

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EFEITOS DA ROTA SOL-GEL NO ENCAPSULAMENTO DE
INDICADORES COLORIMÉTRICOS E FLUORIMÉTRICOS E EM SUAS
PERFORMANCES COMO SENSORES DE PH E GÁS AMÔNIA**

LARISSA BRENTANO CAPELETTI

Porto Alegre

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LARISSA BRENTANO CAPELETTI

**EFEITOS DA ROTA SOL-GEL NO ENCAPSULAMENTO DE
INDICADORES COLORIMÉTRICOS E FLUORIMÉTRICOS E EM SUAS
PERFORMANCES COMO SENSORES DE PH E GÁS AMÔNIA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Orientador

Porto Alegre, setembro de 2010.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (setembro/2008) e (setembro/2010), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor João Henrique Zimnoch dos Santos. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Ione Maluf Baibich

Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki

Profa. Dra. Márcia Russman Gallas

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Larissa Brentano Capeletti

*“O êxito consiste em alcançar
o que se deseja; a felicidade,
em desejar o que se alcança.”*

(Henry Kissinger)

*Aos meus amados
pais Marisa e João,
bens mais que preciosos.*

Agradecimentos

Ao prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, não só pela excelente orientação deste trabalho, mas por todos esse tempo, desde o primeiro semestre da graduação, de ensinamentos, de críticas construtivas, de amizade, de paciência, de exemplo como professor e acima de tudo pelas inúmeras oportunidades de aprendizado extremamente diversificado que me fizeram crescer como pessoa e como profissional ao longo desses anos.

À Braskem pelo apoio financeiro, essencial para a realização de grande parte desse trabalho. Em especial ao Dr. Edwin Moncada Acevedo não só pela constante participação, mas principalmente pelos incontáveis incentivos para seguir melhorando e conversas jogadas fora, pelas oportunidades, pelos textos de Platão e o Princípio de Maquiavel.

À Profa. Dra. Zênis Novais da Rocha por todo auxílio e pelo excelente trabalho na parte de voltametria, pelo contato com o Instituto de Física da UFBA, pela hospitalidade na UFBA e em Salvador, pelas caronas, pelos passeios turísticos, acarajés, abarás e toda aquela energia que só ela tem e que a qualquer um contagia. A todo o pessoal do Grupo de Pesquisa em Química de Coordenação da UFBA e do Instituto de Química que me recebeu com todo o carinho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelos experimentos nas linhas SAXS e pela participação na escola HERCULES. Em especial ao pesquisador Mateus Borba Cardoso por toda colaboração nesse trabalho, pelos ensinamentos de SAXS, Irena e Fit Unificado e por todo auxílio, tanto nos experimentos mais ousados e no tratamento dos dados, quanto na paciência com todas as minhas dúvidas e questionamentos.

Aos professores que compuseram a banca examinadora desse trabalho Prof. Dra. Márcia Russman Gallas, Profa. Dra. Ione Maluf Baibich e a Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki que contribui também com valiosas colocações no exame de qualificação.

Aos queridos colegas do laboratório k-106, aos que passaram e os que por lá continuam, pelas inúmeras conversas, cafés, almoços, seminários, experimentos e discussões desde a química até meados da psicologia. Em especial à bolsista (e amiga) Francielle Bertotto pelo auxílio na finalização da parte experimental e ao doutorando Rodrigo Brambilla pelo auxílio em

algumas das técnicas utilizadas e pelas inúmeras discussões e conspirações buscando sempre aprimorar e inovar nossos trabalhos.

À todos os meus amigos, os de perto, os de longe, os de Campo Bom, os de Nova Petrópolis, os de Porto Alegre, os espalhados por aí que reclamaram a minha ausência, mas que sempre buscaram incentivos, carinho e elogios que me deram força para muitas vezes abrir mão dos bons momentos em suas companhias. À todas as festas, chimarrões, kerbs e papos jogados fora perdidos, mas também a todos que virão...

À todos os meus familiares pelo carinho e preocupação comigo. Aos meus avós por todas as orações e amuletos benzidos pra me proteger. Ao meu tio Lupi pelas incontáveis caronas para Porto Alegre. Aos familiares do Miguel pela excelente convivência, carinho e compreensão de nossa ausência.

Ao Miguel por todo carinho, por todo o amor, por toda a amizade, por toda a compreensão. Por ter me incentivado e me suportado nos tantos momentos que passei na frente de computador ou de mau humor, sem reclamar ou cobrar nada. Principalmente, obrigada por ser quem és e como és e obrigada por me tornar uma pessoa melhor.

Ao meu irmão Lucas, por todas as conversas, brigas, reconciliações e conselhos trocados, mas em especial pela amizade que sei que é a mais pura e verdadeira.

À minha mãe Marisa, o ser mais iluminado que eu conheço. Obrigada por me cuidar, por me incentivar a ter coragem, correr atrás dos meus objetivos e ser independente. Por me fazer companhia e por simplesmente me abraçar sempre que eu precisei com o mais lindo amor que pode existir. Mãe, agora és tu que precisa de força, a gente vai sair muito bem dessa e eu vou ter o maior orgulho em dizer que eu te ajudei!

Ao meu pai João, o durão mais coração mole que eu conheço. Obrigada por todo o auxílio, toda a preocupação, por me ensinar a ter caráter, pelos sermões quando era necessário e por acreditar em mim. Com a mais absoluta certeza, grande parte do que sou eu devo a ti e sou porque me trouxeste até aqui.

Enfim, agradeço a Deus por iluminar a mim e aos meus queridos e por colocar tantas oportunidades, coisas e pessoas boas no meu caminho...

Resumo

O presente estudo investigou a potencialidade, bem como as limitações da preparação de sensores químicos pelo encapsulamento de indicadores de pH dotados de características estruturais distintas em matrizes de sílica, obtidas via método sol-gel por diferentes rotas sintéticas, para aplicação como sensor sólido em meios diversos.

Um conjunto de nove sensores foi sintetizado, combinando três diferentes rotas sol-gel, a saber, rota hidrolítica ácida (RA), hidrolítica básica (RB) e não-hidrolítica (RNH) com três indicadores: vermelho de alizarina (VA), o amarelo brilhante (AB) e a acridina (AC), dotados de diferentes efeitos estéricos e grupos funcionais no ambiente de síntese. Características estruturais, texturais e morfológicas dos materiais obtidos, decorrentes das variações das rotas de síntese e a natureza dos indicadores, foram correlacionadas com os teores de indicador encapsulados e a performance dos materiais no emprego como sensores. Para fins de comparação foram preparadas sílicas, sem a presença dos indicadores, através das mesmas três rotas escolhidas, para as quais os mesmos parâmetros relacionados aos sensores foram avaliados.

Os sensores e sílicas obtidas foram caracterizados através de um conjunto de técnicas complementares que englobaram a espectroscopia molecular no ultravioleta-visível por reflectância difusa (UV-DRS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD), porosimetria de nitrogênio (BET), espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), espalhamento de raios X em alto ângulo (WAXS), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Além disso, os resultados obtidos foram correlacionados e o conjunto de materiais obtidos foi separado em grupos empregando análises estatísticas. Os tempos de resposta ao gás amônia e o desempenho como sensor de pH foram avaliados.

Os conjuntos de dados obtidos mostraram que o desempenho dos sensores depende da rota empregada na síntese, uma vez que ela afeta as propriedades dos materiais obtidos. Os melhores resultados foram alcançados para os sensores obtidos por rota ácida com os indicadores vermelho de alizarina e amarelo brilhante. Esses materiais mostraram áreas específicas elevadas: 698 e 807 m² g⁻¹, para VA e AB, respectivamente; os tempos mais curtos de reposta, 59 s para VA e 98 s para AB; e as maiores variações nas intensidades de cor, ΔE_{ab}^* de 41,19 para VA e

37,23 para AB. Foi possível mostrar a influência da área específica do material na difusão do gás amônia através dos tempos de resposta, além da influência da mudança de coloração durante a reação.

Abstract

The present study investigated the potentialities and drawbacks of chemical sensors preparation by the encapsulation of pH indicators, bearing different structural characteristics, within silica matrices obtained by the sol-gel method by different synthetic routes.

A set of nine sensors were synthesized, combining three different sol-gel routes: the hydrolytic acid route (RA), the hydrolytic basic route (RB) and the non-hydrolytic route (RNH) with three different indicators: the alizarin red (VA), the brilliant yellow (AB) and the acridine (AC). These indicators have different steric effects and functional groups modifying the synthesis environment. The structural, textural and morphological characteristics of the resulting materials, in function of the synthesis route and indicators nature, were correlated with the encapsulated indicator contents and their performance as sensors. For comparative reasons, silicas without the indicators were also prepared by the same three chosen routes. The same parameters related to the sensors were evaluated for these materials.

The obtained sensors and silicas were characterized by a set of complementary techniques: ultraviolet-visible molecular spectroscopy by diffuse reflectance (UV-DRS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), cyclic voltammetry (VC), differential pulse voltammetry (VPD), nitrogen porosimetry (BET), small angle X-ray scattering (SAXS), wide angle X-ray scattering (WAXS), scanning electronic microscopy (SEM) and transmission electronic microscopy (TEM). Furthermore, the results were correlated and the obtained materials set were classified in groups by statistics analysis. The response times to ammonia gas and their behavior as pH sensor were also evaluated.

The results have shown that sensors performance was dependent on the synthesis route since these can affect materials' properties. The best results were reached by the acid route sensors with the alizarin red and brilliant yellow as indicators. These materials exhibited elevated surface areas: 698 and 807 m² g⁻¹, respectively; the shortest response times: 59 s to VA and 98 s to AB; and the largest color deltas: ΔE_{ab}^* of 41,19 to VA and 37,23 to AB. Results demonstrated that the material surface area may affect the ammonia gas diffusion taking into account both the measured response times, and the color change intensity during the reaction.

Índice

Resumo	iv
Abstract	vi
Índice de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Esquemas	xvi
Lista de Abreviaturas	xvii
1. Introdução	1
1.1. Conceitos básicos em sensores	1
1.2. Sensores químicos ópticos	4
1.3. O processo sol-gel	7
1.3.1. Parâmetros importantes na reação	12
1.4. Estratégias para incorporação de elementos receptores	15
1.5. Sensores colorimétricos preparados pelo método sol-gel	18
2. Objetivos	26
2.1. Objetivo geral	26
2.2. Objetivos específicos	26
3. Procedimento Experimental	27
3.1. Materiais Utilizados	27
3.1.1. Solventes	27
3.1.2. Reagentes	27
3.1.3. Gases	28
3.1.4. Amostras reais industriais	28
3.2. Síntese dos sensores pelo processo sol-gel	28

3.2.1. Rota ácida (RA)	29
3.2.2. Rota básica (RB)	30
3.2.3. Rota não-hidrolítica	30
3.2.4. Codificação dos sensores	30
3.4. Caracterização dos sensores	31
3.4.1. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis (DRS)	31
3.4.1.1. Quantificação do teor encapsulado por DRS	32
3.4.1.2. Quantificação de cor	32
3.4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	32
3.4.3. Porosimetria de nitrogênio	33
3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	33
3.4.5. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) e altos ângulos (WAXS)	33
3.4.6. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	35
3.4.7. Voltametria cíclica e de pulso diferencial (VC e VPD)	35
3.5. Análises de Resposta	36
3.5.1. Testes de percepção de mudança de cor	37
3.6. Correlação entre os dados	38
4. Resultados e discussões	40
4.1. Efeito da rota sol-gel no teor de indicador encapsulado	40
4.2. Efeito da Rota na Estrutura dos Sensores	43
4.2.1. O espectro vibracional e características estruturais da sílica	47
4.2.2. Relações do espectro vibracional com a porosidade	49
4.2.3. Relações do espectro vibracional com a estrutura da rede	51
4.2.4. Comportamento voltamétrico de indicadores de pH encapsulados	57

4.2.4.1. Vermelho de alizarina	57
4.2.4.2. Amarelo Brillhante	69
4.2.4.3. Acridina	73
4.3. Efeito da rota nas propriedades texturais	79
4.3.1. Agregados fractais e estimativas de raio de giro	80
4.3.2. Tamanho dos domínios organizados	83
4.4. Efeito da Rota nas Propriedades Morfológicas	85
4.4.1 Aspectos Nanoestruturais	89
4.5. Aplicação das sílicas como sensor	91
4.5.1. Resposta ao gás amônia	92
4.5.1.1 Quantificação da mudança de cor em presença de amônia	96
4.5.1.2. Tempo de resposta ao gás amônia	98
4.5.1.3. Percepção ao olho humano	100
4.5.2. Resposta a soluções aquosas	106
4.5.2.1. Ensaio com amostras reais	109
4.5.3. Reutilização e tempo de vida dos sensores	111
4.6. Da correlação entre os dados	112
5. Conclusões	117
6. Referências Bibliográficas	119

Índice de Figuras

Figura 1.1: Número de publicações no período 1990-2010 (agosto) para sensores ópticos na área de química analítica	7
Figura 3.1: Vidraria desenvolvida para a coleta do tempo de resposta ao gás amônia dos sensores	37
Figura 4.1: Curva de calibração obtida pelo método de adição de padrão para a amostra RNHAC	41
Figura 4.2: Espectro eletrônico para (a) vermelho de alizarina; (b) RAVA; (c) RBVA e (d) RNHVA e suas respectivas imagens	44
Figura 4.3: Espectro eletrônico para (a) amarelo brilhante; (b) RAAB; (c) RBAB e (d) RNHAB e suas respectivas imagens	45
Figura 4.4: Espectro eletrônico para (a) acridina; (b) RAAC; (c) RBAC e (d) RNHAC e suas respectivas imagens	45
Figura 4.5: Bandas características das vibrações Si-O-Si para a amostra de sílica obtida por RA. Espectros adquiridos com 4 cm^{-1} de resolução. LO: modo óptico longitudinal; TO: modo óptico transversal	48
Figura 4.6: Comparativo entre a área específica obtida por porosimetria de nitrogênio e a tendência sugerida por FTIR através da razão LO/TO	50
Figura 4.7: Deconvolução para a banda correspondente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si no espectro de FTIR da amostra RAAB	53
Figura 4.8: Comparação entre os percentuais de $(\text{SiO})_6$ (--▲--) e os valores de indicador encapsulado (—●—) em cada amostra	56
Figura 4.9: Voltamograma cíclico do vermelho de alizarina $1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa de NaBF_4 pH=1 ($v= 100\text{ mV s}^{-1}$). (a) varredura inicial para E anódico e (b) varredura inicial para E catódico	58

Figura 4.10: Voltamograma cíclico do vermelho de alizarina $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa de (a) NaBF_4 $\text{pH}=1$ ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$). Curva inicial (—) e após aplicação de potencial (---) ($E_{\text{aplicado}}= -350 \text{ mV}$). (b) tampão BR $\text{pH}=9$ ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$). Curva inicial (—) e após aplicação de potencial (---) ($E_{\text{aplicado}}= -800 \text{ mV}$)	59
Figura 4.11: VPD do vermelho de alizarina $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa de tampão BR. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ e varredura catódica. (a) $\text{pH}= 1$ a 4 e (b) $\text{pH}= 5$ a 9	61
Figura 4.12: Correlação entre E_{pc1} (a) e E_{pc2} (b) <i>versus</i> pH para o vermelho de alizarina	62
Figura 4.13: VPD do vermelho de alizarina $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo com a pasta de RAVA em solução aquosa de tampão BR. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ e varredura catódica. (a) $\text{pH} = 1$ (VA e RAVA) e (b) $\text{pH} = 1$ a 5	62
Figura 4.14: Correlação entre (a) E_{pa1} e (b) E_{pc2} <i>versus</i> pH 1 a 5 para RAVA	63
Figura 4.15: VPD para VA (—), do eletrodo com a pasta de RAVA (···) e RBVA (---) em solução aquosa de tampão BR. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ e varredura catódica. (a) $\text{pH}=1$ e (b) $\text{pH}=2$	64
Figura 4.16: VPD do corante vermelho de alizarina do eletrodo com a pasta de RBVA, TiO_2 , C e óleo em solução aquosa tampão BR ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$), (a) varredura catódica e $\text{pH}= 1, 2, 3, 5$ e 7 e (b) varredura anódica. $\text{pH}= 1; 1,6; 2; 3; 5$ e 7	65
Figura 4.17: VPD do VA (—), do eletrodo contendo a pasta com RAVA (···) e RNHVA (---) em solução aquosa $\text{pH}= 1$. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ e varredura catódica	67
Figura 4.18: VPD do VA do eletrodo contendo a pasta com RNHVA em solução aquosa de tampão BR. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ e (a) varredura catódica e (b) varredura anódica. $\text{pH}= 1, 3, 4$ e 5... 68	68
Figura 4.19: VPD do VA do eletrodo com a pasta dos sensores RAVA, RNHVA e RBVA em solução aquosa de tampão BR $\text{pH}= 7$. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ e varredura catódica	68
Figura 4.20: VPD do amarelo brilhante $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa tampão BR pH 2 a 5 ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$) (a) varredura catódica e (b) varredura anódica	70
Figura 4.21: VPD do AB livre (linha tracejada) e do eletrodo com a pasta de RAAB (linha sólida) (a) varredura catódica (b) varredura anódica em solução aquosa tampão BR ($\text{pH}=2$). $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$	71

Figura 4.22: VPD do AB livre (---) e do eletrodo com a pasta de RBAB (—) (a) varredura catódica (b) varredura anódica em solução aquosa tampão BR (pH=2). $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$	72
Figura 4.23: VPD do AB livre (---) e do eletrodo com a pasta RNHAB (—) (a) varredura catódica (b) varredura anódica em solução aquosa tampão BR (pH=2). $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$	72
Figura 4.24: VPD da acridina $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa de HCl/KCl pH =0, NaBF4 pH=1 e de tampão BR pH 2 a 4 ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$) (a) varredura catódica e (b) varredura anódica	73
Figura 4.25: VPD do eletrodo com a pasta contendo RAAC (a) varredura catódica (b) varredura anódica em solução aquosa HCl/KCl (pH=0), NaBF4 (pH=1) e de tampão BR (pH=2-4) ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$)	76
Figura 4.26: VPD do eletrodo contendo a pasta com RBAC em solução aquosa HCl/KCl (pH=0), NaBF4 (pH=1) e de tampão BR (pH=2-4) ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$). Varredura catódica	77
Figura 4.27: VPD do eletrodo com a pasta contendo RNHAC (a) varredura catódica (b) varredura anódica em solução aquosa HCl/KCl (pH=0), NaBF4 (pH=1) e de tampão BR (pH=2-4) ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$)	78
Figura 4.28: Curvas de SAXS para os sensores obtidos com VA pelas rotas RA, RB e RNH e seus respectivos ajustes unificados	81
Figura 4.29: Curvas de WAXS para os sensores obtidos através das diferentes rotas	84
Figura 4.30: Micrografias de SEM para os sólidos obtidos pelas diferentes rotas. (a) RNH; (b) RNH; (c) RA; (d) RB, ambos para o sensor com Vermelho de Alizarina	86
Figura 4.31: Micrografias de SEM para os sensores obtidos por RB (a) Amarelo Brillhante (b) Acridina (c) Vermelho de Alizarina (d) Sílica pura	88
Figura 4.32: Imagens obtidas por TEM para a amostra RAVA com magnificação de 250.000X e 300.000X	89
Figura 4.33: Imagens obtidas por TEM para a amostra RNHVA com magnificação de 250.000X e 300.000X	90
Figura 4.34: Imagens obtidas por TEM para a amostra RBVA com magnificação de 250.000X e 300.000X	91

Figura 4.35: Espectros de DRS para as amostras RAVA e RNHVA e a coloração destas antes e após reação com gás amônia	93
Figura 4.36: Espectros de DRS para as amostras RAAB e RNHAB e a coloração destas antes e após reação com gás amônia	94
Figura 4.37: Espectros de DRS para as amostras RAAC e RNHAC e a coloração destas antes e após reação com gás amônia	95
Figura 4.38: Tempo de resposta ao gás NH ₃ dos sensores preparados pelas rotas RA e RNH. Desvio padrão de ±11.5 %	99
Figura 4.39: Análise de correspondência dos grupos de características e sensores em função das faixas de tempo estabelecidas (N = 50)	105
Figura 4.40: Resposta do sensor RAVA às soluções aquosas em pH de 1 a 14: (a) fotografia do ensaio e (b) detalhe da série de cores obtida	106
Figura 4.41: Resposta do sensor RAAB às soluções aquosas em pH de 1 a 14. (a) Fotografia do ensaio e (b) detalhe da série de cores obtida	107
Figura 4.42: Resposta da fluorescência do sensor RAAC às soluções aquosas em pH de 1 a 14. (a) Fotografia do ensaio sob luz ultravioleta	108
Figura 4.43: Combinação da escala de cores dos indicadores (a) RAVA e (b) RAAB para uso conjunto dos dois sensores	108
Figura 4.44: Fotografia dos sensores RAAB e RAVA na presença das amostras-teste: (a) cromatizante branco trivalente, (b) fosfato de zinco, (c) cromatizante amarelo hexavalente, (d) zinco ácido e (e) desengraxante	111
Figura 4.45: Dendrograma resultante para análise de cluster entre os casos	115

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Classificação dos sensores químicos segundo a IUPAC	2
Tabela 1.2: Exemplos de sensores e principais características	18
Tabela 1.3: Exemplos de sensores de pH e gases baseados em indicadores de pH imobilizados em sílica via método sol-gel	21
Tabela 1.4: Estrutura e faixa de viragem dos indicadores selecionados	24
Tabela 3.1: Codificação dos sensores preparados pelas diferentes rotas sol-gel	31
Tabela 4.1: Teor de indicador fixado para cada sistema obtido pelos diferentes processos sol-gel	42
Tabela 4.2: Valores de comprimento de onda (nm) para os diferentes indicadores de pH utilizados antes e após imobilização na rede de sílica pelas diferentes rotas	46
Tabela 4.3: Áreas obtidas para cada contribuição através da deconvolução da banda na região compreendida entre 1300-1000 cm^{-1} e o percentual de $(\text{SiO})_6$ encontrado para cada amostra ...	55
Tabela 4.4: Valores da inclinação das curvas E_p vs pH e valores de x (número de íon H_3O^+) e n (número de elétrons) para o vermelho de alizarina no material RBVA com o pH	66
Tabela 4.5: Propriedades texturais dos sensores preparados pelas diferentes rotas sintéticas determinados via porosimetria de nitrogênio	79
Tabela 4.6: Resultados do Ajuste Unificado para as curvas de SAXS dos sensores preparados pelas três diferentes rotas	82
Tabela 4.7: Tamanhos aproximados para os domínios organizados apresentados pelos diferentes sensores	85
Tabela 4.8: Coordenadas e delta de cor para os sensores antes e após reação com gás NH_3 no espaço de cor CIELAB utilizando o iluminante D65	97
Tabela 4.9: Dados de tempo de resposta coletados para os sensores obtidos pelas rotas RA e RNH	101

Tabela 4.10: Correlações de Spearman's rho para gênero, idade, cor do olho e tempo de resposta para os sensores obtidos por RA e RNH (N = 50)	103
Tabela 4.11: pH medido para as amostras de indústria galvânica utilizadas como teste	110
Tabela 4.12: Correlações de Spearman para os dados obtidos através das diversas técnicas de análises (N = 12)	114

Lista de Esquemas

Esquema 1.1: Principais componentes de um sensor	3
Esquema 1.2: Fontes no desenvolvimento de sensores	6
Esquema 1.3: Reações de hidrólise e condensação envolvidas na síntese de sílicas pelo processo sol-gel	8
Esquema 1.4: Alguns intermediários iniciais durante o processamento sol-gel do $\text{Si}(\text{OR})_4$	10
Esquema 1.5: Mecanismo proposto para a rota não-hidrolítica	11
Esquema 1.6: Exemplos de produção de diferentes materiais no processamento sol-gel	12
Esquema 1.7: Desenvolvimento estrutural de uma sílica-gel em função das condições do meio	14
Esquema 1.8: Possíveis interações encontradas em materiais híbridos	16
Esquema 1.9: Exemplos de indicadores de pH utilizados para o preparo de sensores colorimétricos	20
Esquema 3.1: Diferentes rotas utilizadas para a síntese dos sensores	29
Esquema 3.2: Configuração experimental das análises simultâneas de SAXS e WAXS	35
Esquema 4.1: Diagrama esquemático dos tipos mais comuns de arranjos cíclicos primários das unidades estruturais SiO_4 em xerogeis: (A) anel siloxano de 4 membros $(\text{SiO})_4$ e (B) anel siloxano de 6 membros $(\text{SiO})_6$	52
Esquema 4.2: Processo de eletrodo para vermelho de alizarina	59
Esquema 4.3: Processo de oxidação da acridina e representação das reações acopladas	75
Esquema 4.4: Protonação da acridina	75

Lista de Abreviaturas

RA – Rota ácida

RB – Rota básica

RNH – Rota não-hidrolítica

VA – Vermelho de alizarina

AB – Amarelo brilhante

AC – Acridina

TEOS – tetraetoxisilano

UV-DRS – Espectroscopia molecular no ultravioleta-visível por reflectância difusa

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

VC – Voltametria cíclica

VPD – Voltametria de pulso diferencial

SAXS – Espalhamento de raios X em baixos ângulos

WAXS – Espalhamento de raios X em altos ângulos

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

1. Introdução

1.1. *Conceitos básicos em sensores*

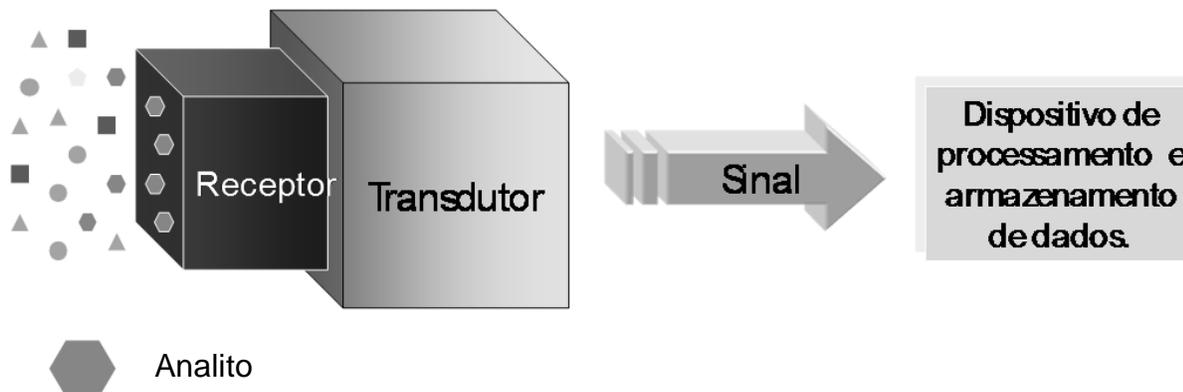
Segundo a IUPAC, um sensor químico é um dispositivo que transforma informação química, variando de acordo com a concentração de um componente específico da amostra em relação à análise de composição total, num sinal analítico mensurável. Essa informação química pode ser originada de uma reação química do analito ou de uma propriedade física do sistema investigado [1]. Em uma classificação mais ampla, os sensores são agrupados em duas grandes classes: (i) *sensores físicos*, para medir distâncias, massa, radiação, temperatura, pressão, etc.; e (ii) *sensores químicos*, para detectar e quantificar substâncias empregando um elemento receptor químico (quimiorreceptor), onde está englobada a subclasse *biosensores*, os quais identificam e quantificam substâncias empregando um elemento receptor biológico (bioreceptor). Sensores químicos (e biosensores) são capazes de responder a determinados compostos (analitos) seletivamente através de reações químicas na interface sensor-amostra, sendo aplicados na detecção e na quantificação de analitos que podem, ou não, ser de origem biológica [2, 3].

Tanto sensores químicos, quanto os biosensores, apresentam necessariamente um elemento receptor, podendo estar ligado a um transdutor que, por sua vez, gerará um sinal o qual pode ser armazenado por outro dispositivo. O elemento receptor é o componente-chave de qualquer sensor. Este permite ao sensor responder seletivamente a um analito ou a um grupo de analitos em particular, buscando evitar interferências de outras substâncias. Os transdutores são dispositivos capazes de transformar a energia carreando a informação química sobre a amostra em um sinal analítico mensurável. Entretanto, o transdutor propriamente dito, não possui a propriedade de seletividade. Cabe ainda ressaltar que os sensores químicos são classificados de acordo com o princípio de operação dos transdutores, conforme mostra a Tabela 1.1, de acordo com a IUPAC [1].

Tabela 1.1: Classificação dos sensores químicos segundo a IUPAC [1].

<i>Tipo de Transdutor</i>	<i>Subdivisão de acordo com o tipo de propriedade</i>
1. Ópticos: transformam as variações nos fenômenos ópticos decorrentes da interação do analito com a parte receptora	(i) Absorbância; (ii) reflectância; (iii) luminescência; (iv) fluorescência; (v) índice de refração; (vi) efeitos optotérmicos; (vii) espalhamento de luz.
2. Eletroquímicos: transformam o efeito da interação eletroquímica entre analito e eletrodo	(i) Voltamétricos; (ii) potenciométricos; (iii) transistores de efeito de campo sintetizados quimicamente; (iv) eletrólitos potenciométricos sólidos para sensores de gás.
3. Elétricos: transformam as variações das propriedades elétricas em função da interação com o analito (sem efeitos eletroquímicos).	(i) Óxidos metálicos semicondutores; (ii) sensores semicondutores orgânicos; (iii) sensores de condutividade eletrolítica; (iv) sensores de permissividade elétrica.
4. Sensíveis a massa: transformam as variações de massa na superfície causada pelo acúmulo do analito.	(i) Piezoelétricos; (ii) dispositivos de ondas acústicas de superfície.
5. Magnéticos: baseados na mudança das propriedades paramagnéticas	–
6. Termométricos: baseado na medida de efeitos de liberação ou absorção de calor pela reação química	–
7. Outras propriedades físicas: por exemplo, radiações como os raios X, raios beta e raios gama.	–

Os componentes acima descritos, elemento receptor e transdutor, são mostrados na representação esquemática de um sensor apresentado no Esquema 1.1.



Esquema 2.1: Principais componentes de um sensor. Adaptado da referência [4].

Para produzir um elemento receptor apto a responder seletivamente a um analito e, ao mesmo tempo, ser portador de características como robustez, reprodutibilidade, e estabilidade química e física, é necessário combinar a especificidade de uma reação química com a rigidez estrutural de uma matriz sólida, o que pode ser alcançado incorporando reagentes (compostos) apropriados em matrizes inorgânicas ou orgânicas sem prejudicar suas características de interesse. De uma forma geral, as características desejadas para um sensor e que afetam sua performance são [2]:

- Seletividade: habilidade de distinção entre diferentes substâncias que é uma das mais importantes características de um sensor;
- Limite de detecção: quantidade mínima no analito necessária para ativação do sistema de detecção do sensor, usualmente inferior a milimóis da substância;
- Exatidão: a incerteza do valor medido admitido como real, em geral deve ser melhor do que $\pm 5\%$;
- Natureza da solução: condições como pH, temperatura e força iônica devem ser consideradas;

- Tempo de resposta: tempo que o sensor necessita, uma vez em contato com o analito, para mostrar a mudança desejada como resposta, normalmente da ordem de segundos;
- Tempo de recuperação: tempo necessário para o sensor estar apto a analisar a próxima amostra;
- Tempo de vida: tempo de duração do sensor ativo em funcionamento, ou seja, sua estabilidade em relação ao meio no qual está exposto.

