel niobia interaction in non classical Ni/Nb₂O₅ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256 p.225-233, 2006.
- (108) GUSHIKEM; D. A.; GEMME, G., MATTERA, L., & PARODI, R. XPS analysis of the surface composition of niobium for superconducting RF cavities. **Applied Surface Science**, v. 126 p. 219–230, 1998.
- (109) LIN, X.; WU, M.; WANG, Y.; HAGFELDT, A.; MA, T. Novel counter electrode catalysts of niobium oxides supersede Pt for dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications**, v. 47 p. 11489–11491, 2011.