Entre as aplicações mais comuns para os sensores químicos encontram-se aquelas nas áreas de saúde, como análises clínicas para monitoramento de sangue, gases e metabólitos em urina, por exemplo, reduzindo bastante o tempo de análises clássicas de laboratório que em sua maioria levam dias. No controle de processos industriais, o uso de sensores serve para verificar pH e a presença e concentração de determinados gases como CO, CO₂, NH₃, O₂, possibilitando medidas *in-situ* e tempo real na própria produção, enquanto no monitoramento do meio ambiente permitem detectar presença de pesticidas, elementos do solo e acidez por exemplo, auxiliando áreas como poluição, agricultura e veterinária [2].

1.2. Sensores químicos ópticos

Conforme mencionado anteriormente, um dos tipos de sensores químicos existentes são os sensores ópticos que são baseados na medida de luz [5], ou seja, são aqueles em que a radiação eletromagnética é utilizada para gerar um sinal analítico em um elemento transdutor [6]. Esses sensores podem ser baseados em vários princípios ópticos: absorvância, reflectância, luminescência e fluorescência, cobrindo diferentes regiões do espectro eletromagnético como ultravioleta, visível, infravermelho e infravermelho próximo. Esse fato torna possível que as medidas sejam coletadas, não somente em função da intensidade da radiação, mas também em função de outras propriedades relacionadas como índice de refração, espalhamento, difração e polarização [6].

Para a confecção de um sensor óptico, normalmente é requerida a imobilização de um reagente, que em geral é algum tipo de corante, que muda sua coloração na presença do analito. O grau dessa mudança está de acordo com a concentração desse analito [3] e assim sendo, um sensor desse tipo pode trazer vantagens e desvantagens. Dentre as características vantajosas dos sensores ópticos, em comparação ao grupo dos eletroquímicos, que juntamente com os ópticos, formam o conjunto de sensores mais utilizado, pode-se citar que [2]:

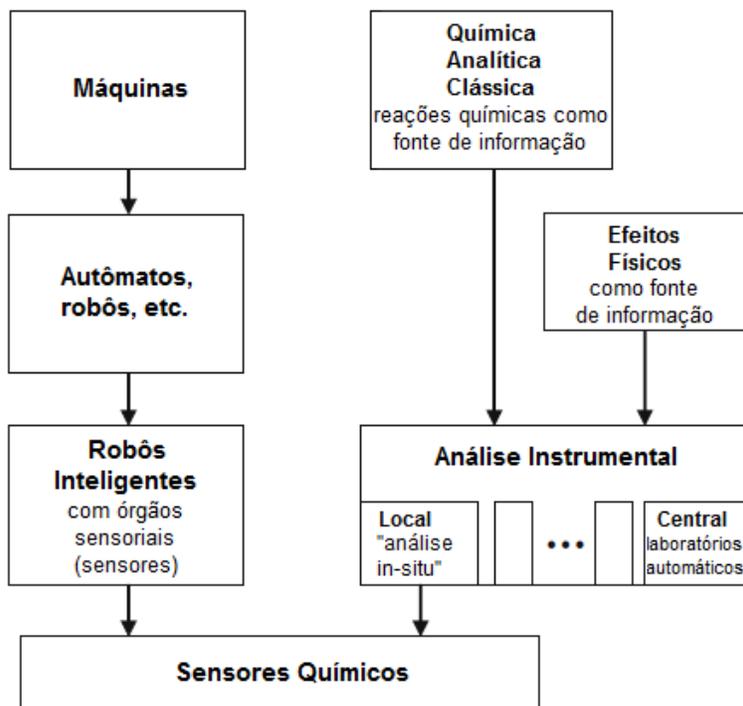
- i. Não é necessária a utilização de eletrodos de referência;
- ii. Não ocorrem interferências elétricas;
- iii. Alguns analitos como oxigênio podem ser detectados no equilíbrio;
- iv. Podem responder simultaneamente a mais de um analito pela imobilização de múltiplos reagentes;
- v. Possuem potencial de informação específica tanto quanto um transdutor elétrico.

Já entre as desvantagens, pode-se perceber que são oriundas principalmente da grande simplicidade do sistema [2]:

- i. Funcionam apenas se materiais apropriados que permitam a interação elemento receptor-analito possam ser desenvolvidas;
- ii. Podem sofrer interferência de fundo (*background*) da luz ambiente;
- iii. São dispositivos extensos dependentes da quantidade de reagente e de difícil miniaturização;
- iv. Podem ocorrer problemas de estabilidade a longo-prazo em função da luz incidente;
- v. Os tempos de resposta podem ser lentos em função do tempo necessário para a transferência de massa dos analitos para a fase do reagente.

Há basicamente duas áreas de interesse para o desenvolvimento desse tipo de sensor: a microtecnologia, numa demanda por robôs contendo órgãos sensores e a própria química

analítica. Esta, no seu crescimento e evolução, busca o desenvolvimento de metodologias móveis e a sua instrumentação, além de manter-se sempre na busca de sistemas cada vez mais sensíveis e específicos, como contemplado pelo Esquema 1.2 [7].



Esquema 1.2: Fontes no desenvolvimento de sensores. Adaptado da referência [7].

Assim sendo, a química analítica, através do uso das reações químicas desenvolve um papel muito importante dentre os sensores químicos ópticos. Os sensores colorimétricos são aqueles em que reações químicas alteram a cor do elemento receptor e que podem ser detectadas rapidamente pelo olho humano. Eles englobam um campo bastante explorado e em constante desenvolvimento, conforme ilustra a Figura 1.1, pelo crescente número de publicações nos últimos vinte anos, cruzando os termos “analytical chemistry” e “optical sensor”.

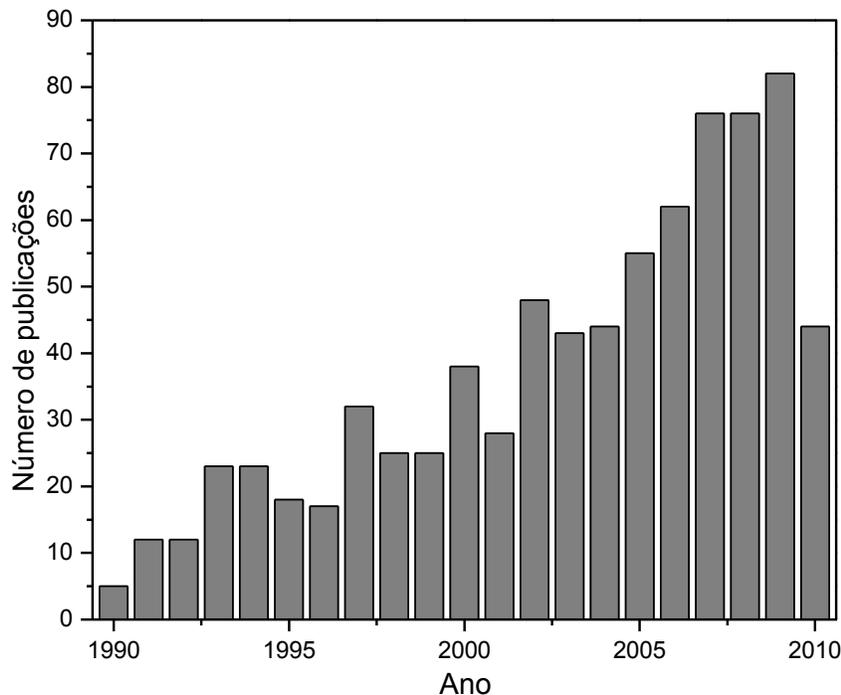


Figura 1.1: Número de publicações no período 1990-2010 (agosto) para sensores ópticos na área de química analítica [Fonte: *Web of Science*. Busca realizada em agosto 2010].

No desenvolvimento desses sensores, assim como grande parte dos sensores ópticos, um elemento receptor é imobilizado em uma matriz de interesse, em função do tipo de aplicação do sensor. Nesse processo, é muito recorrente o uso do método sol-gel devido à sua grande versatilidade, condições brandas de reação e combinação de várias propriedades desejáveis descritas na secção a seguir.

1.3. O processo sol-gel

O processo sol-gel consiste em qualquer rota de síntese de materiais onde, em um determinado momento, ocorre a transição de um sistema sol para um sistema gel. O termo sol é empregado para definir uma suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000 nm) estável em um fluido, enquanto um sistema gel pode ser visto como um sistema formado pela

estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) [8].

O processo sol-gel também pode ser classificado em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado [9]: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. Atualmente, a rota mais explorada utiliza precursores do tipo alcóxido. Existem, disponíveis comercialmente, alcóxidos de titânio, zircônio, zinco, estanho, entre outros, sendo o alcóxido de silício o mais utilizado.

A solvólise de tetraalcoxisilanos em solvente orgânico, como o etanol, conduz à formação de silanóis, que geram inicialmente um sol através da polimerização via condensação, cuja continuação do processo leva finalmente à formação de um gel. Essa transformação é designada transição sol-gel [9].

As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol e do gel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final [8, 10]. A reação de polimerização sol-gel pode ser dividida em duas etapas elementares: (i) a hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol; e (ii) a condensação do grupo silanol, a qual leva à formação do sol e, posteriormente, à formação do gel, como mostra o Esquema 1.3:

Hidrólise:



Condensação:



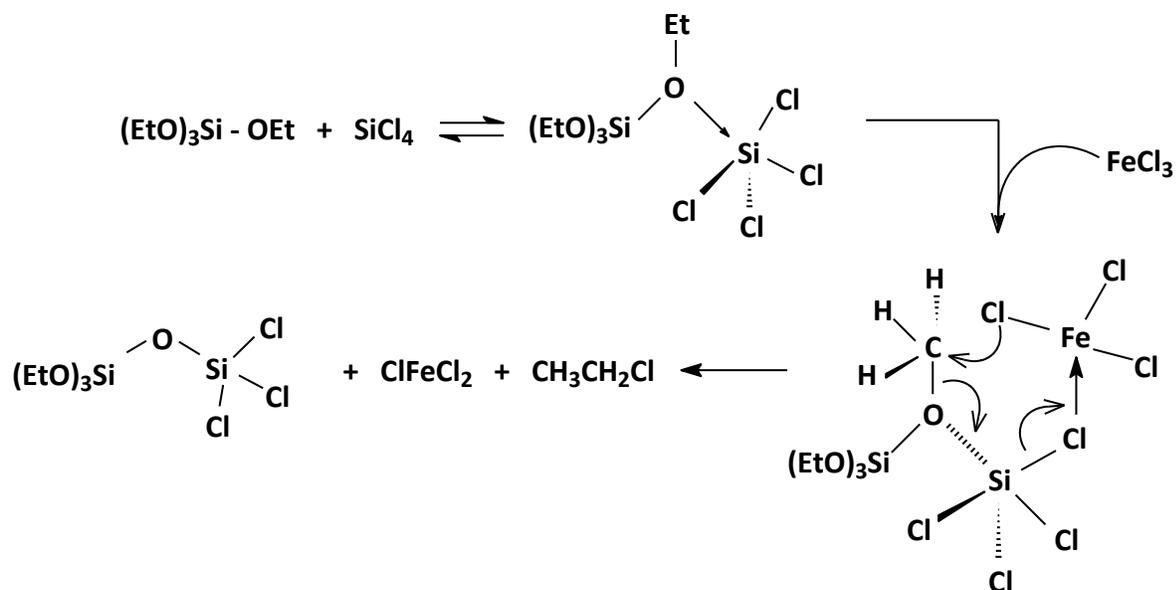
Esquema 1.3: Reações de hidrólise e condensação envolvidas na síntese de sílicas pelo processo sol-gel.

Do mecanismo sol-gel, apenas a primeira etapa é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes do término das reações de hidrólise, tornando o mecanismo complexo.

Tendo em vista que os alcóxidos de silício possuem baixa reatividade, catalisadores ácidos [11] ou básicos [12] são adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade das reações envolvidas. Esses catalisadores influenciam diretamente nas reações de hidrólise e condensação descritas que são denominadas rota hidrolítica ácida e rota hidrolítica básica. Os sistemas provenientes dessas rotas são bastante complexos e vários caminhos desde o precursor Si(OR)_4 até a sílica gel final são possíveis. Os parâmetros químicos da reação podem determinar qual caminho é seguido e as propriedades finais do gel são bastante dependentes dessa evolução estrutural.

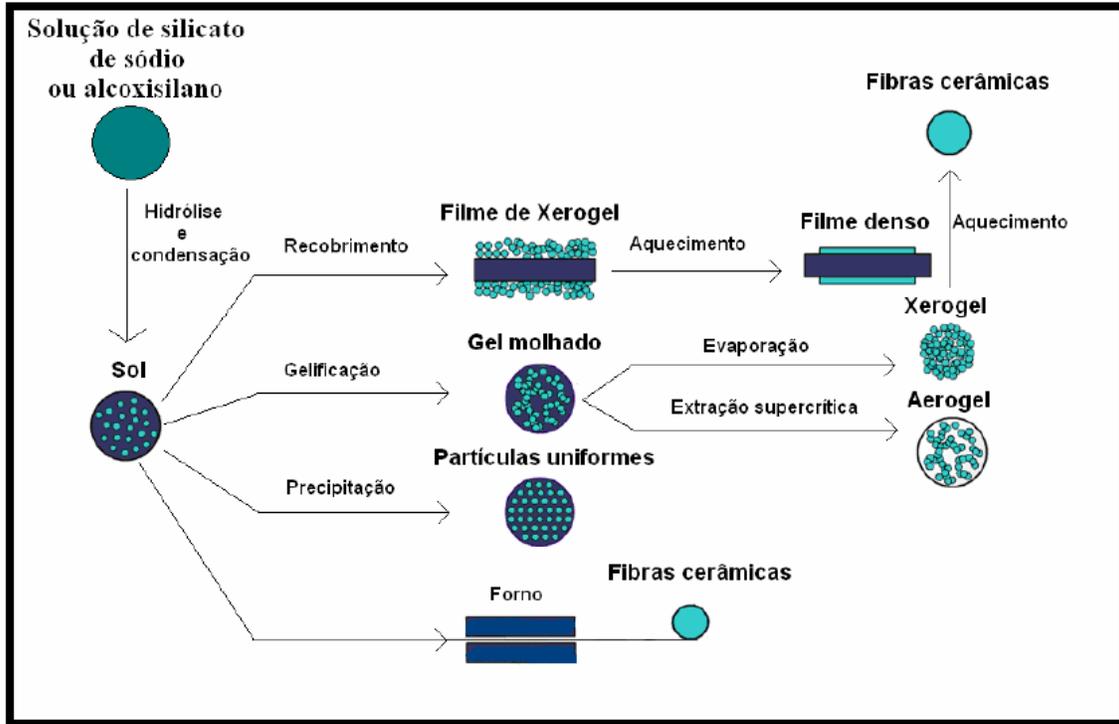
O Esquema 1.4 mostra algumas das espécies que podem ocorrer nos estágios iniciais da reação do Si(OR)_4 . Cada espécie pode seguir reagindo tanto por hidrólise quanto por condensação e, ainda, essas reações podem ocorrer em átomos de silício quimicamente diferentes, uma vez que o átomo do centro do tetraedro é quimicamente distinto dos átomos terminais [13].

ocorre em torno de 100 °C, implicando energias de ativação maiores do que aquelas envolvidas nos processos hidrolíticos. Entretanto, como o silício é menos reativo, ácidos de Lewis como cloretos de ferro ou alumínio, são necessários para catalisar a condensação. O mecanismo proposto para essa rota é mostrado no Esquema 1.5 abaixo [15]:



Esquema 1.5: Mecanismo proposto para a rota não-hidrolítica [15].

As condições reacionais brandas inerentes ao processo sol-gel permitem a incorporação de moléculas sensíveis, como aquelas com baixa estabilidade térmica. Além disso, a incorporação de biomoléculas é beneficiada pela utilização de soluções tampão tornando possível a manutenção de valores de pH compatíveis com a retenção da atividade enzimática, por exemplo [2]. Os aspectos da versatilidade do processo sol-gel proporcionam o desenvolvimento de sensores para detecção e quantificação de diversas espécies de interesse. O Esquema 1.6 ilustra a versatilidade do processo sol-gel que possibilita a produção de diferentes tipos de materiais a partir da mesma matriz [16].



Esquema 1.6: Exemplos de produção de diferentes materiais no processamento sol-gel. Adaptado da referência [16].

Através do Esquema 1.6 pode-se prever a formação de diferentes materiais, derivados tanto do sol, como do gel: fibras cerâmicas, filmes finos densos, filmes de xerogel, xerogel e aerogel, que podem ser empregados na manufatura de diversos produtos, entre eles os sensores aqui em estudo, que geralmente são empregados na forma de filmes finos ou pó (xerogel).

1.3.1. Parâmetros importantes na reação

O fator mais importante para as propriedades do material formado é a taxa relativa entre as reações de hidrólise e condensação. A influência de diversos parâmetros na formação da rede é complexa, uma vez que muitos desses parâmetros mudam progressivamente. Entretanto, ressalta-se que a relação entre parâmetros e mecanismos no processo sol-gel não se encontra ainda plenamente elucidada.

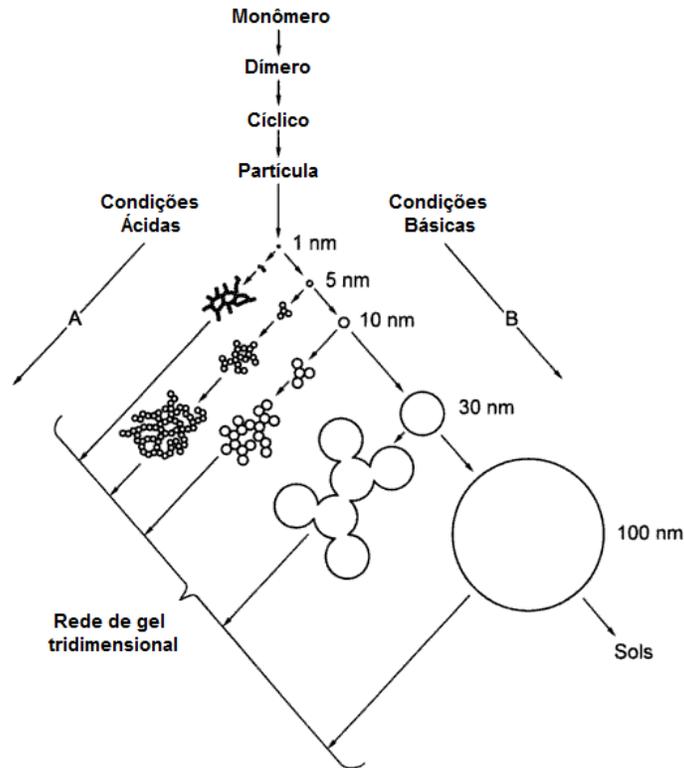
Em função dessa complexidade, uma compreensão detalhada dos parâmetros que influenciam a taxa e o curso da reação é necessária para buscar moldar as propriedades do material final. Os parâmetros que podem influenciar a hidrólise e condensação, cujas variações são utilizadas no delineamento dos materiais, são [13]:

- O tipo de precursor;
- A razão água/alcóxido;
- O tipo de catalisador;
- O tipo de solvente;
- A temperatura
- O pH;
- As concentrações dos componentes em misturas de precursores.

O tipo de precursor utilizado influencia a reação principalmente por efeitos indutivos e estéricos. Os fatores estéricos são os que influenciam a estabilidade hidrolítica desses compostos, de forma que qualquer ramificação do grupo alcóxido ou aumento do tamanho da cadeia diminui a taxa de hidrólise dos alcóxidos. Já os efeitos indutivos dos substituintes ligados ao átomo de silício podem estabilizar ou desestabilizar estados de transição durante as reações de hidrólise ou condensação.

A razão alcóxido/água influencia a reação de hidrólise. A reação global do processo sol-gel implica que dois equivalentes de água são necessários para converter o Si(OR)_4 em SiO_2 e quatro equivalentes para a hidrólise completa se a reação de condensação não ocorresse. Em geral, o aumento da quantidade de água favorece a reação de hidrólise em valores da razão alcóxido/água ≤ 2 .

O pH, que em geral é determinado pelo catalisador escolhido (ácido ou base), pode modificar o mecanismo da reação, alterando desde a hidrólise até a agregação das partículas, como mostra o Esquema 1.7.



Esquema 1.7: Desenvolvimento estrutural de uma sílica-gel em função das condições do meio. Adaptado da referência [13].

O valor de pH é um parâmetro decisivo para as taxas relativas de hidrólise e condensação dos tetralcoxisilanos. Em condições ácidas ($\text{pH} < 5$), a hidrólise é favorecida e a condensação é a etapa limitante, ou seja, são formados um grande número de monômeros ou pequenos oligômeros com grupos Si-OH reativos. Por outro lado, a hidrólise é a etapa limitante a $\text{pH} > 5$, de forma que as espécies hidrolisadas são imediatamente consumidas em função da rápida condensação que normalmente leva à precipitação das partículas ao invés da gelificação.

Além disso, o próprio solvente é importante na homogeneização da mistura reacional, especialmente no início da reação. A polaridade, momento dipolar, viscosidade e o comportamento prótico ou aprótico do solvente podem influenciar também as taxas de reação e, conseqüentemente, a estrutura do material final. Solventes próticos e polares estabilizam espécies silícicas polares por ligações de hidrogênio e os apolares são normalmente utilizados em

combinação com organoalcóxissilanos ou para sistemas não completamente hidrolisados. Por fim, a temperatura tende a acelerar todos os processos, seja uma gelificação ou uma precipitação [13].

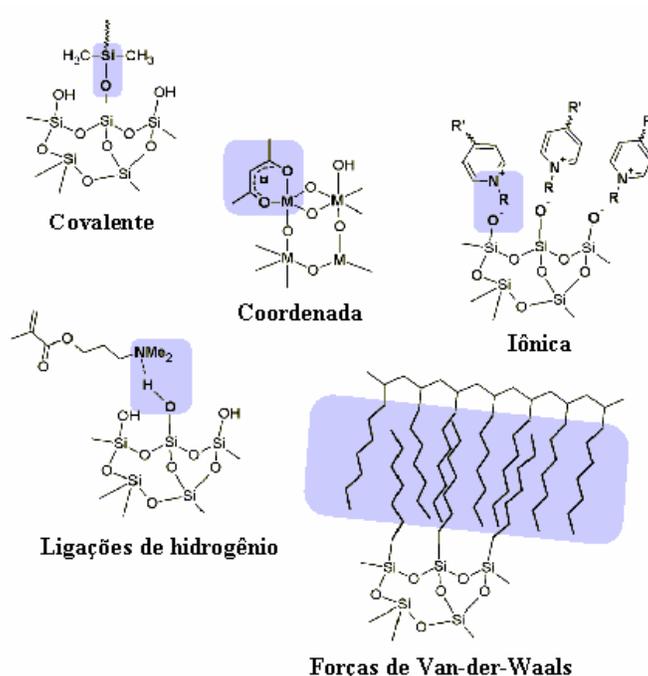
1.4. Estratégias para incorporação de elementos receptores

Todos os sol-géis utilizados para propósitos sensoriais contém encapsulados diversos materiais como íons, indicadores e corantes, proteínas, carreadores e similares. Com respeito à performance dos sensores, o método de aprisionamento dessas espécies é uma das etapas mais críticas, uma vez que a microestrutura é extremamente afetada pela: (i) difusão dos materiais encapsulados, (ii) difusão do analito que pode penetrar na rede ou interagir com sua superfície, (iii) a interação entre as moléculas encapsuladas e o analito, (iv) a atividade e as propriedades termodinâmicas e (v) a agregação do material aprisionado [3].

O desenvolvimento de um sensor depende fundamentalmente do material que compõe a parte sensível do sistema de detecção, ou seja, do elemento receptor. Conforme já mencionado, o processo sol-gel baseado em alcóxidos e sais de silício mostra-se como uma importante ferramenta na elaboração desses elementos receptores. Para produzir uma matriz sensível, são incorporados compostos capazes de reagir com o analito reversivelmente ou não. Além disso, objetivando a otimização do sensor, diferentes funcionalidades podem ser conferidas à matriz. Essas funcionalidades podem influenciar em aspectos como o teor do composto incorporado à matriz e seletividade, podendo ser fundamental no controle e aperfeiçoamento de elementos receptores.

Uma matriz elaborada dentro destes conceitos é classificada como sendo um material híbrido. O termo material híbrido é utilizado para descrever diversos sistemas, varrendo uma ampla área de materiais, tais como polímeros de coordenação cristalinos altamente ordenados, compostos amorfos produzidos pelo método sol-gel, e materiais com ou sem interação química entre as unidades orgânicas e inorgânicas. Kichelbick define material híbrido como aquele que inclui dois materiais misturados em escala molecular [16]. Comumente, um desses compostos é de natureza inorgânica, e o outro, orgânica, podendo apresentar interações fracas entre as duas

fases, tais como forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas; ou interações mais forte entre os componentes, como aqueles envolvendo ligações covalentes ou de ligantes coordenados a metais. O Esquema 1.8 apresenta exemplos de materiais híbridos resultantes de diversos tipos de interação.



Esquema 1.8: Possíveis interações encontradas em materiais híbridos. Adaptado da referência [16].

Condições brandas de reação, controle de parâmetros reacionais (como razão água/alcóxido, diluição, quantidade e natureza de precursores funcionais, etc) e estabilidade da ligação Si-C nos compostos formados são algumas das vantagens apresentadas pelo processo sol-gel que garantem, por sua vez, o avanço na produção de materiais híbridos. Na literatura, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos produzidos pelo processo sol-gel podem ser denominados como ORMOSILs (*organically modified silicates*), ORMOCERs (*organically modified ceramics*), CERAMER (*ceramic polymers*) ou POLYCERAMs (*polymeric ceramics*). Esses materiais visam combinar propriedades de grupos orgânicos e de polímeros (funcionalização, facilidade de processamento a baixas temperaturas, durabilidade) com

propriedades de materiais vítreos ou de materiais cerâmicos (dureza, estabilidade térmica e química), a fim de gerar materiais com propriedades novas e sinérgicas, inacessíveis de outra forma [13].

Materiais obtidos pelo processo sol-gel também têm recebido um peculiar interesse como matrizes para a elaboração de elementos receptores devido a sua transparência óptica, estabilidade mecânica, resistência química e flexibilidade quanto às configurações morfológicas do sensor [17]. Conforme mencionado anteriormente, o desenvolvimento de um sensor químico, baseado em materiais híbridos, pode ser realizado pela adição de compostos capazes de sinalizarem a reação com a espécie de interesse. Os métodos para a imobilização desses compostos em matrizes obtidas pelo método sol-gel incluem a impregnação, dopagem e *grafting* (enxerto) [2]. Nesse contexto, a impregnação refere-se à adsorção física ou química no material previamente preparado, enquanto a dopagem química refere-se à incorporação à matriz durante a reação sol-gel, encapsulando o composto. O *grafting* corresponde à ligação covalente do corante à matriz e é apontada como sendo uma forma de imobilização mais eficiente, uma vez que não ocorre lixiviação significativa do composto imobilizado [18, 19], enquanto a dopagem química tem enorme interesse devido principalmente à simplicidade de execução [20, 21]. A ligação covalente requer a presença de grupos muito específicos nos compostos, o que reduz o número de incorporações desse tipo. Já por encapsulamento, entende-se o processo onde todos esses fenômenos podem ocorrer conjuntamente [2, 3].

Além disso, com respeito à aplicação em sensores, é esperado do material resultante que seja resistente à lixiviação, especialmente para aplicações que requerem monitoramento contínuo. Em muitos casos é impossível prever se um material aprisionado irá lixiviar ou não e qual será a taxa. Entretanto, por tentativa e erro de um ajuste fino do procedimento de preparação é possível transpor essa dificuldade. Assim, uma padronização de tais procedimentos é necessária para um delineamento eficiente e racional de sensores embora um protocolo generalista válido seja improvável de existir em função da grande quantidade de materiais passíveis de utilização e seus diferentes tamanhos, formas e cargas. Assim sendo, o encapsulamento (aprisionamento em uma cápsula) sempre será um compromisso entre a baixa lixiviação e a manutenção de sua atividade total [3].

1.5. Sensores colorimétricos preparados pelo método sol-gel

Os sensores colorimétricos preparados pelo método sol-gel são empregados principalmente na área da saúde, meio ambiente e no setor industrial, estando presentes em diversos segmentos do processo, focados no monitoramento do pH e de diferentes analitos. A Tabela 1.2 ilustra alguns exemplos da aplicação nessas áreas, bem como suas principais características.

Tabela 2.2: Exemplos de sensores e principais características.

<i>Analito</i>	<i>Reagente imobilizado</i>	<i>Área de Aplicação</i>	<i>Referência</i>
Ca ⁺	Calceína	Saúde	[22]
H ⁺ (pH)	Complexos polipiridil de rutênio(II)	Industrial	[23]
Alcoóis e aldeídos	Álcool desidrogenase	Industrial / Ambiental	[24]
O ₂	Cloreto de (1, 10-fenantrolina) rutênio(II)	Industrial	[25]
Aminas	Cromoionóforo ETH ^T 4001	Industrial / Ambiental	[26]
NO ₃ ⁻	Nitrato redutase	Ambiental	[27]
H ₂ O ₂	Peroxidase de raiz forte	Industrial	[28]
Bi ³⁺	Laranja de xilenol	Industrial	[29]
H ⁺ (pH)	Vermelho de cresol	Industrial	[30]
CO ₂	Azul de timol	Industrial	[31]
NO ₂	Corantes de porfirina	Industrial	[32]

Dentro dessa classe de sensores englobam-se muitos dos sensores ácido-base descritos na literatura. Em todos os casos, tanto de gases ou soluções ácidas ou básicas, um corante sensível ao pH é incorporado à matriz sol-gel. O sensor resultante explora duas propriedades específicas dos materiais obtidos pelo método sol-gel: a transparência óptica e a permeabilidade a íons e

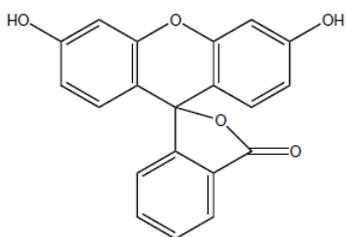
gases, enquanto mantém o corante retido na matriz; de fato, eles foram os primeiros sensores de base sol-gel desenvolvidos [3].

Esses sensores têm sido bastante explorados a fim de otimizar suas performances em termos de tempo de resposta, durabilidade, sensibilidade e faixa de resposta. Assim, muitas propriedades como deslocamentos no espectro, deslocamentos da faixa de pH sensível, ciclos de repetibilidade cíclica, lixiviação, taxas de resposta e pontos isobélicos são descritos [31, 33-36]. Esses pontos são explorados através de modificações e melhoras aplicadas à rota sol-gel de síntese desses materiais, variando os pontos descritos anteriormente para cada rota sol-gel e escolhendo uma rota sol-gel entre hidrolítica ácida, hidrolítica básica ou não-hidrolítica para o sistema em desenvolvimento.

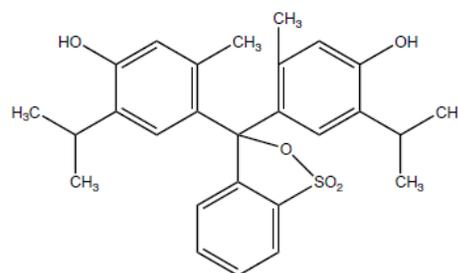
Dentre os critérios de seleção do indicador, podemos citar:

- (i) Faixa de pH desejada ou o gás para o qual será utilizado o sensor;
- (ii) Mudança de cor: por ocorrer a reação colorimétrica para uma cor específica de interesse, por exemplo, do incolor para alguma cor intensa ou fluorescência;
- (iii) Presença de grupos funcionais específicos que aumentem ou diminuam a interação do indicador com a sílica;
- (iv) Tamanho da molécula, que pode desempenhar efeitos estéricos na rede;

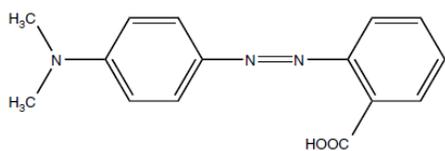
O Esquema 1.9 mostra alguns exemplos de moléculas utilizadas, as cores e a faixa de pH de viragem de cada uma em solução.



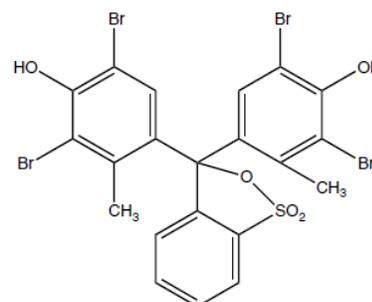
Fluoresceína (fluorescente)
Rosa (pH 4,0) → Verde (pH 6,0)



Azul de timol
Vermelho (pH 1,2) → Amarelo (pH 2,8)
Amarelo (pH 8,0) → Azul (pH 9,6)



Vermelho de metila
Vermelho (pH 4,4) → Amarelo (pH 6,2)



Verde de bromocresol
Amarelo (pH 3,8) → Azul-esverdeado (pH 5,4)

Esquema 1.9: Exemplos de indicadores de pH utilizados para o preparo de sensores colorimétricos [37].

Em termos de grupos funcionais que possam interagir com a matriz de sílica, podemos citar alguns como as hidroxilas, metilas e carbonilas, também mostradas nos exemplos acima. Esses grupos tendem a auxiliar a fixação das moléculas pela interação com as hidroxilas ou funcionalidades presentes na rede de sílica [21, 35]. Já do ponto de vista estérico, exemplos de indicadores na literatura apontam moléculas mais lineares, como o vermelho de metila e outras mais volumosas como o verde de bromocresol [38], além da comparação entre moléculas similares com substituintes mais ou menos volumosos [21]. De uma forma geral, quanto menor a molécula, maior é a probabilidade de ocorrer o encapsulamento, fixando a molécula à matriz.

A Tabela 1.3 exemplifica as diferentes condições empregadas, diferentes rotas e características resultantes, a saber: tempo de resposta, faixa de pH ou concentração de gás de aplicação, tempo de vida e estabilidade para sensores ácido-base baseados no encapsulamento de corantes indicadores de pH empregados como sensores de pH ou para gases ácidos/básicos.

Tabela 1.3: Exemplos de sensores de pH e gases baseados em indicadores de pH imobilizados em sílica via método sol-gel.

Analito	Indicador Imobilizado	Rota sol-gel	Precursor	Faixa de pH / Limite detecção	Tempo de resposta	Referência
H ₃ O ⁺ (pH)	Azul de timol	Ácida	TEOS	1,9 – 9,5	–	[39]
H ₃ O ⁺ (pH)	Alaranjado de metila	Ácida	TEOS	–	–	[40]
HCl	Vermelho de fenol	Ácida	Ph-triEOS / TEOS	0,01 M	40 s	[41]
H ₃ O ⁺ (pH)	Azul de bromofenol	Ácida	TEOS	2,0 – 12,0	15 – 150 s	[42]
H ₃ O ⁺ (pH)	Azolactona	Ácida	TEOS / TMOS	3,0 – 7,0	4,5 min	[43]
H ₃ O ⁺ (pH)	Azul de timol	Ácida	TEOS	8,0 – 12,0	5 s	[44]
H ₃ O ⁺ (pH)	Azul de bromotinol	Ácida	TMOS	5,0 – 9,0	100 s	[45]
H ₃ O ⁺ (pH)	Vermelho de alizarina S	Ácida	TEOS	–	–	[46]
H ₃ O ⁺ (pH)	Ácido 8-hidróxi-1,3,6-pireno trissulfônico	Ácida	GPTMS / ETEOS	5,0 – 8,0	12 s	[36]
H ₃ O ⁺ (pH)	Azul de bromofenol	Ácida	TEOS / MTES	2,0 – 9,0	20 -40 s (TEOS) 10 – 25 min (MTES)	[34]
H ₃ O ⁺ (pH)	Vermelho de cresol / azul de bromofenol / vermelho de clorofenol	Hidrolítica sem catalisador	TEOS	4,5 – 13,0	5 s	[47]
H ₃ O ⁺ (pH)	Carboxifluoresceína	Ácida	TEOS	1,0 – 7,7	–	[48]

Continuação: Tabela 2.

NH ₃	Verde de bromocresol / púrpura de bromocresol	Ácida	TMOS / MTES / TEOG	5 mg L ⁻¹	8 s	[49]
NH ₃	Púrpura de bromocresol	Ácida	TEOS	1000 mg L ⁻¹	5 min	[50]
H ₃ O ⁺ (pH)	Aminofluoresceína	Ácida	TMOS	4,0 – 9,0	90 s	[51]
H ₃ O ⁺ (pH)	Verde de bromocresol	Ácida	TEOS / MTES	3,0 – 10,0	45 – 106 s (TEOS) 22 min (MTEOS)	[52]
H ₃ O ⁺ (pH)	Vermelho de metila	Ácida	TEOS	3,0 – 14,0	15 s	[53]
CO ₂	Azul de timol	Básica	TEOS / MTES	0,04 mol%	2 min	[31]
H ₂ S	Tionina	Ácida	MTMS	250 mg L ⁻¹	3 min	[54]
O ₂	Eritrosina B	Ácida	TEOS	–	–	[55]
H ₃ O ⁺ (pH)	Vermelho de metila / verde de bromocresol	Ácida	TEOS / GPTMS	5,0 – 8,0 / 8,0 – 13,0	< 1 s	[38]
NH ₃	Fluoresceína / vermelho de metila	Ácida	TEOS / Ph-triEOS	9 – 50 mg L ⁻¹	50 – 100 s	[56]
H ₃ O ⁺ (pH)	Verde de bromocresol / azul de timol / azul de bromofenol	Hidrolítica sem catalisador	MTMS / TMOS	1,6 – 11,5	–	[35]

TEOS: tetraetoxisilano; Ph-triEOS: feniltriétoxissilano; TMOS: tetrametoxissilano; GPTMS: glicidoxipropiltrimetoxissilano; ETEOS: etiltriétoxissilano; MTES: metiltriétoxissilano; TEOG: tetraetoxigermânio; MTMS: metiltrimetoxissilano.

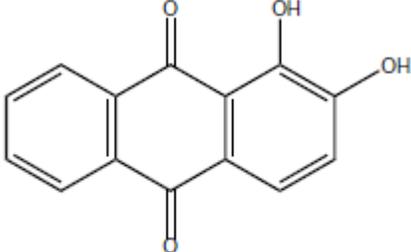
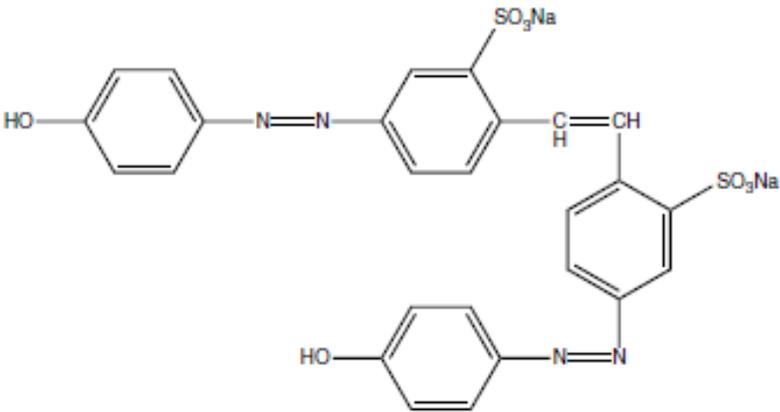
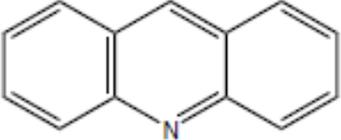
Através da análise da literatura mostrada na Tabela 1.3, pode-se notar que o desenvolvimento de sensores de alta sensibilidade, amplas faixas de aplicação e curtos tempos de resposta podem ser obtidos através do método sol-gel. Além disso, ressalta-se que há uma grande preocupação entre o equilíbrio entre não lixiviação e a manutenção da atividade da molécula encapsulada. Estudos relataram a diminuição dessa lixiviação pelo uso de silanos funcionalizados que ajudam a fixar a molécula de indicador dentro da rede de sílica. Entretanto, também é relatado o aumento do tempo de resposta uma vez que esta encontra-se mais comprometida com a interação com a rede, acabando por reduzir e/ou dificultar a interação com o analito [34, 44, 45, 52]. Já para gases, é encontrada uma grande dependência de desempenho em função de sua difusão na matriz de sílica, podendo ser afetada pela concentração do indicador na matriz, pela espessura do material e pela introdução de modificações orgânicas na rede, sendo que o tempo de resposta é também afetado pela concentração do analito [31, 41, 49, 50, 54, 56].

Com relação à Tabela 1.3, cabe ainda ressaltar que pode-se perceber claramente que o estado da arte desse tipo de material nos traz em sua grande maioria materiais sintetizados através de rotas hidrolíticas ácidas, sendo relatados apenas um caso de rota hidrolítica básica, dois casos de rota hidrolítica sem o emprego de catalisador ácido ou básico e nenhum caso de rota não-hidrolítica. Inexistem, ao nosso conhecimento, pesquisas destinadas a investigar o efeito do tipo de rota sol-gel no encapsulamento de sensores.

Entretanto, devido à ampla variação e dependência das propriedades dos sensores citados em relação aos parâmetros da rota sol-gel de síntese, permanece um questionamento: o tipo de rota, em si, poderia afetar ou até mesmo ser determinante para a performance do material final formado? Para tal, um estudo sistemático envolvendo mais de um tipo de rota sintética, comparativamente, para os mesmos indicadores, se faz de grande valia. Além disso, por sua vez, a rota sol-gel de síntese poderia vir a ser afetada pela natureza do indicador a ser encapsulado? Efeitos estéricos e eletrônicos pela presença de diferentes grupos funcionais e diferentes tamanhos das moléculas (indicadores) acabariam sobrepondo-se ao mecanismo da reação sol-gel afetando as propriedades e o desempenho do material sensor formado?

Diante dessa problemática, o presente estudo combinou o encapsulamento de três sensores com três rotas sol-gel de síntese. Os três sensores investigados foram o vermelho de alizarina, o amarelo brilhante e a acridina, os quais têm suas estruturas mostradas na Tabela 1.4.

Tabela 1.4: Estrutura e faixa de viragem dos indicadores selecionados [37].

<i>Indicador</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Ponto(s) de Viragem</i>
Vermelho de Alizarina		amarelo → vermelho pH 5,5 – 6,8 vermelho → púrpura pH 10,1 – 12,1
Amarelo Brillante		amarelo → vermelho-alaranjado pH 6,4 – 8,0
Acridina		verde – violeta pH 5,2 – 6,6

Os critérios de seleção dos três indicadores basearam-se na escolha de moléculas apresentando diferentes grupos funcionais: nesse caso temos uma antraquinona (vermelho de alizarina), um azocomposto (amarelo brilhante) e a acridina (fluorescente) que possui uma estrutura heterocíclica contendo um nitrogênio em um dos anéis. Buscou-se também a utilização de moléculas de diferentes volumes, como fica evidente observando-se as estruturas, a fim de buscar avaliar os efeitos estéricos. Além disso, procurou-se selecionar a faixa de viragem de pH em torno do neutro (pH=7,0), também evidenciado na Tabela 1.4. As rotas sol-gel de síntese foram a hidrolítica ácida, hidrolítica básica e rota não-hidrolítica. A seleção dessas três rotas

deveu-se ao fato de elas serem as mais extensivamente descritas na literatura e em função das variações que elas promovem nas propriedades dos materiais sintetizados [8, 13, 14, 57].

2. Objetivos

2.1. *Objetivo Geral*

Investigar a potencialidade, bem como as limitações da preparação de sensores químicos pelo encapsulamento de indicadores de pH dotados de características estruturais distintas em matrizes de sílica, obtidas via método sol-gel por diferentes rotas sintéticas, para aplicação como sensor sólido em meios diversos.

2.2. *Objetivos Específicos*

- Correlacionar as diferentes rotas de preparação dos sensores com as características estruturais, texturais e morfológicas dos materiais obtidos.
- Avaliar a influência da variação da rota sol-gel em função do teor encapsulado e tempo de resposta do sensor.
- Avaliar a influência da natureza de diferentes indicadores com diferentes efeitos estéricos e grupos funcionais em relação às propriedades do material e performance do sensor.
- Testar sua potencialidade na aplicação em amostras reais como efluentes industriais e gás amônia.

3. Procedimento Experimental

3.1. Materiais utilizados

Todos os materiais descritos foram utilizados conforme recebidos, salvo algumas exceções descritas no texto.

3.1.1 Solventes

- Água purificada – destilada e deionizada utilizando um sistema Millipore 60.
- Álcool Etílico comercial 96% - Nuclear.

3.1.2 Reagentes

- Ácido Clorídrico [HCl] P.A. 38% - Nuclear.
- Acridina [C₁₃H₉N] 97% – Sigma-Aldrich.
- Amarelo Brillhante [C₂₆H₂₀N₄O₈S₂] 70% – Sigma-Aldrich.
- Brometo de Potássio [KBr] P.A.– Nuclear, secado a 110 °C por 24h.
- Cloreto de Alumínio [AlCl₃] P.A. – Cromoline.
- Cloreto de Férrico [FeCl₃] 98% - Merck.
- Grafite de alta pureza – Fischer Scientific.
- Hidróxido de Amônio P.A. [NH₄OH] 29% - Nuclear.
- Nujol
- Tampão BR (Britton Robinson) - preparado a partir da mistura de ácido acético, ácido fosfórico e ácido bórico, com concentração de 0,1 mol L⁻¹.

- Tetracloreto de Silício [SiCl_4] 99% - Sigma-Aldrich.
- Tetraetoxisilano [$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$] > 98% – Merck.
- Vermelho de Alizarina [$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$] 97% - Sigma Aldrich.

3.1.3. Gases

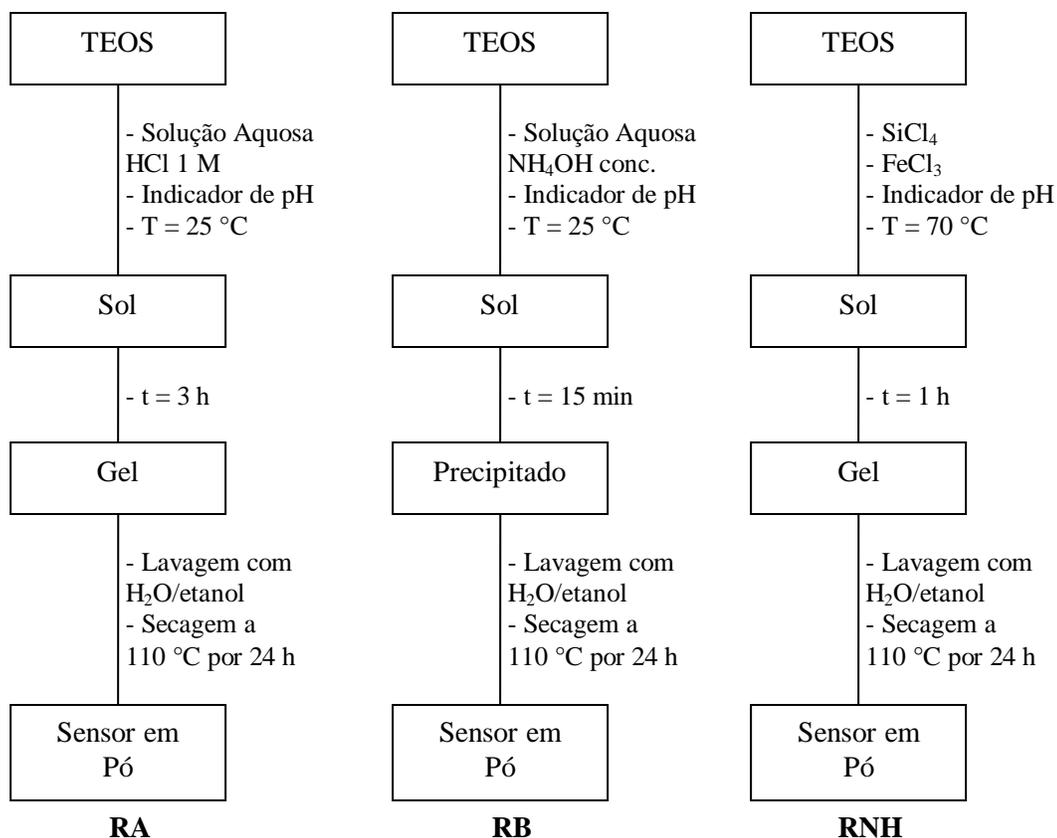
- Argônio, N50 ultra-puro – White Martins.
- Nitrogênio, N50 ultra-puro – White Martins.

3.1.4 Amostras reais industriais

Para o teste com amostras industriais foram utilizadas cinco diferentes soluções de banhos galvânicos gentilmente cedidos pela empresa Galvânica Guarany Ltda, situada na rua das Rosas, 1896, em Caxias do Sul, Rio Grande do Sul: cromatizante branco trivalente, fosfato de zinco, cromatizante amarelo hexavalente, zinco ácido e um desengraxante.

3.2. Síntese dos sensores pelo processo sol-gel

Três diferentes rotas foram empregadas para o preparo dos sensores através do processo sol-gel utilizando TEOS como material de partida, a saber: rotas hidrolítica Ácida (RA), catalisada por HCl e Básica (RB) catalisada por NH_4OH e a rota Não-Hidrolítica (RNH) catalisada por FeCl_3 . Como elementos receptores foram escolhidos os indicadores ácido-base Vermelho de Alizarina (VA), Amarelo Brilhante (AB) e Acridina (AC), sendo que a adição desses indicadores correspondeu à quantidade de 0,1 mol% do total de alcóxido. O Esquema 3.1 apresenta um fluxograma descrevendo as rotas utilizadas citadas.



Esquema 3.1: Diferentes rotas utilizadas para a síntese dos sensores.

3.2.1. Rota ácida (RA)

Todas as manipulações foram realizadas ao ar em sistemas abertos. Em uma preparação típica de rota hidrolítica ácida, utilizou-se basicamente uma solução ácida do corante formada por 5 mL de uma solução de HCl 1 M e o indicador ácido-base na proporção de 0,1 mol% do total de alcóxido. A essa solução foi adicionado o TEOS, num volume de 10 mL para essa proporção e a agitação foi realizada por auxílio de um agitador magnético. Após cerca de três horas, dependendo do indicador empregado, ocorreu a gelificação completa da reação. O sólido obtido foi então moído, lavado com uma mistura de água deionizada e etanol, na proporção 2:1, até a completa remoção do indicador não encapsulado, utilizando 15 alíquotas de 2 mL. Após a

lavagem, a amostra foi seca em estufa por 24 h a 110 °C e moída novamente, obtendo então o sensor final em pó (Esquema 3.1 – RA).

3.2.2. Rota básica (RB)

Para a rota hidrolítica utilizando catálise básica, as manipulações também foram feitas ao ar. Inicialmente foi preparada uma solução contendo 100 mL de metanol, 20 mL de hidróxido de amônio e o indicador ácido-base a ser encapsulado. A essa solução foram adicionados 20 mL de TEOS e após 15 minutos aproximadamente iniciou a precipitação da sílica e essa suspensão foi mantida ainda sob agitação por mais 2 h com o auxílio de um agitador mecânico. Após esse período, o sólido formado foi lavado com uma mistura de água deionizada e etanol, na proporção 2:1, totalizando 15 alíquotas de 2 mL até remover todo o indicador livre. Após a lavagem, a sílica foi seca em estufa seguindo o mesmo procedimento descrito para a rota ácida (Esquema 3.1 – RB).

3.2.3. Rota não-hidrolítica (RNH)

Diferentemente das demais, na rota não-hidrolítica todos os procedimentos são realizados sob atmosfera inerte, utilizando a técnica de Schlenck, até a gelificação completa do material. Para a síntese foram primeiramente pesados o indicador na proporção de 0,1 mol% do total de alcóxido e o catalisador FeCl_3 na proporção de 0,05% do peso final. Aos sólidos pesados foram adicionados o TEOS e o SiCl_4 e a reação prosseguiu a 70 °C por 2 h. Após a gelificação completa, o sólido foi moído, lavado com uma mistura de água deionizada e etanol, na proporção 2:1, e seco em estufa seguindo os procedimentos já citados acima (Esquema 3.1 – RNH).

3.2.4. Codificação dos sensores

Os sensores obtidos foram codificados a fim de facilitar a discussão através de um sistema lógico especificando rota e indicador utilizado. Assim sendo, foram agregadas as siglas correspondentes à rota e ao corante em questão para formar o código do respectivo sensor. A Tabela 3.1 apresenta as relações de codificação completa.

Tabela 3.1: Codificação dos sensores preparados pelas diferentes rotas sol-gel.

<i>Sensor</i>	<i>Rota Ácida</i>	<i>Rota Básica</i>	<i>Rota Não-Hidrolítica</i>
Vermelho de Alizarina	RAVA	RBVA	RNHVA
Amarelo Brilhante	RAAB	RBAB	RNHAB
Acridina	RAAC	RBAC	RNHAC

3.4. Caracterização dos sensores

Os sensores obtidos nessa dissertação foram caracterizados por um conjunto de técnicas complementares, a saber: espectroscópicas, volumétricas, eletroanalíticas e microscópicas. Grande parte das análises descritas foram realizadas em equipamentos disponíveis na própria UFRGS. Aquelas realizadas em outros centros de pesquisa têm seu local descrito no texto a seguir.

3.4.1. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis (UV-DRS)

Os espectros de absorção dos sensores preparados pelas diferentes rotas foram obtidos pelo método de reflectância em um espectrômetro Varian Cary 100 UV-vis com acessório de reflectância difusa DRA-CA-30I Varian acoplado, na faixa de comprimento de onda de 200 a 600 nm, utilizando uma célula de quartzo.

3.4.1.1. Quantificação do teor encapsulado por DRS

Para quantificação do teor de indicador encapsulado utilizou-se a técnica de UV-DRS aliada ao método de adição de padrão. Os valores de reflectância foram convertidos em unidades de Kubelka-Munk. Para a composição das curvas de calibração foram adicionadas à própria amostra quantidades de corante em solução proporcionais ao aumento de massa desejado, totalizando um número N de pontos igual a seis. A suspensão foi homogeneizada, seca em estufa a 50 °C a fim de evitar perdas do indicador e então novamente homogeneizada em gral de ágata. Todas as curvas utilizadas apresentaram correlação linear $r > 0,995$.

3.4.1.1. Quantificação de cor

As quantificações de cor foram realizadas utilizando os mesmos equipamentos e materiais utilizados para as análises DRS, entretanto utilizando o software Cary WinUV Color® no espaço de cor CIELAB com iluminante D65.

3.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros das sílicas e sensores obtidos pelas rotas sol-gel foram obtidos por FT-IR utilizando o equipamento Shimadzu FTIR-8300 em modo de absorbância com 32 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução. Para a análise dos sólidos foram preparadas pastilhas de aproximadamente 1 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. A diluição a cerca de 10% de amostra foi efetuada em KBr seco.

3.4.3. Porosimetria de nitrogênio

As amostras foram previamente degaseificadas (10^{-2} mbar) a 120 °C por 24 h. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram medidas a -196 °C em um equipamento Gemini 2375 Micromeritics. As áreas específicas (S_{BET}) foram determinadas pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (método BET) na faixa de $P/P_0 = 0,05$ a 0,35. Os tamanhos de mesoporos foram calculados utilizando a equação de Barret-Joyner-Halenda (método BJH) usando padrões de Halsey.

3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6060 operando em 20 kV no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Cada amostra foi preparada pela deposição de uma pequena quantidade dos sensores sobre uma fita de carbono fixada em um porta-amostras de alumínio e posterior metalização com uma fina camada de ouro.

3.4.5. Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) e a altos ângulos (WAXS)

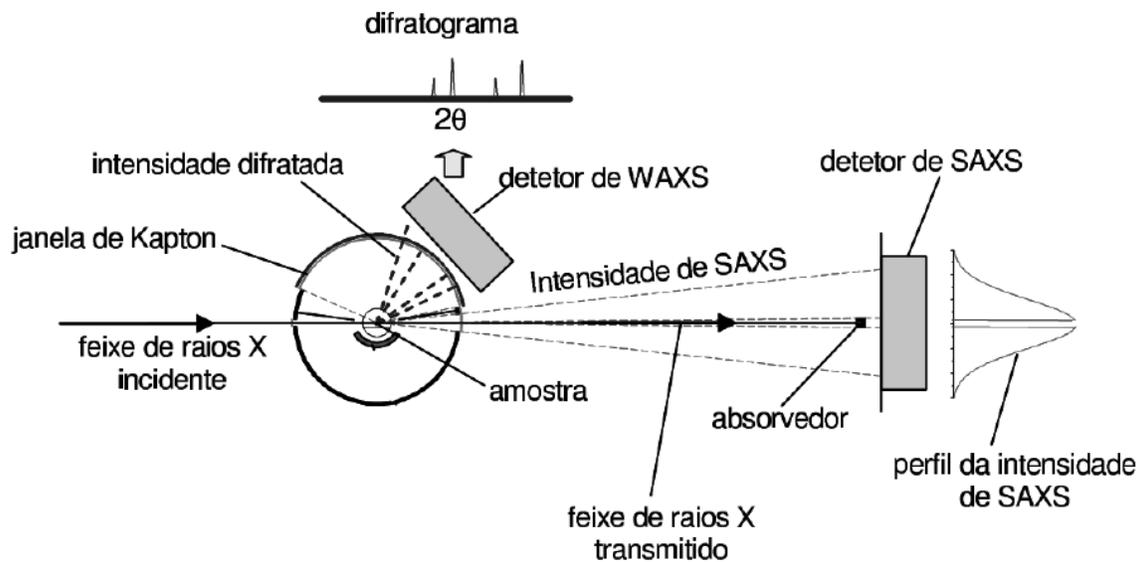
Os experimentos de SAXS foram realizados nas linhas D2A e D11A no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil) usando um comprimento de onda $\lambda = 1,488$ nm. O feixe de raios X foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado por um conjunto de fendas definindo uma geometria do tipo *pin-hole*. O feixe incidente foi detectado em duas diferentes distâncias amostra-detector (1549,8 mm and 2245,7 mm) com o intuito de aumentar a faixa do vetor q ($q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$; $2\theta =$ ângulo de espalhamento) coletada. Amostras secas foram dispostas entre duas fitas Kapton[®] e o feixe de raios X colimado foi passado através de uma câmara contendo o porta-amostras de aço inoxidável. Todas as medidas foram executadas à temperatura ambiente e um pó de behenato de prata foi utilizado como padrão de calibração para a distância detector-amostra, a inclinação e a posição do feixe direto. A transmissão e correções da radiação de fundo e para as fitas Kapton[®] foram realizadas na imagem 2D antes do processamento seguinte dos dados. A média dos padrões de espalhamento isotrópicos foi feita radialmente.

A análise dos dados de SAXS foi efetuada utilizando a rotina de avaliação Irena [58] implementada no software Igor Pro (WaveMetrics, Portland, USA) [59]. O ajuste unificado de múltiplos níveis foi utilizado para descrever um ou dois níveis de organização estrutural evidentes nos dados de espalhamento [60, 61]. Neste método, o espalhamento resultante de cada nível estrutural é a soma de uma forma de Guinier exponencial e uma cauda descrita pela Lei das Potências estruturalmente limitada. A equação geral, representando qualquer número de níveis pode ser escrita como [60, 61]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g(i+1)}^2}{3}\right) \left[\frac{(\text{erf}(qR_{gi}/\sqrt{6}))^3}{q} \right]^{\text{Pi}} \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde n é o número de níveis estruturais observados, G é o pré-fator de Guinier, R_g é o raio de giro e B é o pré-fator específico para o espalhamento correspondente à Lei das Potências, o qual é especificado como o decaimento exponencial P .

Nas análises de WAXS, os perfis de espalhamento foram coletados simultaneamente na linha D11A, através de um detector posicionado segundo mostra a Esquema 3.2, compreendendo a região de q entre $10,3 \text{ nm}^{-1}$ e $30,9 \text{ nm}^{-1}$.



Esquema 3.2: Configuração experimental das análises simultâneas de SAXS e WAXS [62].

3.4.6. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM-1200 operando em 120 kV. As amostras foram finamente moídas e suspensas em acetona em um banho de ultrassom por 30 minutos e posteriormente depositadas em um *grid* de cobre.

3.4.7. Voltametria cíclica e de pulso diferencial (VC e VPD)

As medidas eletroquímicas foram realizadas no Instituto de Química da UFBA (Salvador, Brasil), utilizando-se o potenciostato/galvanostato 273A da EG&G PAR acoplado a um microcomputador compatível. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, provida de tampa de Teflon[®] com cinco orifícios, onde foram inseridos os eletrodos e um sistema para borbulhamento de argônio para permitir a remoção de oxigênio do meio. Utilizou-se como eletrodo de trabalho para as soluções o carbono vítreo, na forma de um disco de área 0,082 cm². O eletrodo de trabalho modificado com material encapsulado foi preparado através da mistura de grafite com titânia na proporção 9:1 (em massa) com óleo mineral. Essa pasta foi aderida a uma cavidade de área superficial de 0,152 cm² em contato com um eletrodo de grafite,. Foi empregado como eletrodo auxiliar um fio de platina e como eletrodo de referência utilizou-se eletrodo de Ag/AgCl em NaCl 3 mol L⁻¹. Foram adicionados 5 mL da solução de eletrólito suporte em diferentes pH (s) à célula eletroquímica com fluxo constante de argônio durante 20 minutos. Posteriormente adicionou-se quantidade suficiente para uma concentração de aproximadamente 10⁻³ mol L⁻¹ da espécie eletroativa no caso das medidas em solução.

Como eletrólito suporte usou-se solução aquosa de NaBF₄ 0,1 mol L⁻¹, pH=1, solução de HCl/KCl pH=0 e solução tampão. Para as soluções pH = 1,60 - 9,20, usou-se o tampão BR (Britton Robinson, preparada a partir da mistura de ácido acético (pKa=4,75), ácido fosfórico (pKa 2,14, 7,20 e 12,15) e ácido bórico (pKa=9,24, 12,74, 13,80), com concentração de 0,1 mol L⁻¹. O pH do tampão BR foi ajustado com adição de solução de NaOH e monitorado potenciométricamente.

3.5. Análises de resposta

A fim de avaliar a potencialidade dos sensores obtidos, eles foram testados na presença de gás NH₃. Esse teste foi efetuado num sistema fechado de volume 23,5 cm³ sob condições

padrão para todos os sensores na forma de pó em uma vidraria específica (Figura 3.1). O teste consistiu do contato de uma massa fixa desses sensores (cerca de 30 mg) com o gás gerado por um volume fixo de solução de NH_4OH concentrada após a permanência por 5 minutos no volume de controle. O tempo de resposta foi então medido entre a abertura da válvula que permitia o contato do gás com o sensor e o momento em que a percepção da mudança de cor podia ser observada ao olho humano. A fim de obter uma análise mais precisa desse fenômeno foram gravados vídeos durante as reações e deles foram coletados os tempos de resposta em quadruplicata. Para tal, os vídeos foram analisados contra uma imagem padrão de como o sensor era inicialmente e o tempo registrado foi aquele em que o sensor iniciou sua mudança de coloração, ou seja, no momento da primeira mudança detectada.



Figura 3.1: Vidraria desenvolvida para a coleta do tempo de resposta ao gás amônia dos sensores.

3.5.1. Testes de percepção de mudança de cor

As amostras selecionadas para os testes de percepção de mudança de cor pelo olho humano foram as mesmas para as quais foram medidos os tempos de reposta: as sintetizadas pelas rotas RA e RNH. O vídeo escolhido, dentre o grupo da quadruplicata, foi aquele com tempo de resposta mais próximo à média encontrada. Os dados foram coletados através de amostragem por conveniência¹ com uma população total de 50 indivíduos. Os vídeos foram apresentados contra um padrão (imagem) de como o sensor era inicialmente e cada pessoa indicou o momento de sua primeira percepção de mudança de coloração. Os dados foram registrados através de tabelas onde o candidato anotou esse tempo para cada um dos seis sensores, sua idade, gênero (masculino ou feminino) e cor dos olhos (claro ou escuro). Desses dados foram criadas seis tabelas, uma para cada sensor, levando em consideração o tempo e as características de cada observador. As idades foram categorizadas em maiores e menores de 25 anos, a fim de formar dois grupos praticamente equivalentes em número de indivíduos. Já o tempo foi categorizado em quatro faixas equidistantes: rápido (23 a 62 segundos), moderado (63 a 102 segundos), lento (103 a 143 segundos) e muito lento (144 a 184 segundos). As análises estatísticas através do método de correlações de Spearman foram realizadas através da utilização do *software* SPSS 15.0, onde apenas as variáveis gênero e cor dos olhos foram categorizadas. Tempo de reposta e idade foram utilizadas como numerais. As análises de correspondência justaposta foram realizadas utilizando o *software* PASW Statistics 18 com todas as variáveis categorizadas segundo descrito acima. Foram criados oito grupos, com todas as variações possíveis entre as características dos indivíduos, os quais tiveram os dados cruzados entre si e então comparados com os dados correspondentes aos sensores.

¹ Método de amostragem não-probabilístico (não-aleatório) onde os indivíduos são selecionados por facilidade ou disponibilidade [63].

3.6. *Correlação entre os dados*

As correlações entre os dados foram analisadas entre as variáveis: rota sol-gel, indicador, teor fixado, área específica, diâmetro de poro, dimensão fractal, raio de giro, delta de mudança de cor, tempo de resposta e tamanho dos domínios cristalinos (Scherrer). As variáveis categorizadas foram apenas rota sol-gel e indicador. A variação de todos os parâmetros citados foi analisada através do método de correlação de Spearman utilizando o software SPSS 15.0. Ao total foram analisados doze casos: os nove sensores e as três sílicas sintetizadas pelas rotas escolhidas, porém sem o indicador encapsulado. A análise de agrupamentos (*clusters*) foi realizada também através do software SPSS 15.0, utilizando o método de análise de *clusters* hierárquicos criando um dendrograma entre os casos.

4. Resultados e Discussões

4.1. Efeito da rota sol-gel no teor de indicador encapsulado

Em um estudo sistemático, três diferentes indicadores de pH foram encapsulados em diferentes matrizes de sílica obtidas pelo processo sol-gel, nomeadas rota ácida (RA), rota básica (RB) e rota não-hidrolítica (RNH), resultando num total de nove sistemas distintos rotulados como descrito anteriormente. As tentativas de quantificação para as amostras sólidas se deram pela utilização da técnica de DRS [64], utilizando a amostragem direta de sólido, apenas depositando o sensor na forma de pó em uma janela de quartzo.

Inicialmente, testou-se a calibração para os sistemas utilizando uma curva analítica preparada a partir de uma sílica comercial, adicionando quantitativamente a esta, quantidades crescentes de corante. As curvas obtidas foram bastante satisfatórias, com correlações lineares com $r > 0,990$, em modo de reflectância. Entretanto, quando da leitura das amostras, começaram a ocorrer valores incoerentes para algumas destas, levando a valores superiores aos utilizados inicialmente na síntese.

Diante destes resultados, optou-se por descartar esse método de quantificação e buscou-se avaliar o que poderia estar causando esse tipo de efeito, uma vez que a curva de calibração utilizada possuía excelente correlação linear. Nessa investigação observou-se, então, que para os sensores obtidos por RA não ocorriam grandes problemas, porém para todos os preparados por RB ocorriam valores negativos e para RNH valores acima dos utilizados inicialmente para a síntese. Chegou-se então à conclusão de que a matriz estava interferindo na quantificação: para RB, em função da morfologia da partícula, e em RNH em função da presença de resíduos de catalisador (FeCl_3) que possui uma intensa coloração avermelhada. Ainda, é possível que ocorram interações do Fe^{3+} residual com o próprio indicador.

A partir dessas constatações decidiu-se utilizar o método de calibração por adição de padrão a fim de tentar eliminar esses efeitos de matriz. Assim, foram adicionadas à própria

matriz de sílica quantidades crescentes de indicador, obtendo-se curvas também com excelente correlação linear ($r > 0,995$). As leituras foram feitas em unidades de Kubelka-Munk, utilizando uma sílica sintetizada pela mesma rota, porém sem o corante como padrão de máxima reflectância. Kubelka-Munk é uma função utilizada para espectros de reflectância a fim de convertê-los a um espectro análogo ao de absorbância. Normalmente essa função é dada pela equação: $F(R)=(1-R)^2/(2R)$, onde R é a reflectância e F é o sinal convertido para a unidade de Kubelka-Munk que tem a propriedade de ser linear com a concentração [65, 66]. A Figura 4.1 ilustra, como exemplo, uma das curvas obtidas.

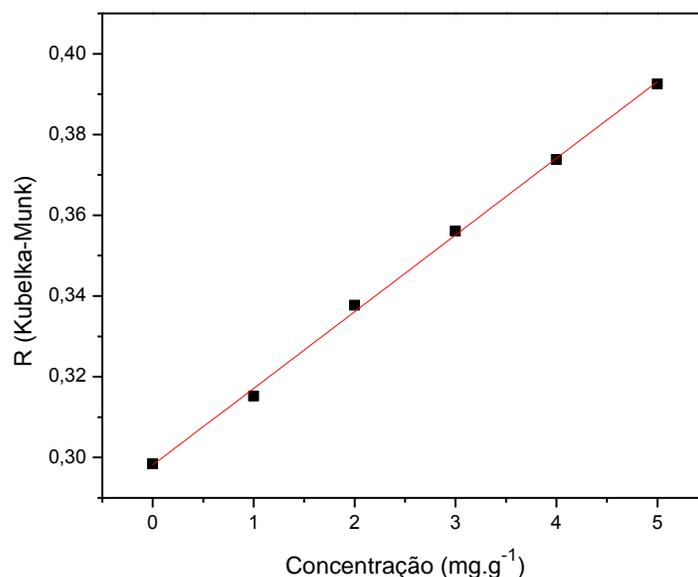


Figura 4.1: Curva de calibração obtida pelo método de adição de padrão para a amostra RNHAC.

Através da Figura 4.1, pode-se observar a linearidade da curva de calibração obtida por adição de padrão da amostra RNHAC, que sofreu anteriormente a interferência da presença de Fe^{3+} na matriz. A equação encontrada para a reta é $y = 0,298 + 0,0194x$, com $r = 0,9985$. O cálculo para o teor de indicador contido na amostra foi efetuado pela extrapolação da reta para o zero do eixo das ordenadas, obtendo o módulo do valor de concentração na parte negativa do eixo das abscissas. A Tabela 4.1 mostra os teores de indicador fixado para cada caso, obtidos

seguindo essa mesma descrição, bem como o percentual fixado, referente à quantidade adicionada à síntese.

Tabela 4.1: Teor de indicador fixado para cada sistema obtido pelos diferentes processos sol-gel.

<i>Indicador</i>	<i>Teor fixado</i>					
	RA		RB		RNH	
	$\mu\text{mol g}^{-1}$	% mássico	$\mu\text{mol g}^{-1}$	% mássico	$\mu\text{mol g}^{-1}$	% mássico
VA	9,95	51,8	-	-	7,99	41,6
AB	7,32	38,7	-	-	3,74	19,8
AC	15,0	78,2	0,13	0,7	15,2	79,4

De acordo com a Tabela 4.1 observa-se que os teores variaram amplamente de 0,13 a 15,2 $\mu\text{mol g}^{-1}$, correspondentes a variação de 0,7 a 79,4 % em massa, e que esses valores se mostraram função dos dois parâmetros variados: diferentes rotas e diferentes compostos encapsulados. Basicamente, a RA parece ser a mais adequada para esse tipo de síntese em termo de quantidade fixada, alcançando valores de 7,32 a 15,0 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Para todos os indicadores, esta foi a rota com maior quantidade encapsulada, com exceção da AC que mostrou valor semelhante para a RNH. Esse comportamento para RA pode ser explicado pela velocidade da etapa das reações de condensação do processo sol-gel, que, como ocorrem mais lentamente para essa rota, possibilitam uma maior interação com as moléculas de indicador e a formação da rede de sílica ao redor destas, aumentando a interação e conseqüentemente, o teor fixado. Essa velocidade de reação aumenta da seguinte forma RA<RNH<RB [13] e seguindo esse raciocínio temos a RNH com os valores intermediários de quantidade fixada, variando entre 3,7 e 15 $\mu\text{mol g}^{-1}$ seguida da rota básica, onde para VA e AB nem chegaram a ser detectadas e para AC foi detectado o baixo valor de 0,1 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Ao contrário da RA, a RB possui uma velocidade das reações de condensação sensivelmente maior, dificultando a incorporação dos compostos [13].

Por sua vez, avaliando o teor fixado em função do indicador utilizado, podemos observar que estes variam da seguinte forma: $AB < VA < AC$. Esse comportamento pode ser explicado basicamente pelo volume de cada molécula e seu efeito estérico causado na rede de sílica. A acridina possui o menor volume, além de ser planar e para essa foram observados os maiores teores de encapsulamento: $15 \mu\text{mol g}^{-1}$. Outro fator importante no caso da AC é a presença do nitrogênio no anel, o qual pode ser facilmente protonado interagindo com a rede de sílica. Aumentando o volume molecular com a utilização do VA, pode-se notar uma diminuição do teor encapsulado chegando no máximo a $9,95 \mu\text{mol g}^{-1}$. E aumentando ainda mais o volume, para o caso do AB, tem-se ainda a fixação de menos composto, chegando somente a $7,32 \mu\text{mol g}^{-1}$, um valor mais de 50 % àquele observado para o indicador AC. Constata-se ainda que para estes dois indicadores mais volumosos, VA e AB, não houve detecção por UV-DRS para a rota básica, indicando que os teores encapsulados encontram-se inferiores àqueles do limite de detecção da técnica.

4.2. Efeito da rota na estrutura dos sensores

Com o objetivo de investigar o efeito causado pela imobilização e pelas diferentes rotas nas estruturas dos sensores e indicadores puros, fez-se uso da Espectroscopia Molecular no Ultravioleta-Visível com acessório para Reflectância Difusa acoplado. Os espectros resultantes acompanhados da imagem dos sensores obtidos para comparação encontram-se nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4.

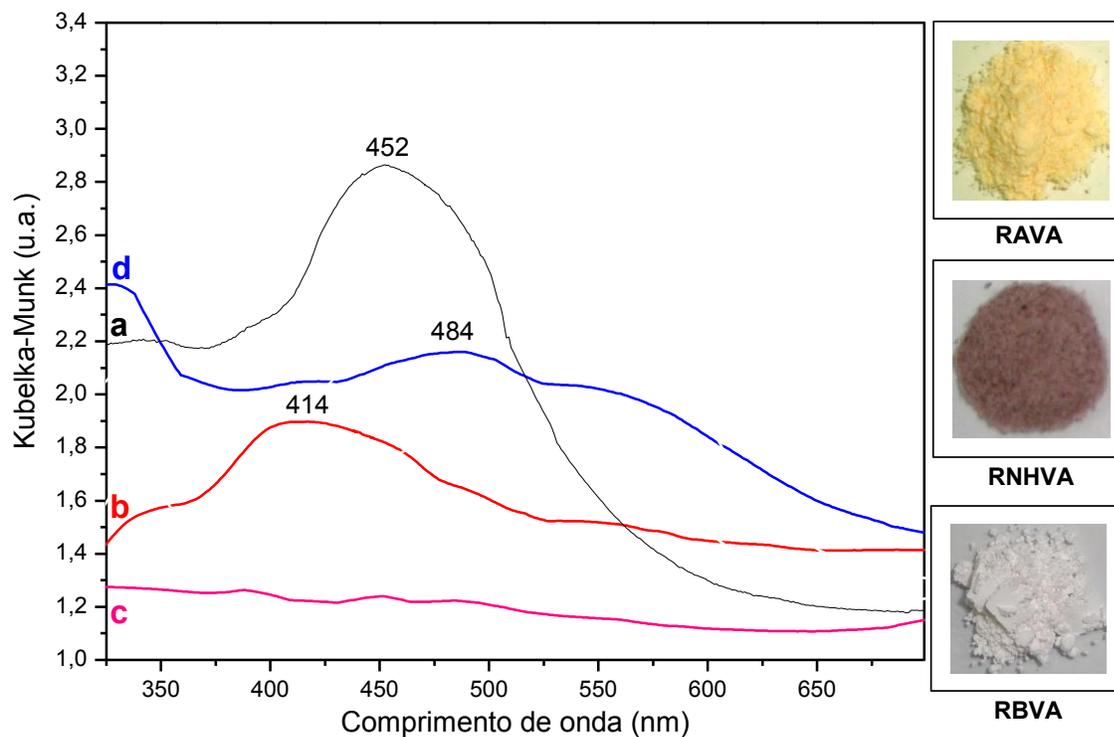


Figura 4.2: Espectro eletrônico para (a) vermelho de alizarina; (b) RAVA; (c) RBVA e (d) RNHVA e suas respectivas imagens.

Observando a Figura 4.2 pode-se notar o deslocamento do máximo das bandas em função da rota, assim como a grande diferença de coloração dos pós obtidos. Para RBVA (c), inexistente uma banda intensa ou definida que possa inferir a presença do indicador, comportamento também evidenciado pela coloração branca do sensor. Para RNHVA (d) pode-se notar a influência da presença de Fe^{3+} residual (catalisador da reação), pelo surgimento de uma nova banda em menores comprimentos de onda (329 nm) e também o aumento de absorbância em todo o espectro. Já para RAVA (b) ocorre um deslocamento do máximo para menores comprimentos de onda e alargamento da banda, se comparado com o espectro eletrônico do indicador puro (a).

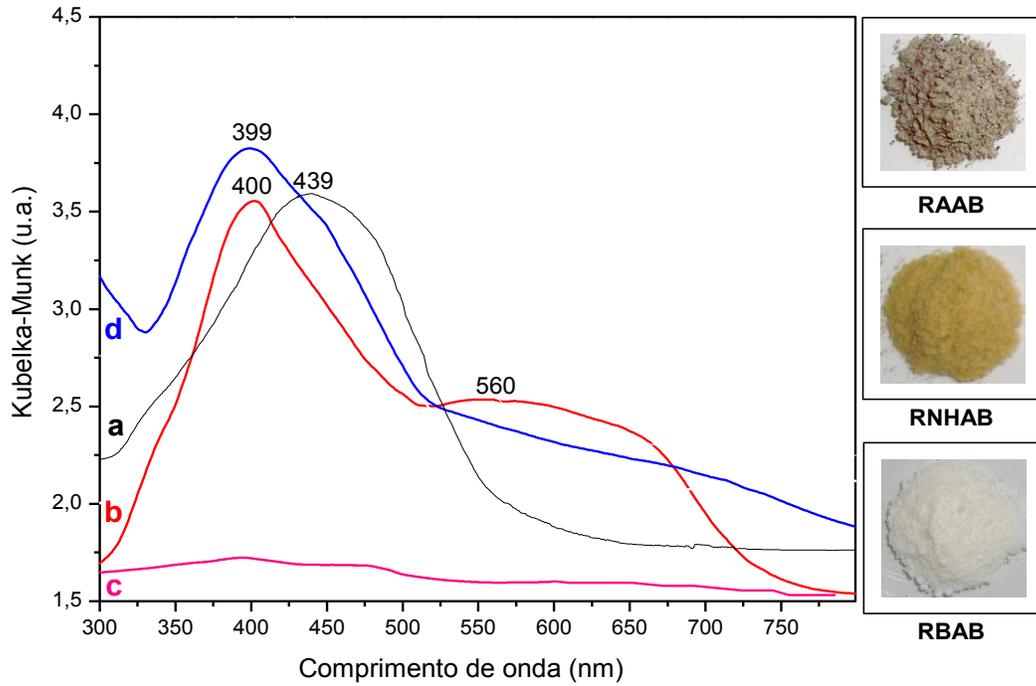


Figura 4.3: Espectro eletrônico para (a) amarelo brilhante; (b) RAAB; (c) RBAB e (d) RNHAB e suas respectivas imagens.

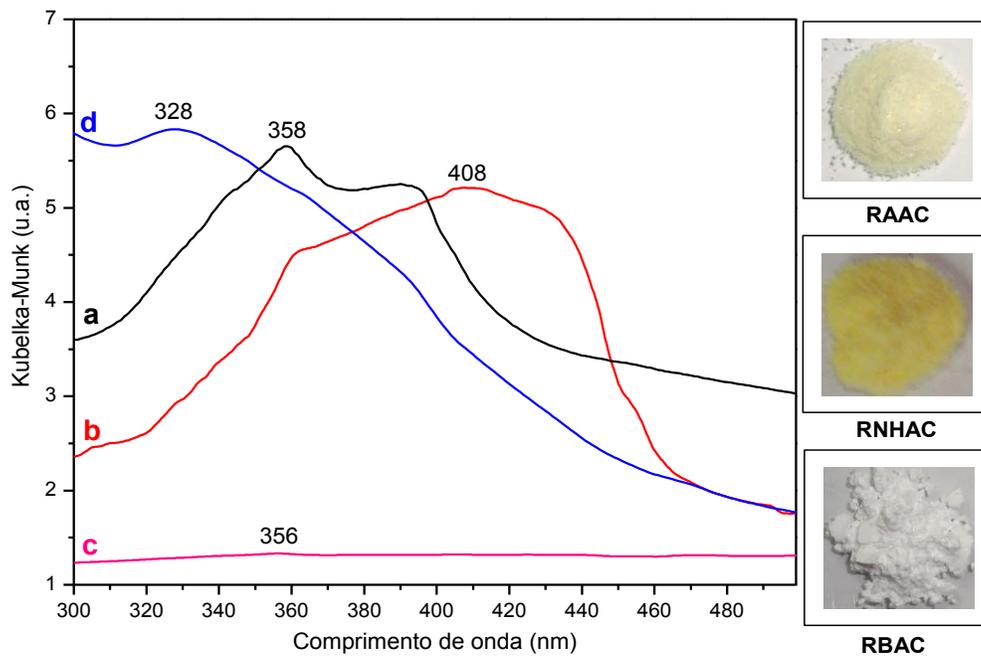


Figura 4.4: Espectro eletrônico para (a) acridina; (b) RAAC; (c) RBAC e (d) RNHAC e suas respectivas imagens.

Um comportamento similar àquele ilustrado na Figura 4.2 pode ser observado nas Figuras 4.3 e 4.4, onde também ocorrem deslocamentos em função da rota. Não são observadas bandas definidas para RB; e para RNH pode-se perceber a influência da presença dos resíduos do catalisador. A Tabela 4.2 mostra um resumo dos dados encontrados para os indicadores puros e todos os sensores obtidos.

Tabela 4.2: Valores de comprimento de onda (nm) para os diferentes indicadores de pH utilizados antes e após imobilização na rede de sílica pelas diferentes rotas.

<i>Indicador</i>	Puro	RA	RB	RNH
	λ (nm)	λ (nm)	λ (nm)	λ (nm)
VA	452	414	-	484
AB	439	400	-	399
AC	358	408	356	328

De forma geral, a posição dos máximos de banda de uma molécula na superfície de um sólido pode ser decorrente de diversos fatores, como efeitos estéricos, polaridade do meio, ligações de hidrogênio com a superfície e a própria acidez da superfície [67].

Para a RA, pode-se observar que há um deslocamento hipsocrômico (para o azul) tanto para o vermelho de alizarina, quanto para o amarelo brilhante, porém o mesmo não ocorre para a acridina. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento de polaridade do meio, uma vez que ocorre interação do indicador com os grupos silanóis da sílica. Nesse tipo de situação, transições do tipo $n-\pi^*$ tendem a deslocamentos hipsocrômicos [67], que é caso de VA e AB [33, 46]. Já interações do tipo $\pi-\pi^*$ tendem a deslocamentos batocrômicos (para o vermelho) [67], transição corresponde à banda citada de AC, sugerindo fortemente a protonação do nitrogênio presente na molécula que ocorre em meio ácido [68].

Para RB, devido aos baixos teores fixados, não se identificaram bandas distintas daquelas encontradas para a sílica pura nos casos de VA e AB. Já para AC, pode ser detectada, apesar da baixa intensidade, uma banda em 356 nm, podendo indicar a presença de AC. Finalizando, na RNH, aparecem deslocamentos dos máximos de banda para todos os indicadores, porém parecem não seguir o mesmo comportamento. Isso ocorre provavelmente pelo fato do resíduo de catalisador (FeCl_3), utilizado nessa rota sol-gel, permanecer no sensor final e interferir no espectro de reflectância, em alguns casos, sendo mais intenso do que o próprio indicador, perturbando não somente o espectro, como também a coloração do sensor final, uma vez que esse catalisador possui um forte tom avermelhado.

Foram realizadas tentativas da utilização de outro catalisador ácido de Lewis que não apresentasse essa mesma característica do FeCl_3 . Assim, empregou-se AlCl_3 na expectativa de solucionar o problema. Entretanto não se obteve sucesso, de forma que ocorreu a precipitação de um sólido ao invés da gelificação esperada do material. Desta forma, a RA parece ser a mais indicada para o preparo destes sensores, pois atinge um bom teor de fixação, sem interferências nas propriedades sensoras do material.

4.2.1. O espectro vibracional e características estruturais da sílica

Nenhuma das amostras apresentou em seu espectro bandas relativas à presença dos indicadores nas sílicas, de forma que foram observadas apenas bandas relativas às vibrações da rede de sílica. Esse fato ocorre devido à presença de baixa concentração dos indicadores que é reduzida ainda mais durante a confecção das pastilhas para análise com diluição em KBr.

Entretanto, os espectros vibracionais da sílica vêm sendo utilizados para a obtenção de informações relativas a aspectos estruturais da rede de sílica como tensões sobre a ligação Si-O-Si (relacionadas aos valores normais do ângulo intertetraédrico e comprimento de ligação), porosidade e espessura de filmes [69, 70]. Além disso, tem-se feito relações através dessas bandas de Si-O-Si, que vem sendo tomadas como a impressão digital das sílicas [69], trazendo informações sobre formação dos tipos de arranjos cíclicos primários das estruturas unitárias SiO_4

em xerogéis, correlacionando com graus de cristalinidade e balanço de hidroflicidade-lipoflicidade [71, 72].

Dessa forma, a Figura 4.5 traz o detalhe dessa região onde ocorrem as bandas correspondentes à ligação Si-O-Si e seus respectivos modos de vibração, para a sílica obtida por RA, para fins de exemplificação. As demais amostras apresentam exatamente as mesmas bandas, com alterações de intensidade e pequenos deslocamentos que serão discutidos no decorrer do texto.

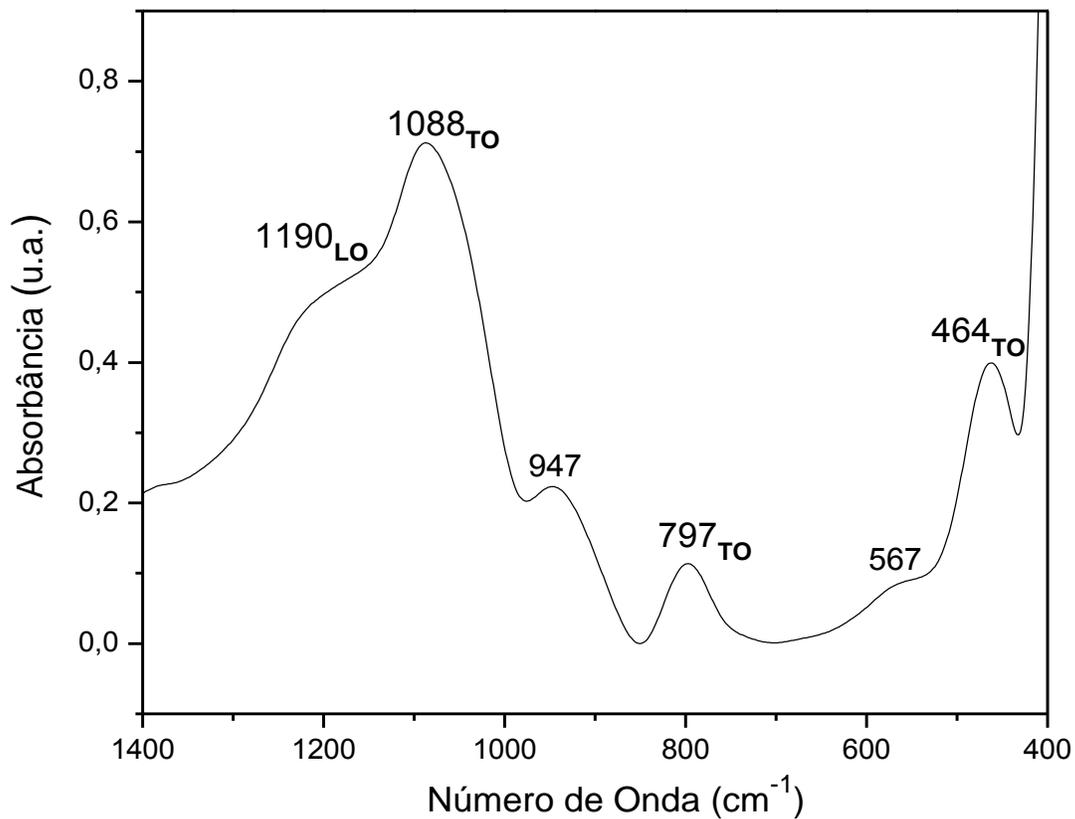


Figura 4.5: Bandas características das vibrações Si-O-Si para a amostra de sílica obtida por RA. Espectros adquiridos com 4 cm⁻¹ de resolução. LO: modo óptico longitudinal; TO: modo óptico transversal.

Na Figura 4.5 pode-se observar a região compreendida entre 1400 cm^{-1} e 400 cm^{-1} que apresenta os modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO)² da ligação Si-O-Si e ainda as bandas centradas em 567 cm^{-1} e 947 cm^{-1} . Esta última correspondente as vibrações dos estiramentos dos grupos Si-OH ou Si-O⁻ e banda em menor número de onda atribuída ao modo *rocking* dessas mesmas espécies.

Já a banda dominante situada em 1088 cm^{-1} ocorre devido ao componente assimétrico dos estiramentos das ligações Si-O-Si sequenciais no modo TO, já seu ombro em aproximadamente 1190 cm^{-1} tem sido relacionado como a componente LO dessa mesma vibração [70, 73]. Os outros modos TO encontrados são a banda em 797 cm^{-1} correspondente às vibrações do tipo *bending* e a banda em 464 cm^{-1} correspondente às vibrações do tipo *rocking* desse modo. As vibrações do tipo *bending* são aquelas em que o movimento do átomo de oxigênio no plano e ao longo da bissetriz do ângulo formado por Si-O-Si e tem se mostrado quase insensível à mudanças estruturais. Já o modo *rocking* do tetraedro de Si-O₄ é aquele em que o oxigênio se move fora do plano das ligações Si-O-Si [73].

4.2.2. Relações do espectro vibracional com a porosidade

Como citado anteriormente, a banda centrada em 1088 cm^{-1} e seu ombro de mais alta frequência têm sido utilizados para correlacionar a porosidade residual em filmes finos [69, 70]. Esses filmes, quando na presença de radiação infravermelha incidente em ângulo normal à superfície, têm apenas o modo TO excitado, o modo LO é também excitado apenas se a radiação incidente for oblíqua. Entretanto, como é evidenciado experimentalmente, o ombro correspondente ao modo LO aparece também a uma incidência normal. Isso acontece provavelmente porque não ocorrem modos TO e LO puros numa sílica vítrea devido a sua falta de organização de longo alcance. Assim, a intensificação do modo LO pode estar relacionada com a porosidade uma vez que são esses que promovem o espalhamento da radiação incidente normal em todas as direções ativando também o modo LO [70]. Logo, a intensidade da razão LO/TO pode ser utilizada como uma medida semi-quantitativa da porosidade do filme de gel.

² Desdobramento de modos vibracionais de rede que ocorrem com a forma da propagação de fônons, podendo ser longitudinal ou transversal, dando origem aos modos ópticos LO e TO citados.

Assim sendo, desejou-se verificar esse tipo de correlação para amostras em pó (mesmo diluídas em KBr) e através da deconvolução da banda citada buscou-se fazer a correlação da intensidade LO/TO (razão entre as áreas encontradas para cada modo) com a área encontrada para cada amostra por porosimetria de nitrogênio calculada pelo método BET. A Figura 4.6 apresenta essa correlação, onde as barras correspondem à área específica em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (eixo das ordenadas da esquerda) e os pontos correspondem à intensidade da razão entre as áreas LO e TO obtidas na deconvolução (ordenada do lado direito).

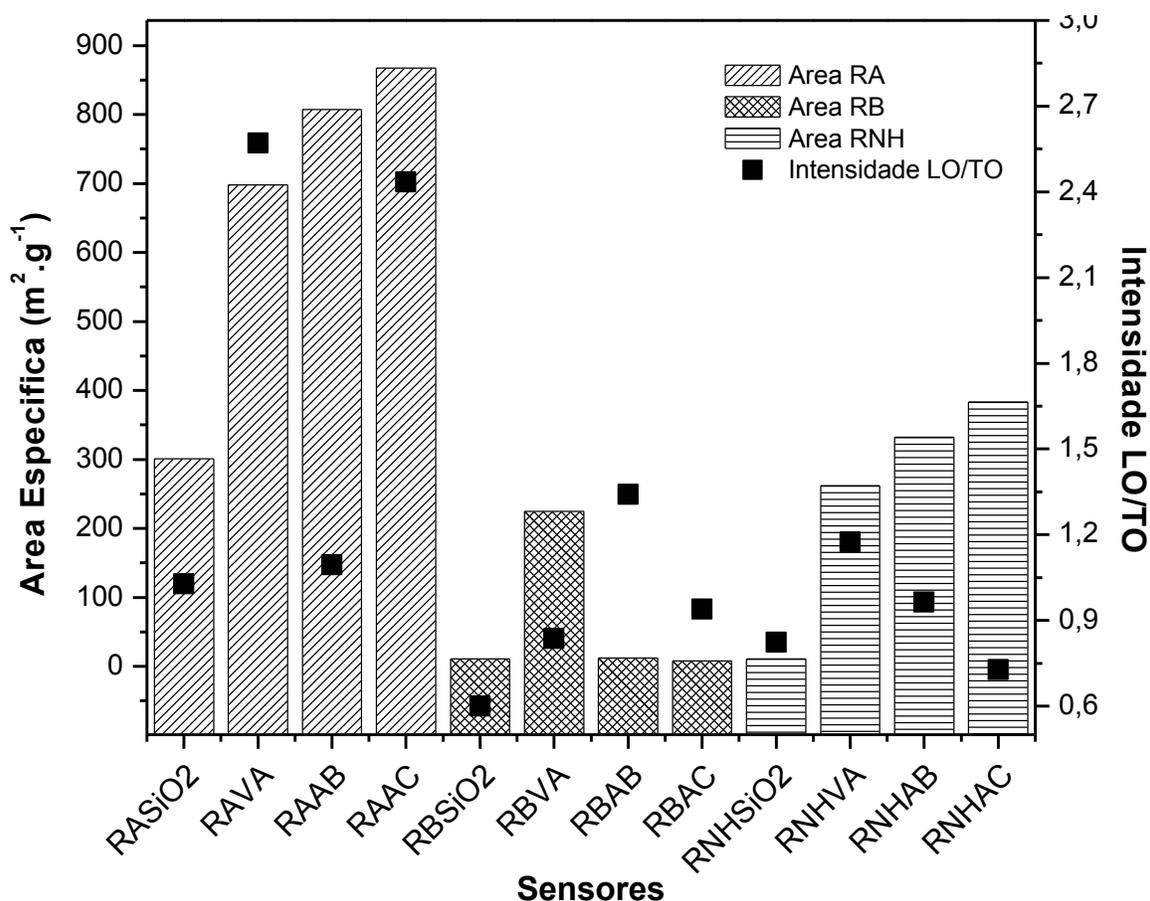


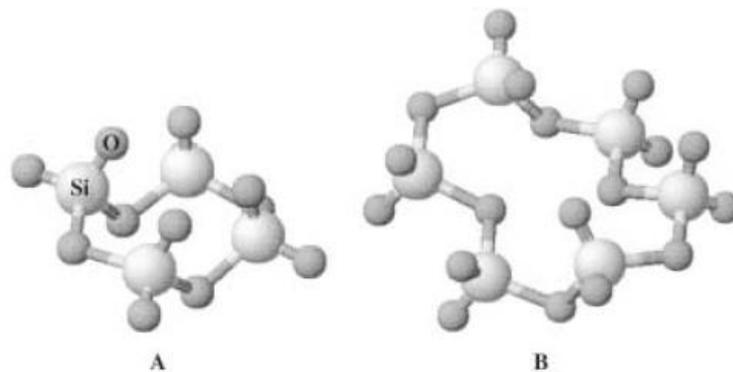
Figura 4.6: Comparativo entre a área específica obtida por porosimetria de nitrogênio e a tendência sugerida por FTIR através da razão LO/TO.

Pode-se perceber claramente na Figura 4.6 que não existe nesse caso uma correlação entre as medidas de área específica e a razão LO/TO. Entretanto, esse comportamento não era

esperado, uma vez que a maior diferença entre filmes finos e amostras mais espessas é justamente o maior valor de LO/TO [70], pois possuindo mais poros, o espalhamento da radiação numa direção fora da normal (ativação do modo LO) também aumenta. Uma explicação plausível para a inexistência de correlação encontrada neste estudo, é que este efeito também é dependente da espessura do material medido. Como os monolitos foram levados a pó por moagem manual através do uso de gral e pistilo, o tamanho dos grãos finais não é controlado e pode então estar influenciando este resultado.

4.2.3. Relações do espectro vibracional com a estrutura da rede

A região do espectro da sílica de números de onda mais baixos ($1350 - 500 \text{ cm}^{-1}$) contém também informações extremamente interessantes sobre as características estruturais desses materiais, através da comentada banda correspondente ao estiramento assimétrico Si-O-Si e suas duas componentes TO e LO. É encontrado na literatura que essas duas componentes têm seus máximos, bem como suas intensidades relativas alterados com a introdução de grupos e moléculas orgânicas na rede de sílica [71]. Sendo essa banda a “impressão digital” da sílica em termos estruturais, uma análise completa de suas componentes envolve também a deconvolução em seus modos LO e TO e suas contribuições relativas para as principais unidades anelares de siloxano: os anéis de quatro $(\text{SiO})_4$ e seis $(\text{SiO})_6$ membros, como mostra o Esquema 4.1. Assim sendo, a banda será composta então por quatro componentes básicas: as componentes longitudinais para os anéis de seis membros (LO_6) e quatro membros (LO_4) e as componentes transversais para esses mesmos anéis de seis (TO_6) e quatro (TO_4).



Esquema 4.1: Diagrama esquemático dos tipos mais comuns de arranjos cíclicos primários das unidades estruturais SiO_4 em xerogeis: (A) anel siloxano de 4 membros $(\text{SiO})_4$ e (B) anel siloxano de 6 membros $(\text{SiO})_6$. Adaptado da referência [71].

De forma geral, amostras contendo maior quantidade de grupamentos ou moléculas orgânicas terão uma predominância na formação de anéis de seis membros, que são menos tensionados e assim possibilitam uma melhor acomodação dos grupos orgânicos não reativos. Além disso, pode ser encontrada uma correlação desses dados com o aumento do grau relativo de cristalinidade, bem como da organização de longo alcance nesses materiais normalmente observadas com o aumento do grau de alquilação da matriz [74]. Esse aumento pode ser constatado pelo aumento das contribuições dos modos LO_6 e TO_6 e redução dos modos LO_4 e TO_4 , encontrados através da deconvolução da banda.

Com a alteração dessas contribuições e o conseqüente aumento da concentração de anéis correspondentes à $(\text{SiO})_6$, também deve ocorrer o deslocamento do máximo de banda dessas contribuições de forma que o modo LO é bastante sensível às modificações e o modo TO apresenta deslocamento negligenciável. Esse comportamento pode ocorrer devido ao aumento da presença de grupos orgânicos na rede de sílica, os quais são responsáveis pela diminuição das interações de Coulomb de longo alcance que originam a separação LO/TO [71].

Diante da possibilidade de obter-se esse tipo interessante de informações, buscou-se avaliar os sistemas sob estudo em termos das componentes LO e TO para anéis de quatro e seis membros. Para tal, a banda correspondente à ligação citada (Si-O-Si), compreendida entre a região de aproximadamente 1300 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , foi deconvoluída utilizando-se quatro curvas

Gaussianas, cada uma representando um dos modos citados [72]. Como exemplo, a Figura 4.7 mostra a banda correspondente ao espectro da amostra RAAB deconvoluída em suas quatro componentes, sendo que os percentuais de $(SiO)_6$ foram calculados através da Equação 4.1:

$$\% (SiO)_6 = 100 \times \left[\frac{A(LO_6) + A(TO_6)}{A(LO_6) + A(LO_4) + A(TO_4) + A(TO_6)} \right] \quad (\text{Equação 4.1})$$

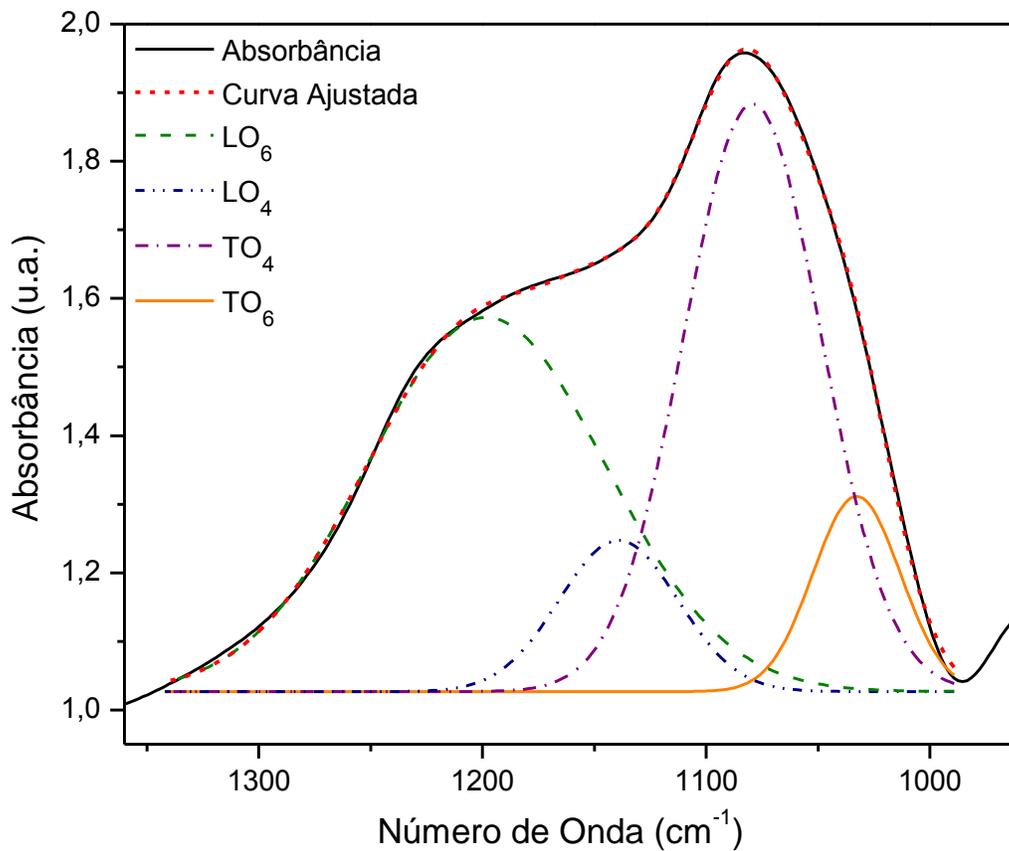


Figura 4.7: Deconvolução para a banda correspondente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si no espectro de FTIR da amostra RAAB.

Como pode ser observado na Figura 4.7, foi obtido um ajuste de boa qualidade para a curva correspondente aos dados através da deconvolução em quatro componentes. Isso pode ser evidenciado também pelas excelentes relações estatísticas encontradas para todas as curvas (vide Tabela 4.3), sendo que para o exemplo mostrado tem $r^2 = 0,99955$.

Esse procedimento foi então realizado para todas as amostras sintetizadas. Os resultados obtidos para o máximo de cada contribuição, bem como a área relativa, a variância (r^2) e os percentuais de $(\text{SiO})_6$ encontram-se resumidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Áreas obtidas para cada contribuição através da deconvolução da banda na região compreendida entre 1300-1000 cm^{-1} e o percentual de $(\text{SiO})_6$ encontrado para cada amostra.

<i>Amostra</i>	<i>LO</i> ₆	<i>LO</i> ₄	<i>TO</i> ₄	<i>TO</i> ₆	<i>r</i> ²	% (<i>SiO</i>) ₆ ³
	Centro da banda (cm^{-1}) / Área (u.a.)					
RASiO ₂	1195	1156	1084	1034	0,99981	58,11
	46,40	1,54	38,07	8,56		
RAVA	1195	1111	1070	1037	0,99876	54,26
	76,37	36,14	35,35	8,42		
RAAB	1198	1139	1079	1033	0,99955	51,81
	72,77	14,67	65,95	13,92		
RAAC	1192	1106	1074	1042	0,99702	59,81
	20,23	6,31	8,74	2,17		
RBSiO ₂	1199	1167	1116	1060	0,99988	65,23
	116,75	4,92	107,84	94,76		
RBVA	1202	1155	1099	1052	0,99923	49,27
	110,23	23,29	125,43	34,23		
RBAB	1189	1154	1097	1050	0,99861	52,60
	24,64	83,06	6,04	74,25		
RBAC	1192	1147	1099	1055	0,99895	62,31
	79,27	12,09	58,99	38,24		
RNHSiO ₂	1193	1152	1088	1039	0,99951	51,47
	43,93	3,73	47,51	10,42		
RNHVA	1189	1141	1080	1036	0,99889	58,72
	57,10	4,04	42,69	9,37		
RNHAB	1185	1146	1078	1029	0,99924	57,09
	43,55	2,17	37,79	9,62		
RNHAC	1219	1142	1093	1050	0,99981	70,45
	15,85	23,12	3,04	46,53		

³ Para um nível de confiança de 95 % (P = 0,05), os limites de confiança são 53 a 62 %.

Observando a Tabela 4.3 é possível concluir que os valores para percentual de $(\text{SiO})_6$ variaram praticamente todos ao redor de 50 a 60%, com exceção da amostra RNHAC que apresentou um valor um pouco mais elevado. Já a observação de deslocamentos de número de onda com o aumento desse percentual não foi verificado, de forma que nenhuma correlação entre os dois resultados pode ser inferida. Assim, uma vez que os valores de percentual de $(\text{SiO})_6$ deveriam concordar também com a quantidade de grupamentos ou moléculas orgânicas presentes na rede de sílica, a Figura 4.8 mostra uma comparação da variação desses valores com a tendência de aumento da quantidade de indicador incorporado nas matrizes.

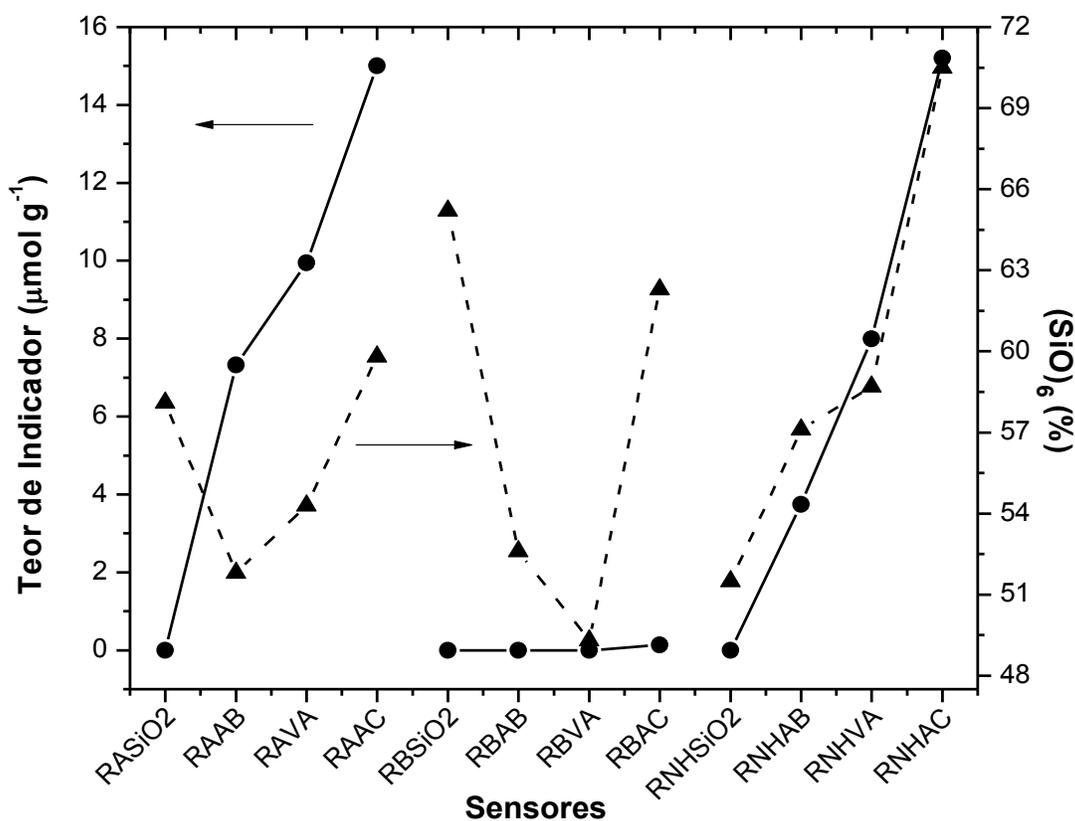


Figura 4.8: Comparação entre os percentuais de $(\text{SiO})_6$ (--▲--) e os valores de indicador encapsulado (—●—) em cada amostra.

Observando a Figura 4.8 pode-se perceber que RA mostra uma correlação entre os dois parâmetros (teor de indicador e percentual de SiO_6) para as amostras contendo o indicador.

Entretanto, a amostra comparativa de sílica mostra um resultado anômalo. Para RB, não é encontrada nenhuma correlação. Contudo, cabe lembrar que as quantidades aqui são muito próximas de zero. Já a RNH parece ser mais afetada pela presença dos indicadores na rede sílica uma vez que estas amostras apresentam a maior variação de percentual de anéis de $(\text{SiO})_6$ em função da elevação da quantidade de indicador encapsulado. Esse comportamento infere que realmente as relações encontradas na literatura podem ser verificadas mostrando uma tendência coerente. Entretanto, cabe ressaltar que os valores encapsulados são de uma ordem um tanto pequena ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) e sendo esse um fator de bastante importância para a quantificação desse tipo de comportamento, é bastante provável que os comportamentos anômalos e a pequena variação encontrada estejam ocorrendo em função disso.

4.2.4. Comportamento voltamétrico de indicadores de pH encapsulados

Devido ao fato dos indicadores em estudo serem eletroativos, fez-se uso de técnicas eletroquímicas no intuito de avaliar o comportamento eletroquímico destes antes e após o encapsulamento. Além disso, essa técnica é uma ferramenta bastante importante, capaz de avaliar o comportamento dos materiais obtidos em diferentes faixas de pH, superando os problemas até então encontrados pela baixa concentração dos indicadores na matriz.

4.2.4.1. Vermelho de alizarina

A Figura 4.9 ilustra o voltamograma cíclico registrado na faixa de potencial de 1 a -0,7 V vs Ag/AgCl. Na Figura 4.9(a), a varredura de potencial partiu de 0 V e seguiu-se no sentido de potencial positivo e na Figura 4.9(b), no sentido de potencial negativo. O perfil das curvas indica que os sinais E_{pa^*} e o par $E_{\text{pc1}}/E_{\text{pa1}}$ são independentes. No entanto, verifica-se que na Figura 4.9(b) destaca-se o sinal anódico E_{pa2} , o qual foi relacionado a um processo redox que envolve o

produto formado após redução do VA. Portanto, a redução do referido corante é seguida de uma reação química acoplada.

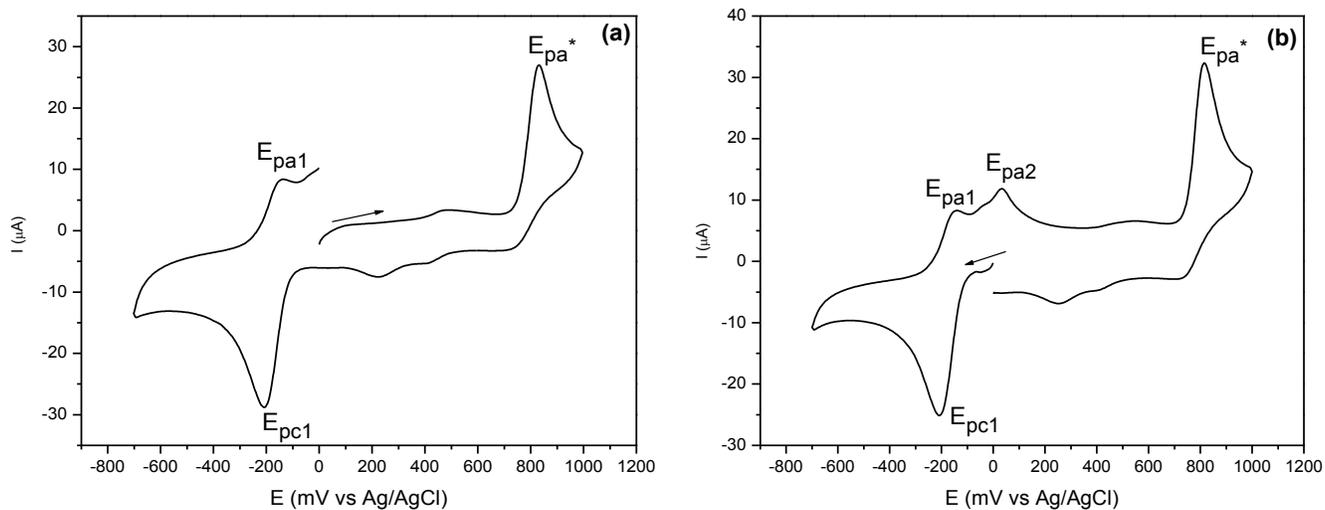


Figura 4.9: Voltamograma cíclico do vermelho de alizarina $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa de NaBF_4 pH=1 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). (a) varredura inicial para E anódico e (b) varredura inicial para E catódico.

Na tentativa de ratificar a existência de uma reação química após redução do VA, aplicou-se um potencial mais negativo do que E_{pc1} (-350 mV). Com intervalos de tempos diferentes de aplicação do potencial foi possível registrar um decréscimo da corrente do sinal E_{pc1} e aumento de E_{pa2} . O voltamograma cíclico ilustrado na Figura 4.10 para o corante mostra um pico anódico em +830 mV com o sinal de catódico de baixa intensidade, o que está consistente com a existência de uma reação química acoplada. De acordo com a literatura [75-77], o corante vermelho de alizarina apresenta uma redução reversível da forma 9,10-quinona, resultando na semiquinona a qual resulta no produto contendo o grupo 1,2-dihidro (Esquema 4.2). Nesses estudos é relatada a presença, no voltamograma cíclico, de um processo redox em potencial positivo, com valor de +0,722 V *versus* ECS (eletrodo de calomelano saturado) irreversível. No entanto, o perfil do voltamograma de pulso diferencial (VPD) encontrado

mostrou sinal catódico correspondente, que, em conjunto com o perfil do voltamograma de pulso, leva-nos a propor um processo reversível com reação química acoplada.

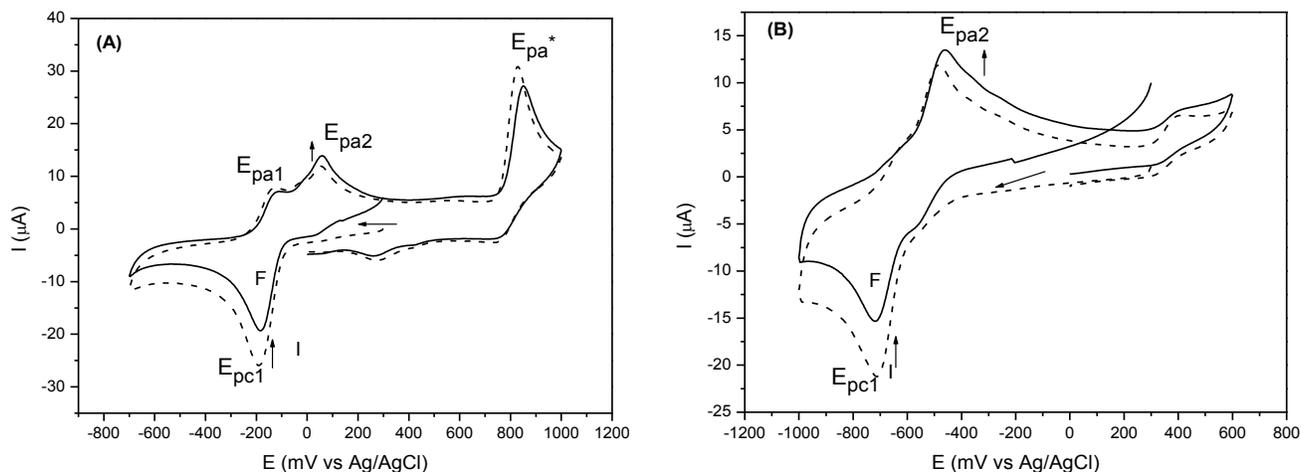
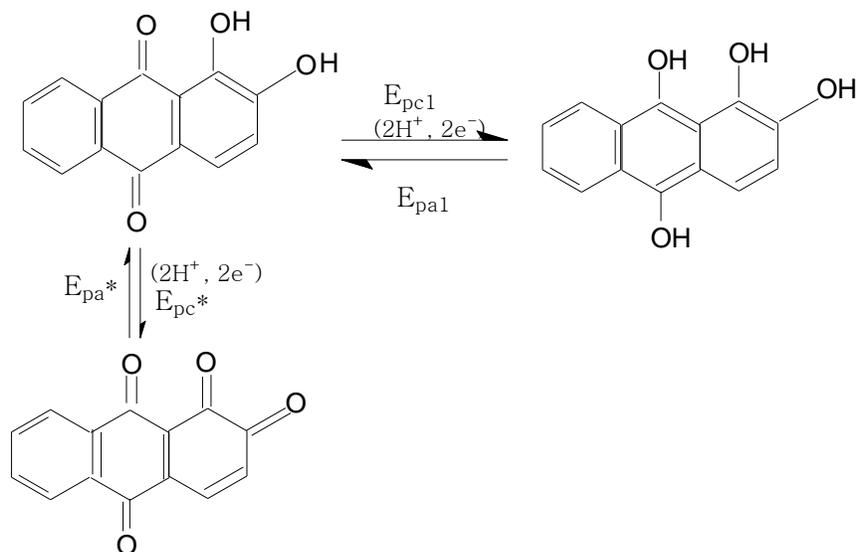


Figura 4.10: Voltamograma cíclico do vermelho de alizarina $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa de (a) NaBF_4 $\text{pH}=1$ ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$). Curva inicial (—) e após aplicação de potencial (---) ($E_{\text{aplicado}}= -350 \text{ mV}$). (b) tampão BR $\text{pH}=9$ ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$). Curva inicial (—) e após aplicação de potencial (---) ($E_{\text{aplicado}}= -800 \text{ mV}$).



Esquema 4.2: Processo de eletrodo para vermelho de alizarina.

Zittel e Florence verificaram que o potencial de redução do vermelho de alizarina-S, que tem como produto o 1,2-dihidroantraceno-9,10-diol-3-sulfonato, e o potencial de oxidação, cujo processo redox resulta no 1,2-dioxoantraceno-9,10-diona-3-sulfonato (Esquema 4.2), são dependentes do pH [75]. No presente trabalho, este comportamento foi ratificado através do registro dos voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial (VPD). Na Figura 4.10(b), tem-se o perfil da curva corrente *versus* potencial do VA em solução aquosa pH=9, e verifica-se que o sinal anódico E_{pa^*} tem baixa intensidade e o sinal E_{pa2} uma intensidade que se destaca ao ser comparado com o perfil do voltamograma cíclico obtido em solução aquosa ácida. Esses resultados indicam que a reação química é dependente do pH e o deslocamento do sinal permite o uso desse indicador (VA) como possível sensor de pH.

Na Figura 4.11, verifica-se o perfil das curvas corrente *versus* potencial para soluções aquosas com pH 1 a 9 contendo o vermelho de alizarina. Os sinais E_{pc1} e E_{pc2} apresentam deslocamentos em função do pH no sentido de valores, menos positivos e mais negativo, respectivamente, assim como os anódicos. O deslocamento dos sinais também é ilustrado na curva registrada com varredura anódica. Na faixa de pH de 5 a 9, observa-se uma onda localizada em -45 mV, que é deslocada para valores mais negativos à medida que o aumento de pH ocorre. Se comparado com os resultados ilustrados nas curvas dos voltamogramas cíclicos (Figura 4.10), os deslocamentos dos sinais são consequência da reação química acoplada e ainda da dependência da redução do corante VA e oxidação do mesmo envolverem o íon H_3O^+ , conforme indicado no Esquema 4.2. Essa afirmação pode ser ratificada através da análise da alteração apresentada no que se refere aos valores relativos de potenciais.

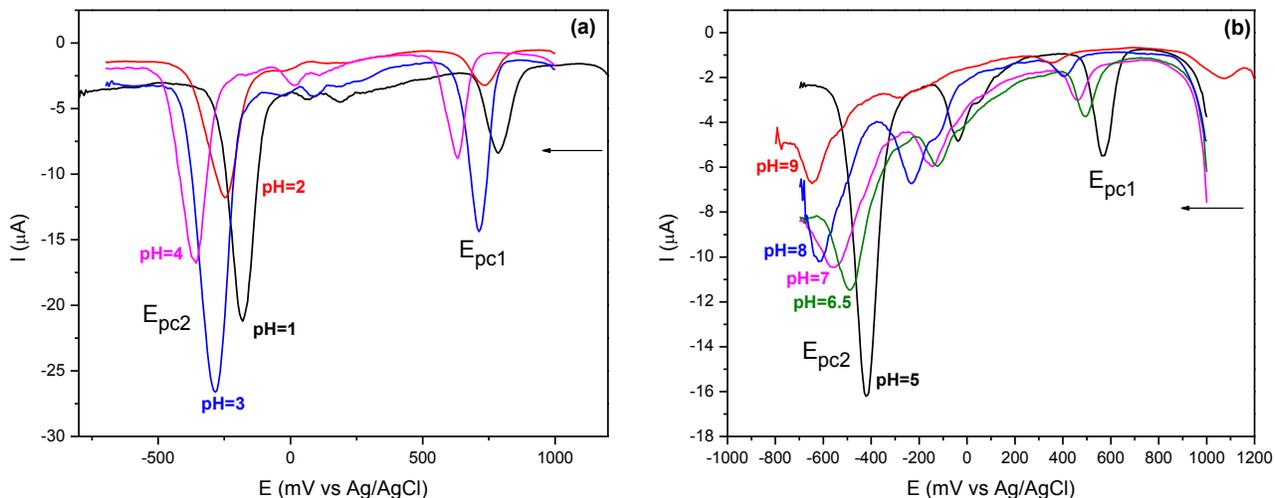


Figura 4.11: VPD do vermelho de alizarina $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa de tampão BR. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e varredura catódica. (a) $\text{pH} = 1$ a 4 e (b) $\text{pH} = 5$ a 9.

Uma análise dos valores relativos de potencias E_{pc1} e E_{pc2} em função do pH ilustra uma correlação linear conforme mostrado na Figura 4.12, cuja inclinação da curva possui valor próximo a 59 mV . O mesmo comportamento foi observado para os picos anódicos. Uma vez que a redução do vermelho de alizarina (Esquema 4.2) para resultar 1,2-dihidroantraceno-9,10-diol-3-sulfonato, requer dois elétrons, a oxidação para gerar 1,2 dioxoantraceno-9,10-diona envolve também dois elétrons. Através da análise da equação de Nernst (Equação 4.2) e considerando a razão de concentração entre as espécies oxidadas e reduzidas iguais, pode-se afirmar que E_p/pH é igual a razão $0,059 \text{ x/n}$ (em que x e n referem-se aos valores do número de íons H_3O^+ e número de elétrons, respectivamente na estequiometria do processo de redução e oxidação do analito), ou seja, o processo envolve dois prótons, conforme representado no Esquema 4.2, o que é consistente com o valor de 59 mV .

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} (2,303) \log \frac{[\text{oxidada}]}{[\text{reduzida}][\text{H}_3\text{O}^+]^x} \quad (\text{Equação 4.2})$$

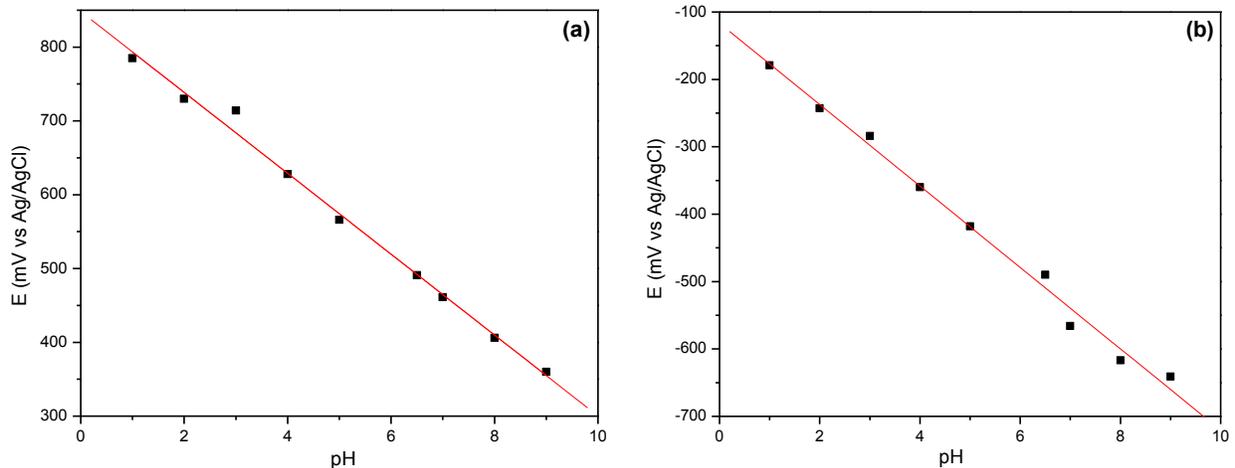


Figura 4.12: Correlação entre E_{pc1} (a) e E_{pc2} (b) *versus* pH para o vermelho de alizarina.

Para a amostra em que o vermelho de alizarina foi encapsulado na sílica obtida através de rota ácida, o VPD ilustrou sinais catódicos e anódicos correspondentes, relacionados com os processos redox centrados no corante, o que ratifica a presença do mesmo no material (Figura 4.13). Este comportamento também foi verificado para as demais amostras: RBVA e RNHVA. Cabe destacar que os VPD para o material sem o corante não mostraram sinais na faixa de potencial em estudo.

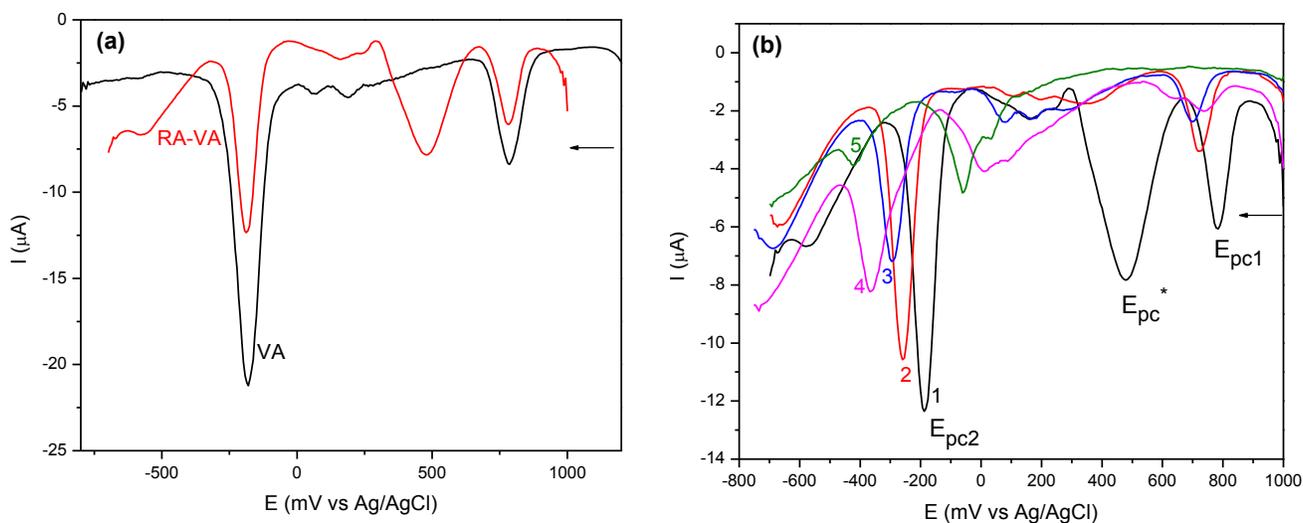


Figura 4.13: VPD do vermelho de alizarina $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo com a pasta de RAVA em solução aquosa de tampão BR. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e varredura catódica. (a) pH = 1 (VA e RAVA) e (b) pH = 1 a 5.

Do mesmo modo que apresentado para o vermelho de alizarina, os VPD do eletrodo modificado com RAVA apresentam valores de potenciais anódicos e catódicos dependentes do pH e com valores diferentes do corante isolado. Este resultado confirma que há interação do corante com a sílica. Os VPD para o corante vermelho de alizarina presente na sílica obtida por rota ácida, em solução de pH 1 destaca um sinal catódico em +480 mV *versus* Ag/AgCl, que possui sinal anódico correspondente, posicionado em potencial menos positivo e de baixa intensidade no corante isolado, o qual pode estar relacionado com a interação corante-sílica. Este referido par de picos (catódico e anódico) não se destaca com o aumento do pH da solução (Figura 4.13(b)). Uma vez que este par de picos está relacionado com a redução e oxidação do vermelho de alizarina, a qual resulta no produto 1,2-dioxoantraceno-9,10-diona, o processo eletroquímico deve envolver os grupos OH vicinais, e, portanto pode-se propor que a interação entre corante e sílica ocorra através dos mesmos.

De modo análogo à análise ilustrada para o VA em solução, este material apresenta uma alteração dos valores dos potenciais anódicos, verificando-se uma correlação linear entre potencial de pico com o pH. A análise do comportamento de E_{pa1} (Figura 4.14(a)), atribuído à oxidação do vermelho de alizarina, em função do pH, resulta numa inclinação com valor ao redor de 30 mV sendo coerente com um processo que envolva dois elétrons e um próton. Assim, pode-se ratificar que a interação da sílica ocorra mesmo com os grupos OH vicinais. Já a curva E_{pc2} , relativa à redução do vermelho de alizarina, em função do pH, tal como ilustrado para a análise em solução, indica que o processo envolve dois elétrons e dois prótons (Figura 4.14(b)).

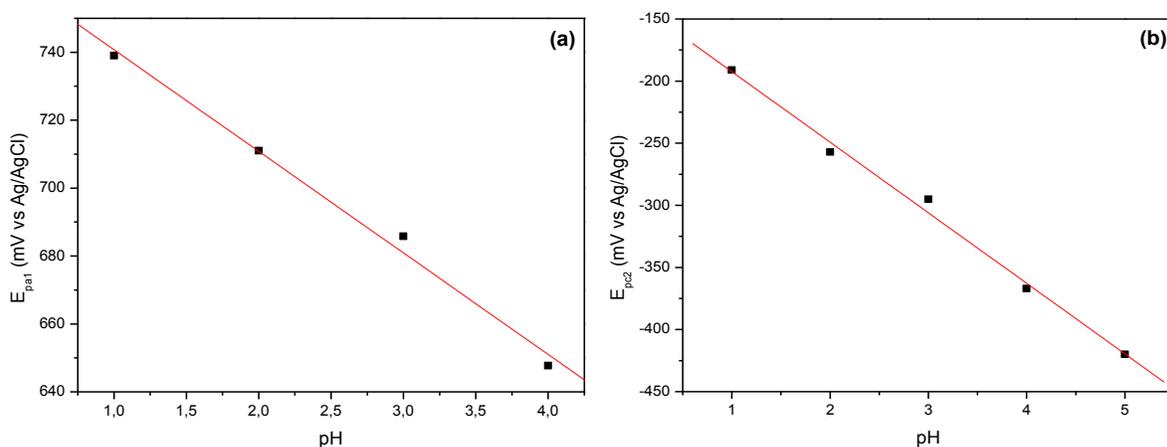


Figura 4.14: Correlação entre (a) E_{pa1} e (b) E_{pc2} versus pH 1 a 5 para RAVA.

Na Figura 4.15, encontram-se ilustrados os VPD para o vermelho de alizarina e dos materiais RAVA e RBVA. Verifica-se que o eletrodo modificado com sílica obtida por rota básica, em solução de tampão BR pH=1 e pH=2, apresenta E_{pc1} de baixa intensidade se comparado a E_{pc1} de RAVA e ainda para o VPD registrado em solução pH=1, há o aparecimento de um sinal catódico em +390 mV *versus* Ag/AgCl, cujo processo redox pode ser atribuído ao mesmo apresentado pela amostra RAVA em pH=1. O perfil da curva do VPD para a amostra em solução pH=2 apresenta um sinal catódico ao redor de 212 mV *versus* Ag/AgCl. De acordo com o perfil dos voltamogramas de pulso para RBVA, verifica-se que há um deslocamento dos potenciais ilustrados no processo de redução e oxidação do VA se comparado com as amostras de RAVA e do vermelho de alizarina puro em solução.

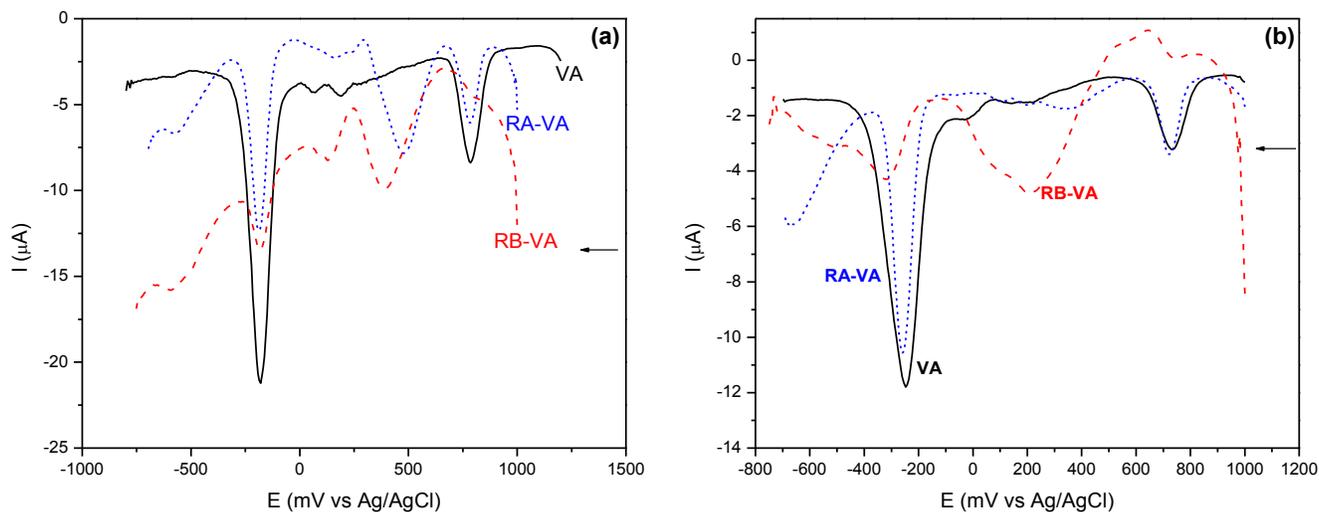


Figura 4.15: VPD para VA (—), do eletrodo com a pasta de RAVA (···) e RBVA (---) em solução aquosa de tampão BR. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ e varredura catódica. (a) pH=1 e (b) pH=2.

De modo análogo à discussão efetuada para o processo de eletrodo do vermelho de alizarina isolado e no material RAVA, neste caso (RBVA) tem-se processos redox que envolvem a oxidação do corante em potencial ao redor de +390 mV *versus* Ag/AgCl (pH=1) e a redução do mesmo a -180 mV *versus* Ag/AgCl. Os valores relativos dos potenciais mostraram-se, como nas duas outras situações, dependentes do pH. A Figura 4.16 ilustra o perfil das curvas $I \times E$ para eletrodo modificado com RBVA em pH de 1 a 7.

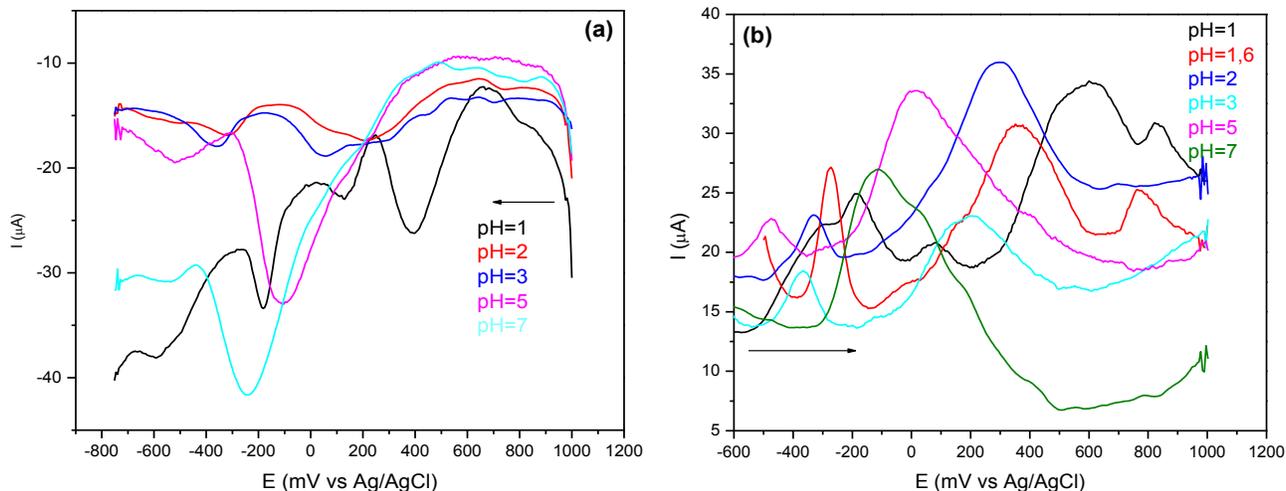


Figura 4.16: VPD do corante vermelho de alizarina do eletrodo com a pasta de RBVA, TiO_2 , C e óleo em solução aquosa tampão BR ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$), (a) varredura catódica e pH= 1, 2, 3, 5 e 7 e (b) varredura anódica. pH= 1; 1,6; 2; 3; 5 e 7.

Para esta rota verificou-se, através dos VPD, que ocorre um número de sinais catódicos, bem como anódicos, distintos em função do pH. Através da análise dos valores relativos de potências e da inclinação das curvas de potencial em função do pH, pode-se afirmar que os processos catódicos e anódicos não são correspondentes, o que indica o envolvimento de diferentes processos redox, além da oxidação e redução do vermelho de alizarina conforme indicado no Esquema 4.2.

As curvas de potencial em função do pH para cada potencial de pico mostrou uma correlação linear cuja inclinação, em cada caso, encontra-se indicada na Tabela 4.4. Considerando esses valores e a equação Nernst, tem-se que a razão $0,059 \times n$ resulta, para cada processo, o número de prótons e elétrons que diferem daqueles valores determinados para o material preparado a partir da rota ácida (dois prótons, dois elétrons para E_{pc2} e um próton, dois elétrons para E_{pa1}). Estes resultados devem estar relacionados com a alteração das interações entre sílica e indicador e ainda com mais de um produto derivado de reação química ocorrida com o corante durante a preparação do material ou na superfície do eletrodo no decorrer das varreduras catódicas e/ou anódicas, além dos diferentes produtos de oxidação e redução.

Tabela 4.4: Valores da inclinação das curvas E_p vs pH e valores de x (número de íon H_3O^+) e n (número de elétrons) para o vermelho de alizarina no material RBVA com o pH.

<i>Curvas</i>	<i>Inclinação (mV)</i>	<i>X</i>	<i>n</i>
$E_{pc1} \times \text{pH}$	113	2	1
$E_{pc2} \times \text{pH}$	73,91	5	4
$E_{pa1} \times \text{pH}$	76	5	4
$E_{pa2} \times \text{pH}$	52	2	2
	52	1	1

Na Figura 4.17, tem-se o perfil do VPD para o RNHVA, que pode ser comparado aos VPD de RAVA, e solução contendo o VA, em pH=1. Verifica-se para RNHVA, que o sinal catódico atribuído à redução da forma oxidada do corante ao redor de +790 mV *versus* Ag/AgCl, apresenta baixa intensidade de corrente se comparada às demais curvas. Provavelmente, este fato deve-se à conversão da forma quinona do vermelho de alizarina, por exemplo, em dioxoantraceno (Esquema 4.2) nas referidas condições de obtenção do material. Além disso, verifica-se que o perfil da curva RNHVA é semelhante àquela apresentada para RAVA, fato esse que evidencia que a interação entre o indicador e a rede de sílica nos dois materiais possa ser semelhante.

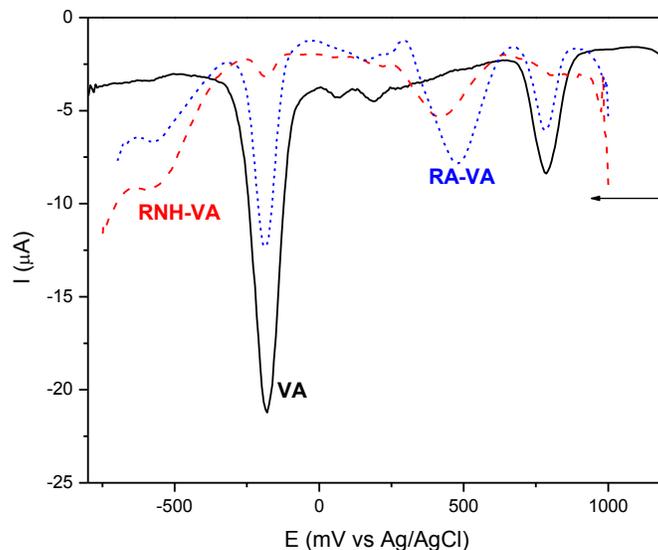


Figura 4.17: VPD do VA (—), do eletrodo contendo a pasta com RAVA (···) e RNHVA (---) em solução aquosa pH= 1. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e varredura catódica.

Na Figura 4.18, tem-se o perfil do VPD para o eletrodo modificado com RNHVA. Verifica-se que os sinais relativos ao processo de redução e oxidação do corante modificado são evidenciados até a solução aquosa pH=5. Em cada caso, o sinal catódico (Figura 4.18(a)) atribuído à redução do vermelho de alizarina oxidado, não é ilustrado, porém o sinal anódico (Figura 4.18(b)) cuja intensidade relativa das correntes de picos posicionadas em potencial positivo difere do material RAVA e RBVB, o que pode contribuir para propor o consumo do corante na sua forma quinona durante a preparação do material RNHVA. Além disso, na Figura 4.18(a) verifica-se que nas medidas em diferentes pH, o sinal atribuído a um processo redox, o qual, provavelmente, envolve o corante em uma forma diferente da original, é deslocado do valor ao redor de +450 mV (pH=1) para +3 mV (pH=5). Estes dados mostram que o processo redox é bastante dependente do pH, tal como a redução e oxidação do VA (Esquema 4.2). Porém, a partir de solução pH=6, nos VPD para RNHVA não há ondas anódicas e catódicas bem definidas, o que limita o estudo em uma faixa mais ampla de pH.

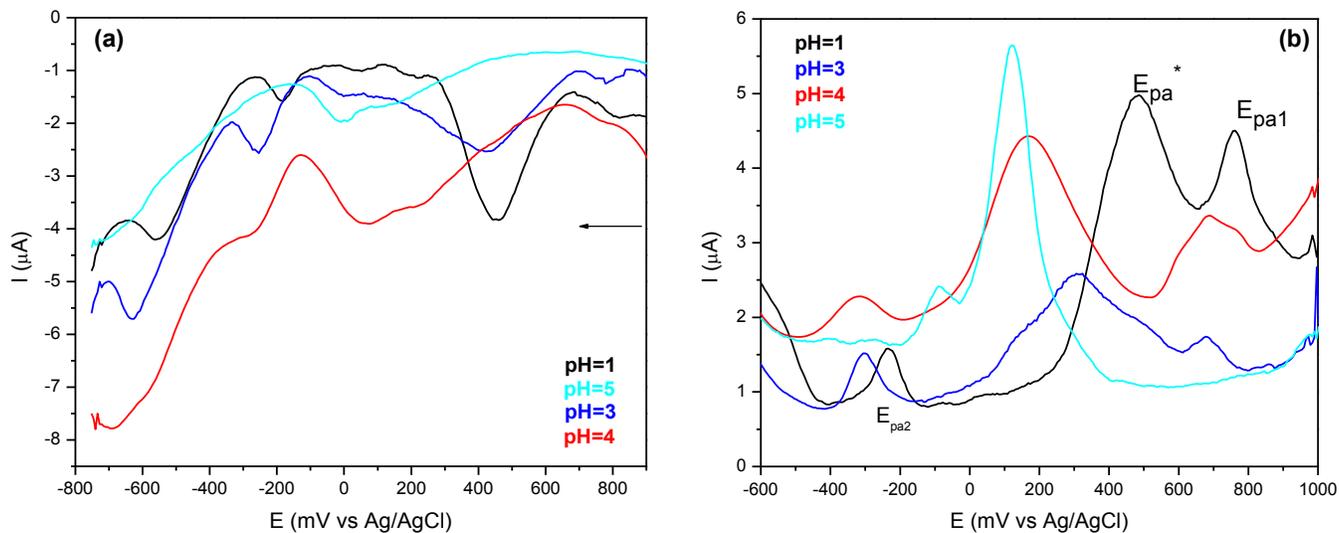


Figura 4.18: VPD do VA do eletrodo contendo a pasta com RNHVA em solução aquosa de tampão BR. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ e (a) varredura catódica e (b) varredura anódica. pH= 1, 3, 4 e 5.

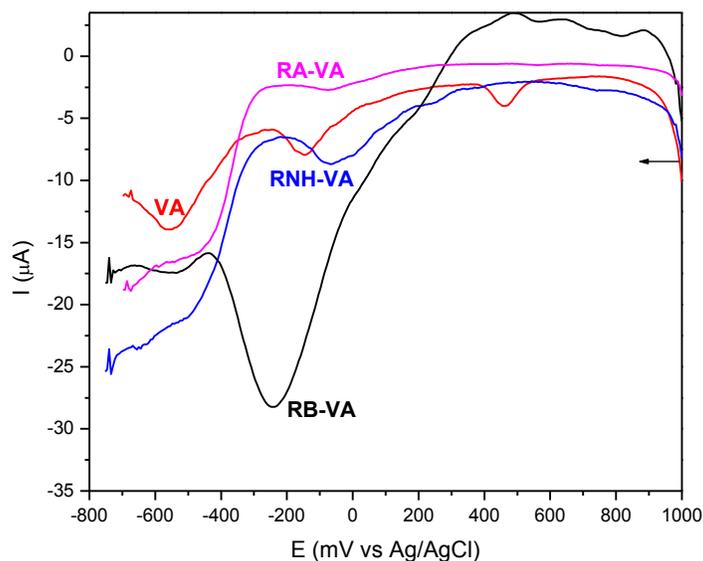


Figura 4.19: VPD do VA do eletrodo com a pasta dos sensores RAVA, RNHVA e RBVA em solução aquosa de tampão BR pH= 7. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ e varredura catódica.

Na Figura 4.19, encontram-se ilustrados os perfis dos VPD para os eletrodos modificados com os sensores à base de VA através dos diferentes métodos. Em cada caso, pode-se notar

claramente a presença dos processos catódicos e anódicos centrados no corante com intensidades relativas diferentes, confirmando novamente que ocorre a conversão em diferentes formas do corante em função do pH do meio.

4.2.4.2. Amarelo Brillhante

O VPD registrado com varredura catódica e anódica em solução aquosa pH=2, apresenta quatro sinais catódicos com sinais anódicos correspondentes com valores aproximados de potencial em +770 mV (E_{pc1}), +580 mV (E_{pc2}), +390 mV (E_{pc3}) e -1 mV (E_{pc4}) *versus* Ag/AgCl. O perfil dos voltamogramas de pulso para o amarelo brilhante dissolvido em solução aquosa em diferentes pH (Figura 4.20) apresenta uma alteração nos valores relativos de potenciais. Os sinais catódicos $E_{pc1} - E_{pc4}$ apresentam alteração no sentido de valores que ilustram uma redução menos favorecida. Por outro lado, o deslocamento dos valores relativos de potencial anódico ilustra uma maior tendência para a perda de elétrons.

Em função da alteração relativa nos valores de potenciais anódicos ou catódicos em função do pH, pode se ratificar a aplicabilidade do AB como sensor óptico de pH. Os deslocamentos nos valores relativos de potenciais anódicos ou catódicos em função do pH segue uma correlação linear, com uma inclinação de praticamente 60 mV para E_{p1} , E_{p2} e E_{p3} , o que indica que o número de prótons e elétrons envolvidos em cada par redox é igual, provavelmente um elétron e um próton. Para a correlação de E_{pc4} *versus* pH, a correlação resulta em uma inclinação consistente com o envolvimento de três elétrons e quatro prótons. Em relação ao número de elétrons envolvido, o resultado pode ser fundamentado no fato de que a redução relativa à E_{pc4} ocorre após E_{pc1} , E_{pc2} e E_{pc3} , e entre as reduções sucessivas a diferença entre E_{pc4} e as demais é maior se comparada a outras diferenças entre os potenciais. Portanto, no processo até atingir E_{pc4} , são necessários três elétrons.

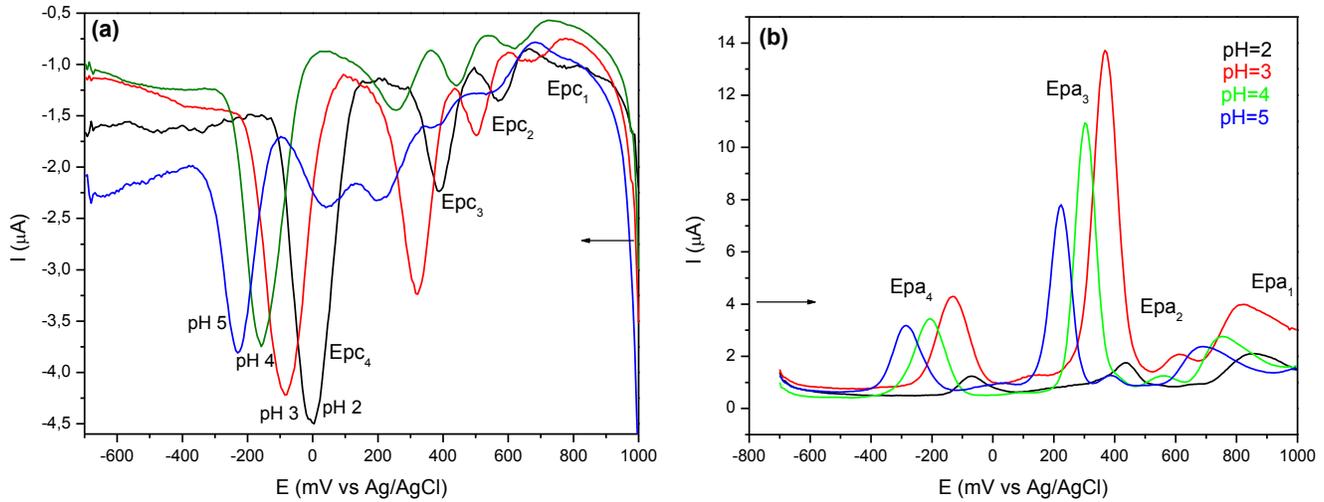


Figura 4.20: VPD do amarelo brilhante $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa tampão BR pH 2 a 5 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) (a) varredura catódica e (b) varredura anódica.

Na Figura 4.21 têm-se as curvas de $I \times E$ para o AB livre e o material com este encapsulado através da rota ácida. Verifica-se pelo perfil das curvas que há uma alteração significativa na faixa de 800-100 mV *versus* Ag/AgCl, correspondendo aos processos catódicos E_{pc1} e E_{pc2} . O sinal E_{pc3} no material RAAB apresenta um decréscimo na intensidade de corrente e E_{pc4} um deslocamento para valores que ilustra uma redução menos favorecida. Na varredura anódica em RAAB, o sinal anódico E_{pa3} apresenta um aumento de intensidade de corrente e os demais processos desaparecem. Diante dos resultados pode-se afirmar que na preparação do material RAAB, há uma reação química a qual resulta em uma alteração da estrutura do corante.

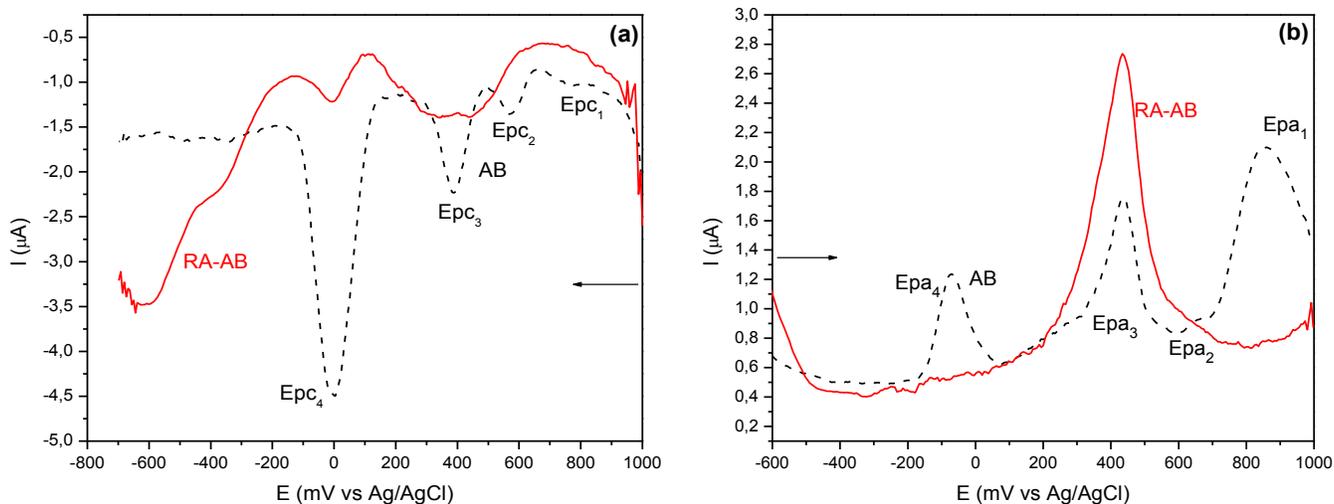


Figura 4.21: VPD do AB livre (---) e do eletrodo com a pasta de RAAB (—) (a) varredura catódica (b) varredura anódica em solução aquosa tampão BR (pH=2). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

As investigações dos perfis da curva I versus E para RAAB (Figura 4.22) mostram, através das varreduras anódicas, um deslocamento significativo do potencial de pico com valores que seguem de +445 mV versus Ag/AgCl em pH=2 para cerca de +50 mV versus Ag/AgCl em pH=8, com uma correlação linear entre esses parâmetros e inclinação de 60 mV, coerente com um processo de oxidação no qual envolve um número de elétrons igual ao de prótons.

Do mesmo modo que apresentado para o amarelo brilhante, os VPD do eletrodo modificado com os sensores apresentam os potenciais anódicos e catódicos dependentes do pH e com alteração nos valores consideráveis para os materiais RAAB e RBAB. Estes resultados confirmam que a interação entre o corante e a sílica deve apresentar uma intensidade que reflete na alteração da densidade eletrônica da estrutura do corante. Os voltamogramas de pulso para o AB encapsulado em sílica através da RB apresentaram sinais deslocados em diferentes pH. Entretanto, devido a uma alteração não sistemática, tornou-se inviável uma interpretação do deslocamento dos sinais em função deste. Porém, através das curvas tem-se um referencial para propor a viabilidade em se usar o referido material com sensor para pH.

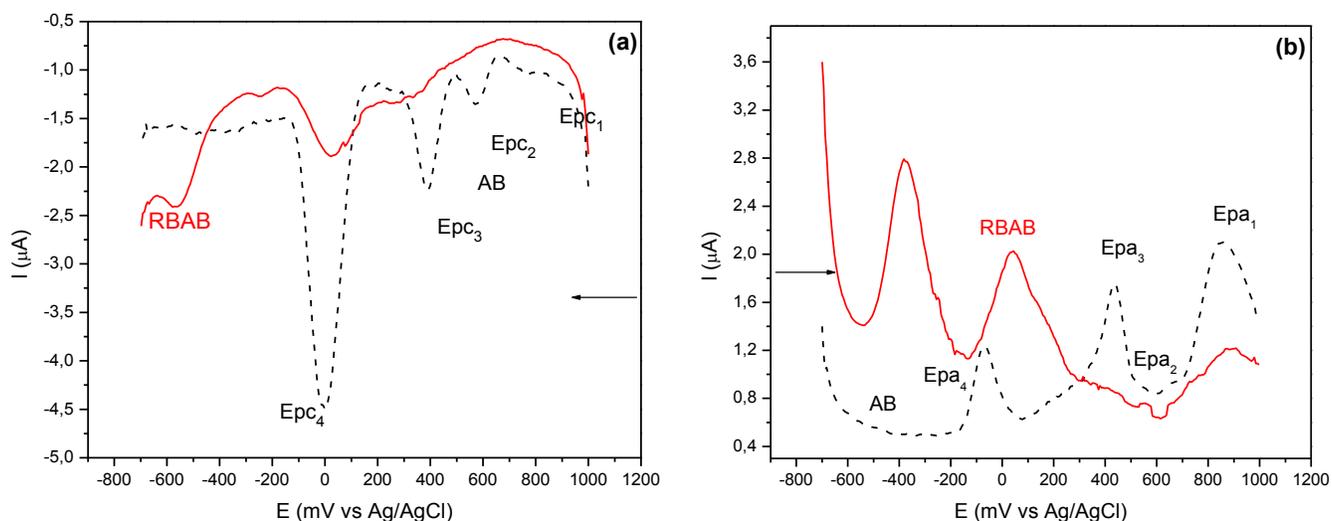


Figura 4.22: VPD do AB livre (---) e do eletrodo com a pasta de RBAB (—) (a) varredura catódica (b) varredura anódica em solução aquosa tampão BR (pH=2). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

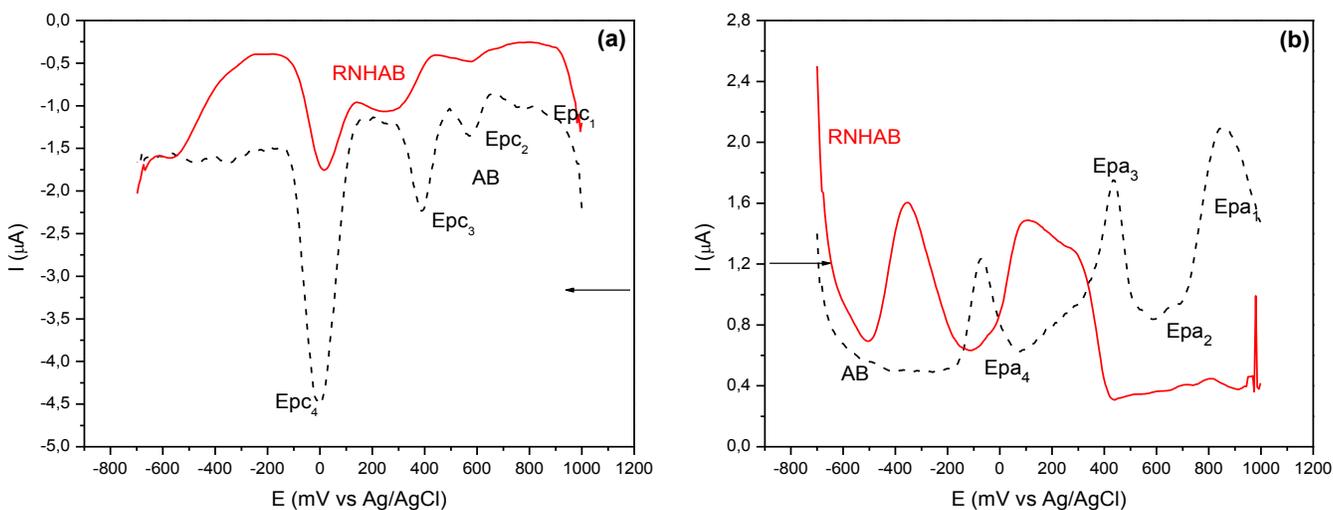


Figura 4.23: VPD do AB livre (---) e do eletrodo com a pasta RNHAB (—) (a) varredura catódica (b) varredura anódica em solução aquosa tampão BR (pH=2). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Para o material obtido por RNH, o perfil da curva registrado com varredura catódica apresenta o mesmo número de processos de reduções com uma alteração mais pronunciada na largura da onda catódica E_{pc3} (Figura 4.23). A curva registrada com varredura anódica (Figura 4.23(b)) apresenta uma alteração significativa na faixa de potencial de +200 a -600 mV se

comparada à curva para AB livre. Em relação aos VPD em diferentes pH, o comportamento observado foi similar à RBAB. Entretanto, foi registrado na varredura anódica um deslocamento de um sinal anódico na faixa de +400 – 0 mV, ilustrando uma oxidação mais favorecida. Os resultados aqui obtidos demonstram que nos produtos encapsulados obtidos pelas três rotas pode-se confirmar a existência do corante nos materiais preparados através da rota ácida e básica.

4.2.4.3. Acridina

Para a acridina, em solução aquosa, foi observada uma curva de corrente *versus* potencial na qual há processos catódicos centrados em +830 mV (E_{pc1}), E_{pc2} em -150 mV, ambos com anódicos correspondentes E_{pa1} e E_{pa2} e ainda E_{pc3} em -415 mV e E_{pa*} em +570 mV *versus* Ag/AgCl, sendo os potenciais relativos a Ag/AgCl em pH=1. O perfil dos voltamogramas de pulso para a acridina dissolvida em solução aquosa em diferentes pH (Figura 4.24), apresenta uma alteração na faixa entre os sinais E_{pc1} e E_{pc2} apresentados.

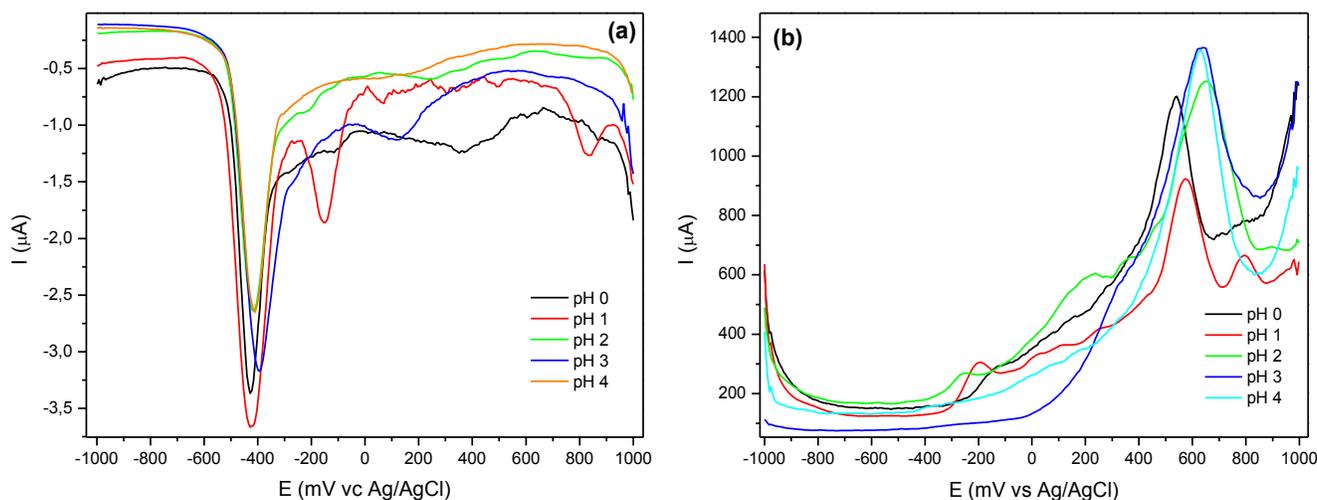


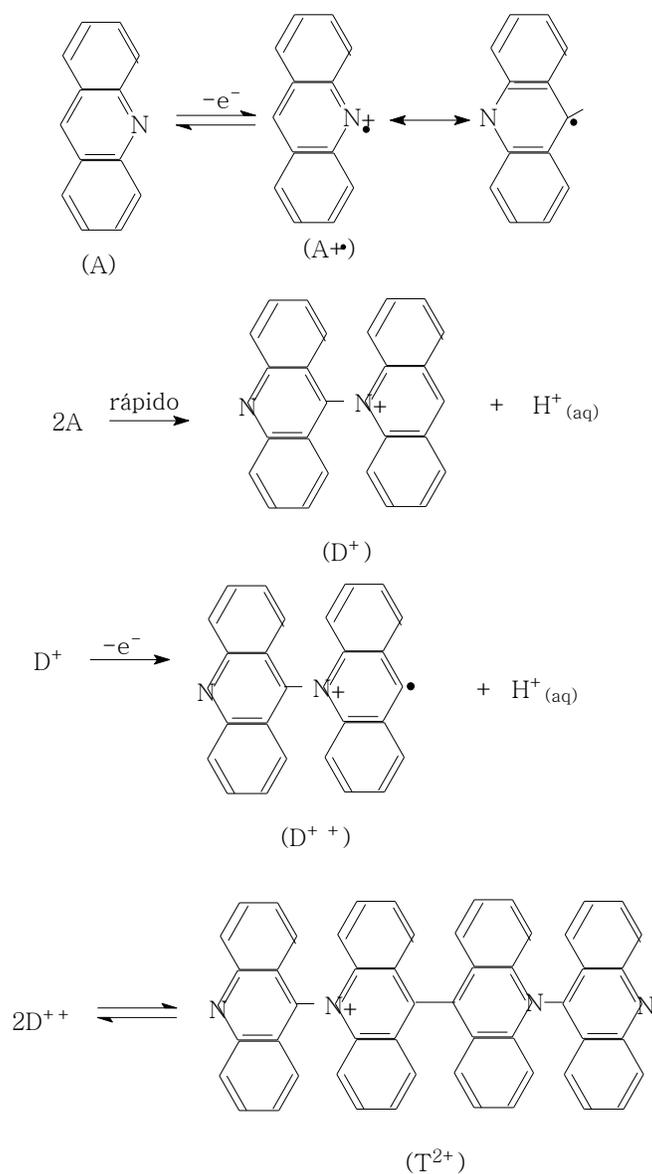
Figura 4.24: VPD da acridina $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa de HCl/KCl pH =0, NaBF₄ pH=1 e de tampão BR pH 2 a 4 ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$) (a) varredura catódica e (b) varredura anódica.

O sinal catódico E_{pc3} apresenta uma pequena alteração do valor para pH=0 e 1 e uma alteração mais significativa para pH=2, ilustrando que a redução torna-se menos favorecida (E_{pc3}

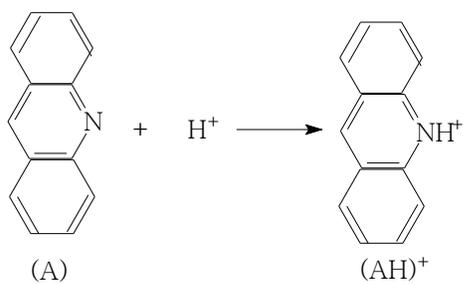
mais negativo). Na faixa de pH de 2 a 4, a alteração é pequena. O processo de oxidação E_{pa1} em solução mais ácida (pH=1 ao redor +830 mV *versus* Ag/AgCl) apresenta um aumento da intensidade de corrente anódica em valores acima de 800 mV potencial. Isso é indicativo que a oxidação da acridina se torna mais favorecida (potencial mais positivo). No entanto, uma afirmação segura não é possível em função da impossibilidade de aumentar a faixa de varredura em limitação da descarga de corrente devido ao estudo em meio aquoso. Através do perfil da curva $I \times E$ pode-se verificar ainda um deslocamento do sinal anódico E_{pa^*} .

A literatura relata o comportamento eletroquímico da acridina em meio não-aquoso [78], onde são apresentados dois processos de oxidação. Investigações com adição de solução aquosa ácida levou à proposta que um dos processos se refere à oxidação da acridina e outro sinal à protonação da mesma. Foi então proposto que a oxidação da acridina em meio aquoso é seguida de uma reação química acoplada, cujo produto formado (tetrâmero) (Esquema 4.3) apresenta uma onda catódica ao redor de -0,5 V *versus* ECS (eletrodo de calomelano saturado). Assim, pode-se propor que o sinal E_{pc3} seja atribuído à redução do produto de oxidação da acridina e E_{pa1} à oxidação da mesma com indicado no Esquema 4.4 para a etapa de conversão de A em A^+ .

De acordo com o Esquema 4.4, verifica-se que um mol de hidrogênio na forma de próton (H^+) é produzido, que por sua vez reage com a acridina para formar a acridina protonada. Já para o perfil dos voltamogramas de pulso na faixa de pH 0 a 4, a alteração dos sinais catódico (E_{pc3}) e os anódicos (E_{pa^*}) e E_{pa1} pode ser atribuído à protonação do anel piridínico da acridina (Esquema 4.4). Estudos em faixa de pH acima de 4 foi limitado em função da baixa solubilidade da acridina nas referidas soluções.



Esquema 4.3: Processo de oxidação da acridina e representação das reações acopladas.



Esquema 4.4: Protonação da acridina.

Para a amostra em que o corante acridina foi encapsulado na sílica obtida através de rota ácida, o VPD ilustrou sinais catódicos e anódicos correspondentes, relacionados com os processos redox centrados no corante, o que ratifica a presença do mesmo no material (Figura 4.25). Este comportamento também foi verificado para as demais amostras, com a sílica obtida por rota não-hidrolítica e por rota básica. Destaca-se novamente que nos VPD para o material sem o corante não ocorreram sinais na faixa de potencial em estudo. Do mesmo modo que apresentado para a acridina livre, os VPD do eletrodo modificado com sílica-corante apresentam os potenciais anódicos e catódicos dependentes do pH e com valores próximos. Estes resultados confirmam que a interação entre o corante e a sílica deve apresentar uma intensidade que não reflete na alteração da densidade eletrônica do anel pirídínico, no qual tem-se o centro redox da acridina (Esquema 4.3).

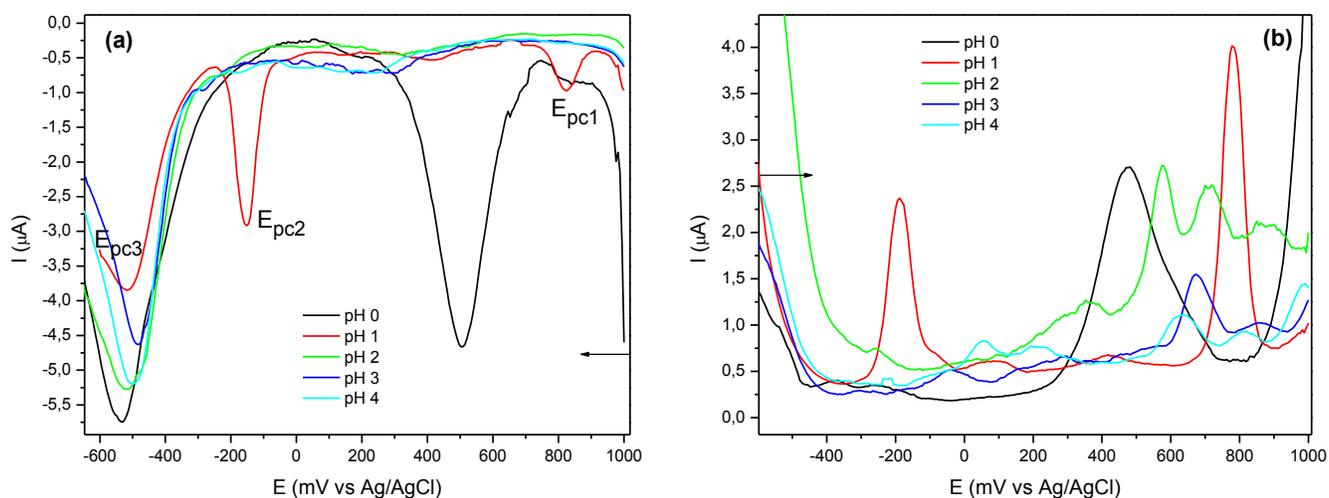


Figura 4.25: VPD do eletrodo com a pasta contendo RAAC (a) varredura catódica (b) varredura anódica em solução aquosa HCl/KCl (pH=0), NaBF₄ (pH=1) e de tampão BR (pH=2-4) ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

As investigações dos perfis da curva *I versus E* para RAAC, em solução aquosa com pH acima de 5 até 9, não destaca sinais catódicos, nem anódicos na região na qual a acridina é eletroativa, como indicado na faixa de pH de 0 a 4. Estes resultados podem inferir que em pH acima de 5 deva ocorrer, tanto para acridina livre, quanto para a encapsulada, uma reação

química na qual aconteça sua modificação. Essa inferência baseou-se no fato de que quando trabalha-se com o material encapsulado não se tem problema de solubilização como no indicador livre. Portanto, os sinais deveriam aparecer.

A Figura 4.26 apresenta os voltamogramas de pulso para a acridina encapsulada em sílica através da rota básica (RBAC). Tal como descrito para o sistema RAAC, o perfil da curva indica a presença de acridina. A afirmação relativa à alteração da estrutura da acridina livre ou do material RAAC deve ser aplicada durante a preparação do sistema RBAC, visto que o perfil do VPD deste material, em solução aquosa na faixa de pH 0-4 é semelhante ao sistema RAAC. Portanto, pode-se afirmar que a alteração que acridina apresenta em meio aquoso é reversível e ainda inferir que o corante se encontra na superfície da sílica, o que confirma a pequena interação entre a sílica e a acridina.

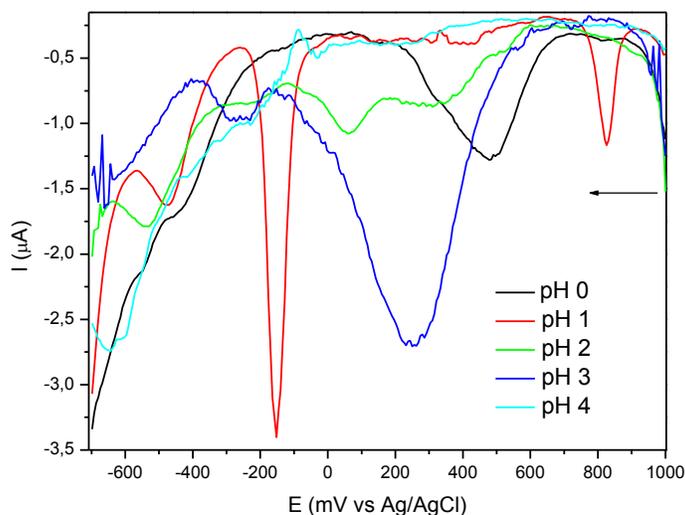


Figura 4.26: VPD do eletrodo contendo a pasta com RBAC em solução aquosa HCl/KCl (pH=0), NaBF₄ (pH=1) e de tampão BR (pH=2-4) ($v= 100 \text{ mV s}^{-1}$). Varredura catódica.

Do mesmo modo que apresentado para a acridina livre e RAAC, os VPD do eletrodo modificado com RBAC apresentam os potenciais anódicos e catódicos dependentes do pH e com valores próximos. Estes resultados confirmam que, independente da rota para encapsular o corante, a interação com a sílica não é alterada e assim o perfil dos voltamogramas de pulso são

semelhantes. O sistema obtido através da RNH apresenta um sinal catódico em +330 mV, ausente na acridina livre e nos sistemas RB e de pequena intensidade em RAAC. Este resultado indica que a perda de elétrons da acridina é dependente do meio (Esquema 3.3). Para este sistema foram também avaliados os VPD em diferentes pHs, como mostra a Figura 4.27, e os resultados ilustraram um deslocamento dos sinais tal como apresentado para o material RAAC.

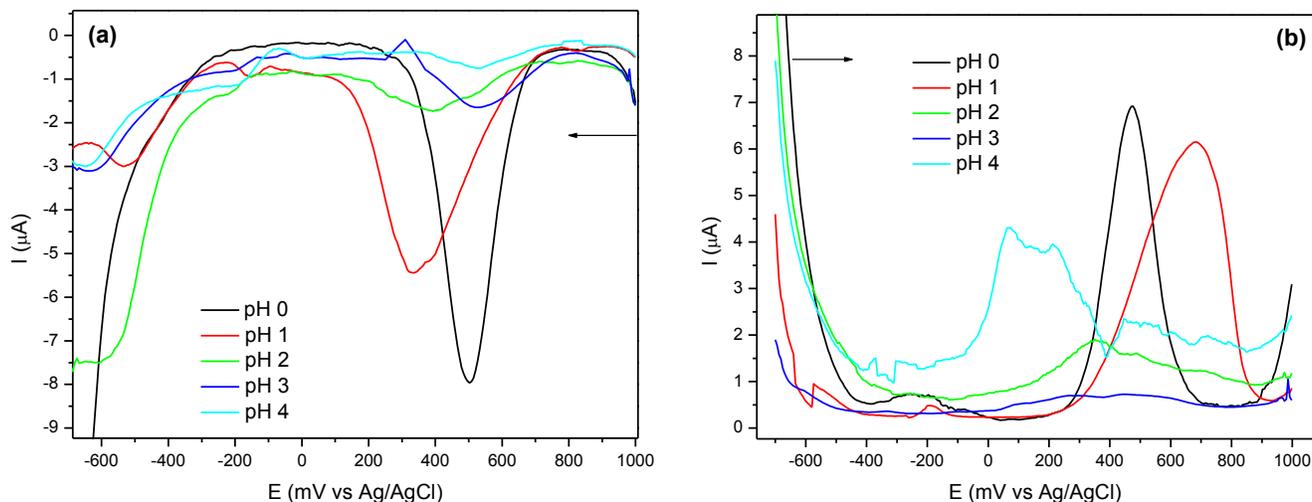


Figura 4.27: VPD do eletrodo com a pasta contendo RNHAC (a) varredura catódica (b) varredura anódica em solução aquosa HCl/KCl (pH=0), NaBF₄ (pH=1) e de tampão BR (pH=2-4) ($v=100\text{ mV s}^{-1}$).

No sentido de buscar mais informações sobre a alteração química que a acridina parece apresentar em sua estrutura quando adicionada em solução aquosa básica, o material RAAC foi misturado com solução tampão em pH 1, 5, 9 e 7. Após agitação magnética por 24 horas, o sólido foi coletado por filtração. O perfil do VPD para as diferentes amostras em solução aquosa pH 0 a 9 apresentou o mesmo comportamento do sistema RAAC. Esses dados confirmam que o processo químico envolvido com o corante é reversível.

Os resultados apresentados para a acridina livre e encapsulado por diferentes rotas, mostraram que, a princípio, um sensor de pH preparado por esses materiais possa oferecer uma resposta semelhante. No entanto, a rota ácida, em termos de análise eletroquímica é a mais promissora, em função de um mecanismo redox menos complexo.

Os dados obtidos por voltametria cíclica e pulso diferencial mostram-se em acordo com os dados obtidos por DRS, os quais também indicam interações das moléculas com a rede de sílica através dos deslocamentos das bandas de transição eletrônica quando do encapsulamento dos indicadores. Ainda, destaca-se que essa técnica proporcionou esse tipo de avaliação estrutural para todas as rotas, o que não foi possível mediante nenhuma das demais técnicas utilizadas (DRS e FTIR) em função da concentração dos indicadores na matriz.

4.3. Efeito da rota nas propriedades texturais

A fim de analisar as propriedades texturais dos sensores obtidos em função da rota utilizada para sua síntese, esses foram avaliados utilizando a técnica de adsorção de nitrogênio. Os resultados obtidos para área específica (S_{BET}) e diâmetro de poro (D_p) estão mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Propriedades texturais dos sensores preparados pelas diferentes rotas sintéticas determinados via porosimetria de nitrogênio.

<i>Sensor</i>	RA		RB		RNH	
	$S_{BET}(m^2)$	$D_{p_{BJH}}(\text{Å})$	$S_{BET}(m^2)$	$D_{p_{BJH}}(\text{Å})$	$S_{BET}(m^2)$	$D_{p_{BJH}}(\text{Å})$
VA	698	24	225	22	262	29
AC	867	32	8	53	383	25
AB	807	38	12	50	332	25
SiO ₂	301	26	11	54	11	31

De acordo com a Tabela 4.5, as áreas específicas para os sensores sintetizados pelas três rotas diferentes variam amplamente de 8 a 867 m². A rota ácida resultou nos maiores valores de S_{BET} encontrados, o que já era esperado uma vez que essas características para sínteses em baixo

pH já são reportados na literatura [79]. Outro fato relevante é o grande aumento de área quando da presença do indicador no meio, em comparação à síntese de uma sílica pura pela mesma rota utilizando as mesmas condições. Era esperada também uma área intermediária entre as três rotas para RNH e também sua grande dependência do efeito estérico causado pelas moléculas encapsuladas para o aumento da área [80]. Comparando RA e RNH, pode-se perceber que não há uma variação significativa em Dp. Já para RB, observaram-se as áreas menores dos sistemas estudados. De forma geral, há um aumento de Dp e uma diminuição de S_{BET} , independentemente da presença ou não do indicador no meio, exceto para VA.

4.3.1. Agregados fractais e estimativas de raio de giro

A fim de possibilitar a elucidação de correlações entre as propriedades texturais dos sensores preparados, utilizou-se outra técnica que possui enorme potencial para o estudo de partículas: o espalhamento de Raios-X em baixo ângulo (SAXS), onde é possível investigar a estrutura multi-escala de partículas fractais através do perfil de intensidade de espalhamento de raios X [59]. Exemplos de curvas resultantes das três diferentes rotas são mostrados na Figura 4.28. O ajuste unificado [60, 61] foi utilizado para a interpretação da organização em diferentes escalas de tamanho da estrutura hierárquica. Nesse procedimento de ajuste, a curva de espalhamento pode ser ajustada pela utilização tanto de um, quanto diversos níveis consecutivos, onde cada nível é composto por uma região do tipo Guinier, que permite estimativas do raio de giro (R_g), e uma região linear com decaimento seguindo a chamada de Lei de Potências, permitindo a avaliação de detalhes sobre a organização do material (α).

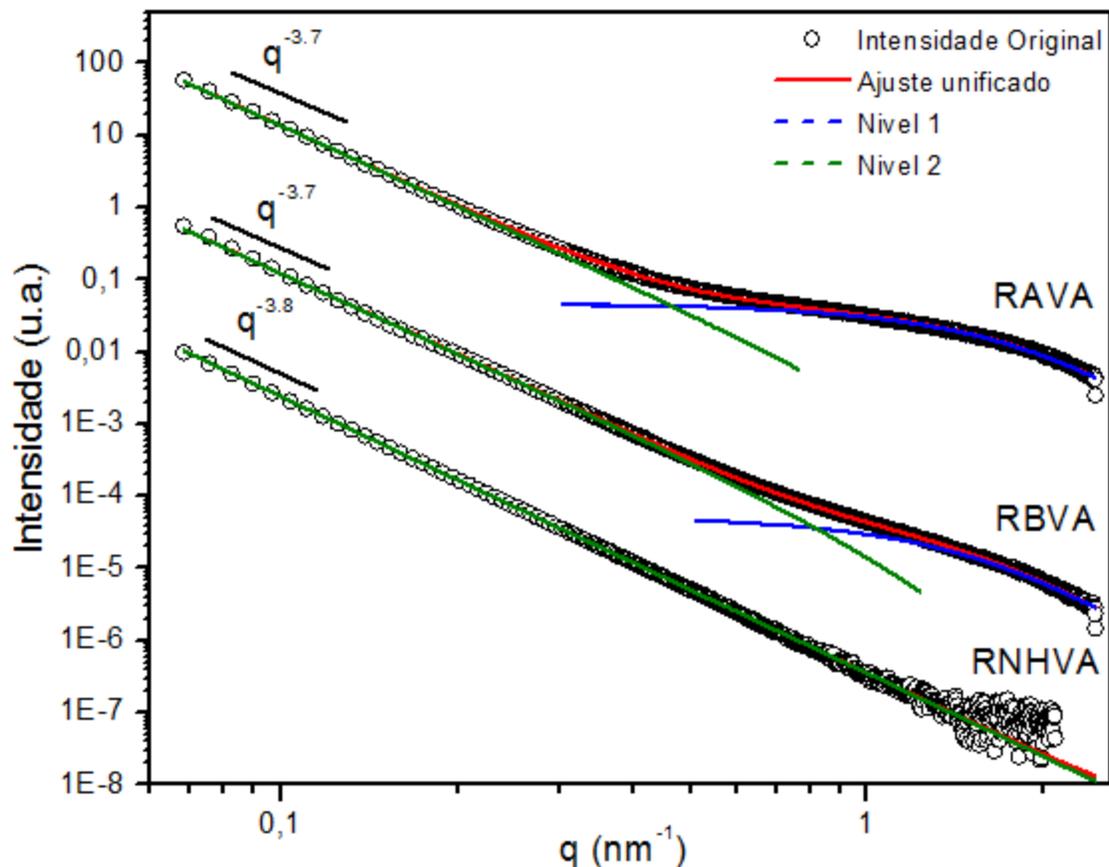


Figura 4.28: Curvas de SAXS para os sensores obtidos com VA pelas rotas RA, RB e RNH e seus respectivos ajustes unificados.

Em regiões de baixo q , nenhuma das amostras apresentou região de Guinier, indicando que o material é formado, em uma escala grande de tamanho, por partículas ou *clusters* com tamanhos maiores do que 100 nm, uma vez que tamanhos menores implicariam numa redução da qualidade do ajuste. Entretanto, nessa escala de tamanho, o decaimento da lei de potências, indicado pelas linhas verdes na Figura 4.28, pode ser claramente observado. Esse decaimento é um indicativo da dimensão fractal dessas partículas ou *clusters*, os quais, neste caso específico, traz informações sobre sua superfície. Os coeficientes α (coeficientes angulares da Leis das Potências) são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Resultados do ajuste unificado para as curvas de SAXS dos sensores preparados pelas três diferentes rotas.

	RA		RB		RNH	
	α	R_g (nm)	α	R_g (nm)	α	R_g (nm)
VA	3,7	1,2 \pm 0,2	3,7	1,4 \pm 0,1	3,8	-
AB	3,9	1,4 \pm 0,2	3,9	-	3,8	-
AC	3,9	1,0 \pm 0,1	3,8	2,0 $-0,1/+0,2$	3,8	-
Sílica pura	3,9	1,1 $-0,1/+0,2$	4,0	-	3,8	-

De acordo com a Tabela 4.6, todos os sólidos apresentam um valor de α variando de 3,7 a 4,0 ($q < 0,02 \text{ nm}^{-1}$), o que indica o grau de rugosidade da superfície dos materiais na escala de tamanho observada. Fractais de superfície possuem expoentes variando de 3, quando essa é totalmente rugosa, a 4 quando uma superfície lisa é observada. Pode ser observado que RB parece ser mais afetado pela presença dos indicadores conforme mostrado pela maior variação de α para essa rota. Esse fato indica que essa presença dos indicadores aumenta a rugosidade do material. Além disso, reforça a idéia de que as reações de condensação durante o processo sol-gel são afetadas, modificando o mecanismo de agregação das partículas de sílica primárias na rota básica.

Entretanto, avaliando as demais rotas, RA e RNH, um expoente de superfície fractal atípico é encontrado, uma vez que essas rotas formam estruturas do tipo gel como resultado da reação química. Para uma estrutura de gel, são esperados coeficientes α entre 1,8 a 2,5. Entretanto, devido à secagem do material, pode-se inferir que a água/etanol intersticial foi removida do material de forma que tenha ocorrido o colapso dos poros, resultando no aparecimento de superfícies que dominam a curva de espalhamento, como indica claramente os coeficientes mostrados na Tabela 4.6. O pequeno grau de mudança dos valores de α dentro de uma mesma rota (RA e RNH) é atribuída às similaridades dos géis secos e não da estrutura interna do material.

Na região de alto q (linha azul) ($q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$), uma região de Guinier bem definida permite obter o R_g , o qual pode ser atribuído à presença de partículas elementares de sílica. Além disso, a região de Guinier é seguida por um decaimento correspondente à $\alpha = 4$ na Lei das Potências, indicando que todos os sistemas apresentam uma superfície lisa para esse nível estrutural. No caso de RA, pode ser observado um pequeno aumento de R_g quando a sílica pura é comparada com o material sintetizado na presença de indicadores. Outro comportamento que pode ser inferido é que o volume dos indicadores, nesse caso $AC < VA < AB$, pode estar relacionado com o tamanho final dessas partículas de sílica elementar. Para RA, a mesma tendência pode ser observada, uma vez que RAAC apresenta o valor menor ($1,0 \pm 0,1 \text{ nm}$) enquanto RAAB apresenta o valor maior ($1,4 \pm 0,2 \text{ nm}$) para as partículas elementares de sílica. Entretanto, para RB não pode ser calculado o R_g para todas as amostras, mas uma tendência oposta foi observada, uma vez que RAAC produziu maiores partículas elementares do que VA.

Além disso, pode ser observado que RB forma partículas maiores do que RA quando o mesmo indicador é comparado, comprovando que as propriedades dos indicadores que possuem comportamentos distintos em diferentes pHs podem modificar o mecanismo de formação da sílica. Já para todos os sólidos obtidos pela RNH e para dois dos sólidos obtidos por RB, o cálculo de R_g não foi possível, uma vez que apenas um nível de organização estrutural pode ser observado. Para estes casos, a alta intensidade de espalhamento causada pela superfície dos compósitos acaba impedindo o cálculo de um R_g correto para as partículas elementares.

4.3.2. Tamanho dos domínios organizados

Através da análise de raios X a altos ângulos (WAXS) buscou-se correlacionar o tamanho dos domínios organizados com os resultados obtidos por SAXS para o tamanho das partículas primárias de sílica. As curvas para os sensores sintetizados estão mostradas na Figura 4.29.

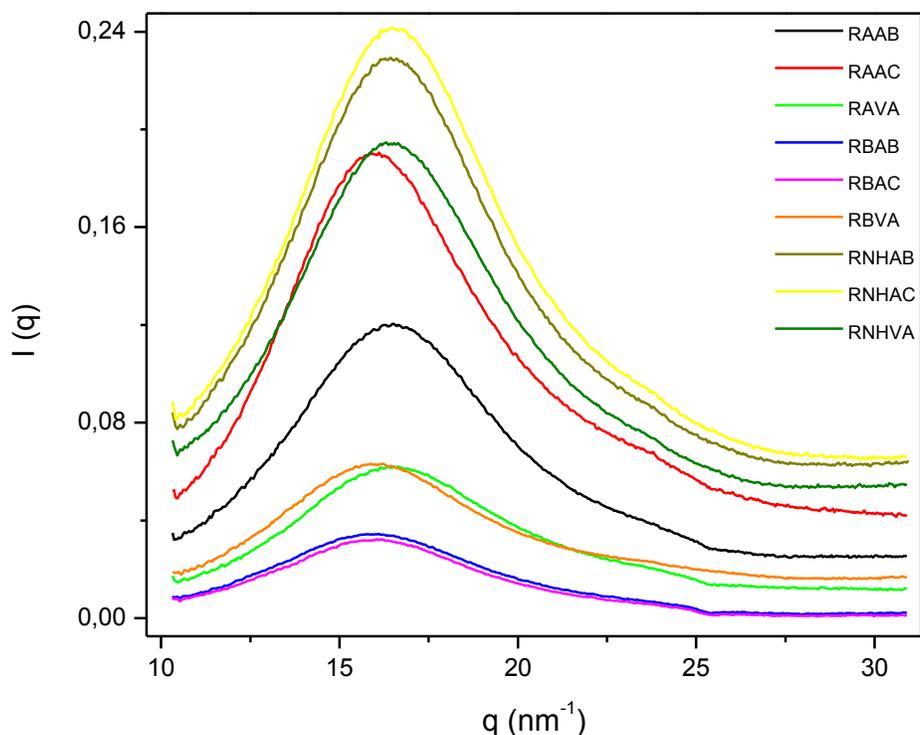


Figura 4.29: Curvas de WAXS para os sensores obtidos através das diferentes rotas.

A equação de Scherrer possibilita correlacionar o alargamento de um pico de Bragg ao tamanho t de domínios organizados (cristalitos) de uma dada estrutura através da seguinte equação [81, 82]:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (\text{Equação 4.3})$$

θ é representado pela posição do centro do pico (ou halo, em graus), β é a largura do pico a meia altura (em radianos), λ é o comprimento de onda dos raios X (0,1488nm) e K (adimensional) é o fator de forma para o cristalito, o qual, nos casos em que a forma é desconhecida, é utilizado como sendo igual a 0,9, valor que define domínios organizados esféricos.

Utilizando, então, a equação citada, os tamanhos aproximados em nanômetros para os domínios organizados presentes nos diferentes sensores foram calculados, assim como para as sílicas puras, e encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Tamanhos aproximados para os domínios organizados apresentados pelos diferentes sensores.

	RA	RB	RNH
	t (nm)		
VA	1,74	1,84	1,75
AB	1,85	1,65	1,74
AC	1,79	1,65	1,72
SiO ₂	1,79	1,60	1,89

A partir da Tabela 4.7 pode-se notar apenas uma pequena variação nos tamanhos dos domínios organizados e que não ocorrem diferenças significativas destes em função da rota escolhida para síntese. Ainda, é possível verificar que esses domínios organizados possuem tamanho da mesma ordem do raio de giro encontrado para as partículas primárias, ou seja, valores bastante pequenos, entretanto ligeiramente superiores ao Rg na maioria dos casos. Esse comportamento mostra que os maiores domínios organizados são menores do que as menores partículas que compõem o material e também que os materiais formados são bastante amorfos.

4.4. Efeito da rota nas propriedades morfológicas

As características morfológicas dos sensores variaram bastante para as diferentes rotas testadas. Utilizaram-se basicamente três diferentes técnicas a fim de avaliar estes parâmetros: a microscopia eletrônica de varredura (SEM) e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Inicialmente, a fim de alcançar o objetivo específico de avaliar a morfologia das partículas geradas pelas diferentes rotas utilizou a SEM. As imagens para os sólidos na forma como foram obtidos, sem passar pelo processo de moagem (monolitos e/ou partículas), são apresentadas na Figura 4.30.

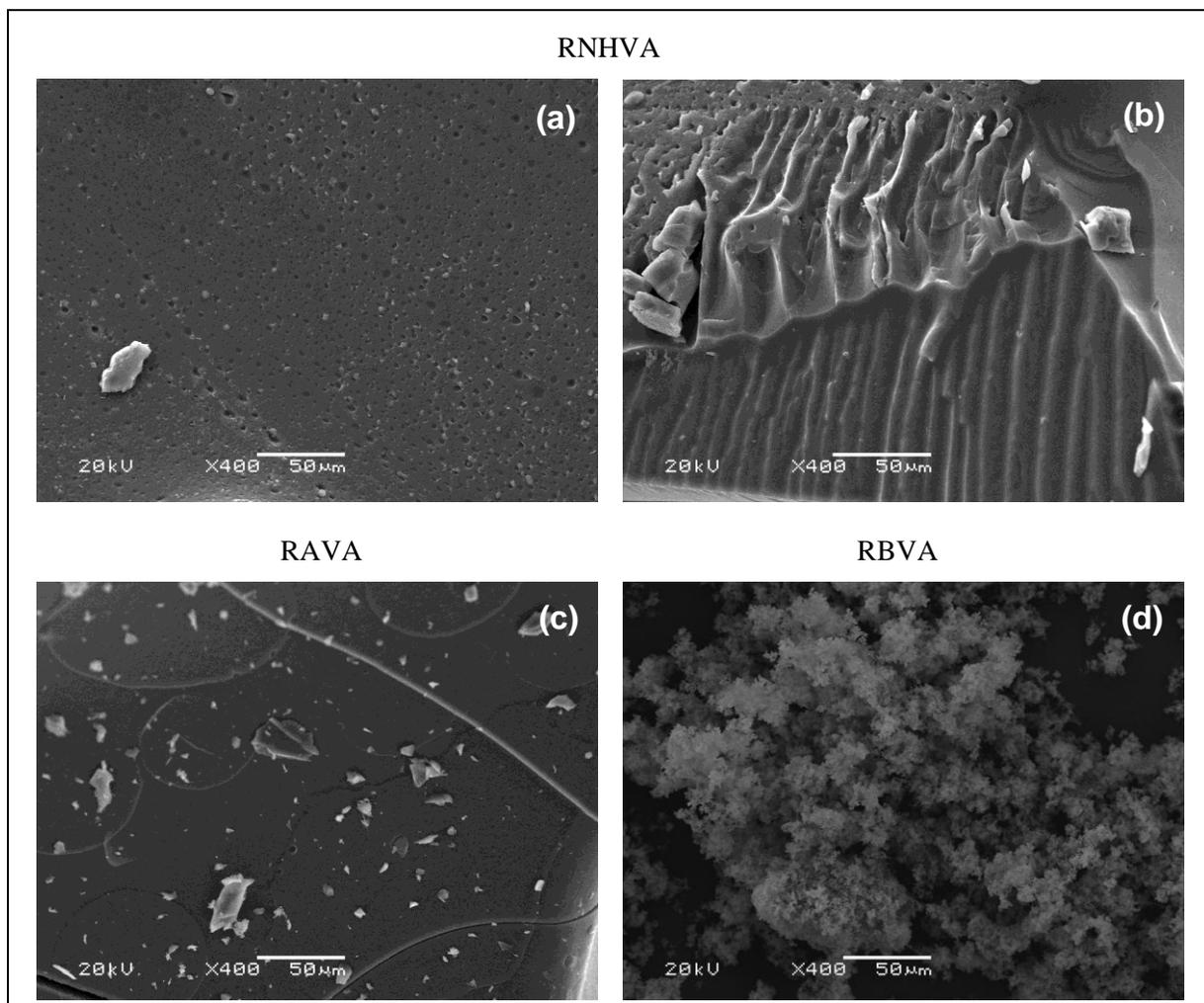


Figura 4.30: Micrografias de SEM para os sólidos obtidos pelas diferentes rotas. (a) RNH; (b) RNH; (c) RA; (d) RB, ambos para o sensor com Vermelho de Alizarina.

De acordo com as imagens de SEM mostradas na Figura 4.30, tem-se uma grande diferença na morfologia das partículas geradas, dependendo da rota utilizada para a síntese. Analisando a Figura 4.30(a), pode-se observar que o emprego da RNH incorre na geração de um

monolito, onde não se pode identificar a presença de partículas ou aglomerados menores ou com morfologia específica, o que é comum em rotas que sofrem processo de gelificação [13]. Além disso, ao observar a imagem da Figura 4.30(b), também para a RNH, pode-se perceber a tendência da formação de estruturas do tipo placas empilhadas para essa rota. Para RA, mostrada na Figura 4.30(c), uma morfologia semelhante à RNH pode ser detectada. Essa rota também gera um monolito através de processo de gelificação, entretanto não se observa nenhuma característica específica nesse monolito formado, como na RNH. A maior diferença pode ser observada para a RB, mostrada na Figura 4.30(d), que diferentemente das outras sofre processo de precipitação. Assim, pode-se observar que foram formadas partículas de formato aproximadamente esférico e com tamanho definido.

Em função desta interessante diferenciação da RB, investigaram-se mais profundamente os sólidos gerados por essa rota, com intuito de observar também se os diferentes indicadores encapsulados influenciariam a morfologia. As imagens obtidas para este estudo são mostradas na Figura 4.31.

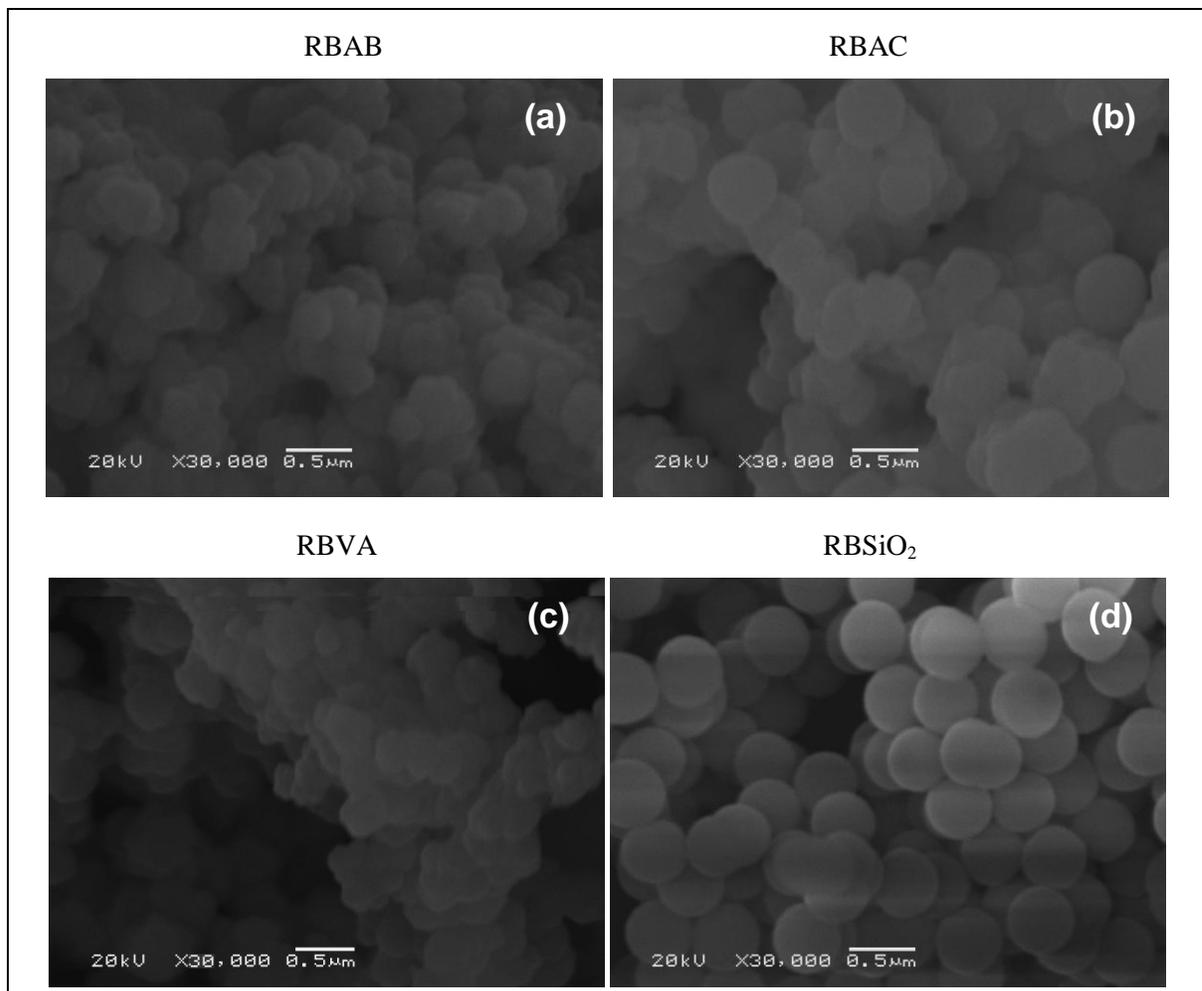


Figura 4.31: Micrografias de SEM para os sensores obtidos por RB (a) Amarelo Brillhante (b) Acridina (c) Vermelho de Alizarina (d) Sílica pura.

Através da análise da Figura 4.31, pode-se observar mais claramente a morfologia das partículas obtidas pela RB. Nota-se nas Figuras 4.31(a), 4.31(b) e 4.31(c) que quando adicionada uma substância ao meio para imobilização na rede de sílica, ocorre uma perturbação no sistema e uma grande perda de esfericidade da partícula. Observa-se que esse efeito é mais acentuado para o Amarelo Brillhante (Figura 4.31(a)) e para o Vermelho de Alizarina (Figura 4.31(c)), onde as partículas têm em torno de $0,25\mu\text{m}$, do que para a Acridina (Figura 4.31(b)) para a qual as partículas têm em torno de $0,5\mu\text{m}$. A sílica pura obtida pela RB segue exatamente os parâmetros descritos pela literatura [12]: morfologia esférica e tamanho de partícula entre $0,2$ e $2\mu\text{m}$. As

imagens obtidas também estão de acordo com os dados obtidos por SAXS, que mostrou partículas maiores do que 100 nanômetros e aumento da rugosidade na superfície quando na presença dos indicadores, pela mudança do mecanismo de agregação das partículas.

4.4.1 Aspectos Nanoestruturais

A fim de avaliar a morfologia a nível nanoestrutural, as amostras foram ainda analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) em função da ampla variação das características em função das distintas rotas. A sequência de figuras a seguir ilustram essas diferenças, sendo que novamente estão mostrados apenas os resultados para um dos indicadores utilizados (VA), uma vez que alterações significativas nessas propriedades dependem da rota e não do indicador utilizado na síntese. Assim, a Figura 4.32 ilustra as imagens para RAVA.

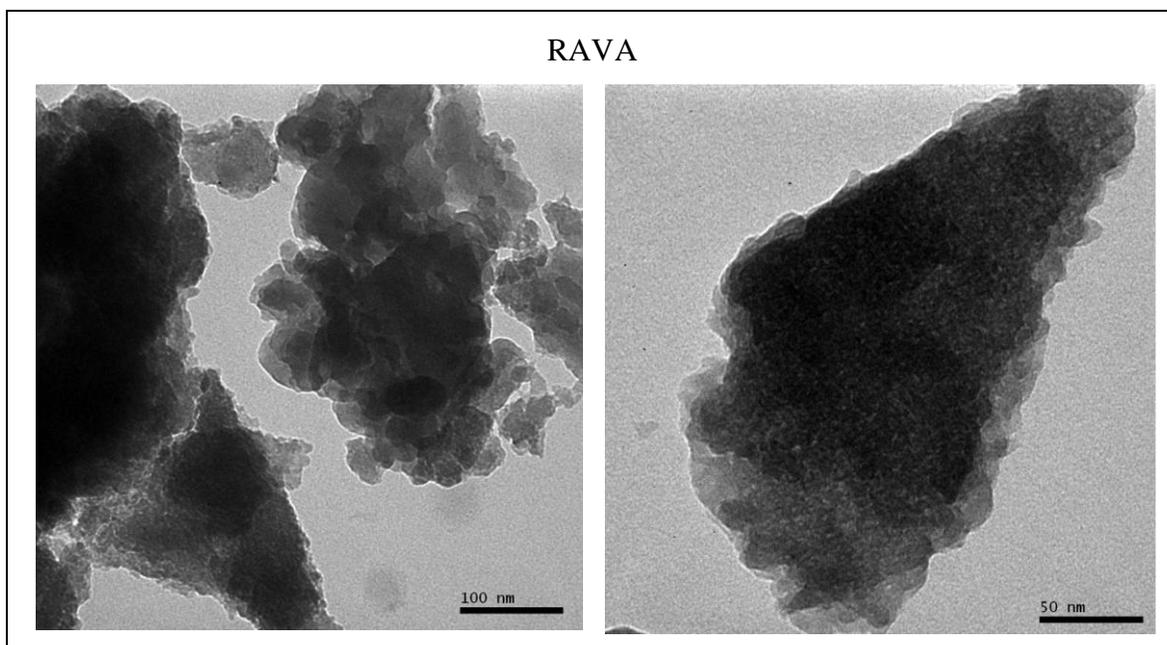


Figura 4.32: Imagens obtidas por TEM para a amostra RAVA com magnificação de 250.000X e 300.000X.

Observando os detalhes mostrados pela Figura 4.32 pode-se perceber claramente que a rota ácida tende a formar partículas disformes que não seguem um padrão de repetição de estrutura. Entretanto pode-se observar que os contornos dos grãos possuem formatos arredondados mesmo não tendo o grão, em si, uma morfologia definida. Além disso, fica bem evidenciada a grande porosidade do material formado através dessa rota, pela variação pontual de contraste observada na imagem, diferenciando-a bastante das imagens das outras rotas (RNH e RB) a seguir. A Figura 4.33 mostra as imagens obtidas para a RNHVA.

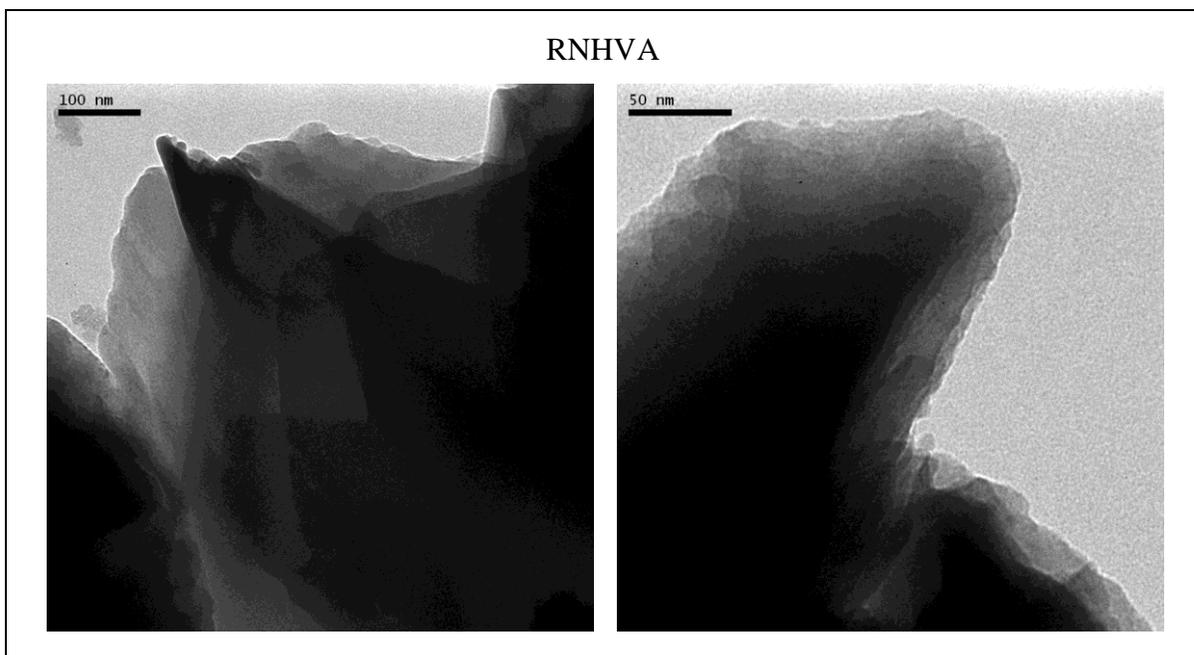


Figura 4.33: Imagens obtidas por TEM para a amostra RNHVA com magnificação de 250.000X e 300.000X.

Para RNH pode-se observar uma porosidade bem menor em relação à RA, uma vez que sua estrutura se mostra mais densa e os poros podem ser observados apenas nas bordas do material. Outro comportamento interessante para RNH é a formação de uma estrutura do tipo placas empilhadas, porém sem uma organização definida e mais fragmentada, diferenciando essa rota das demais. Na Figura 4.34 são mostradas as imagens obtidas para RBVA.

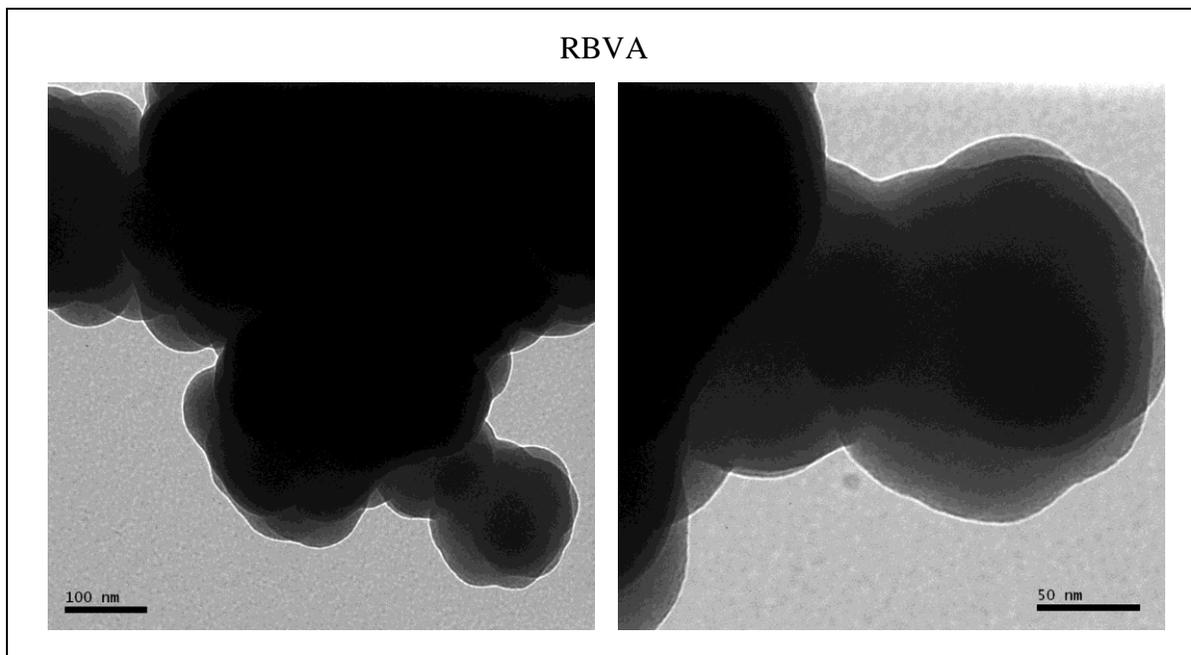


Figura 4.34: Imagens obtidas por TEM para a amostra RBVA com magnificação de 250.000X e 300.000X.

Na RB pode-se notar a inexistência dos microporos, contrastando com as demais rotas, onde mesmo nos contornos de partes menos espessas não podem ser observados. A morfologia aproximadamente esférica que já havia sido detectada por microscopia eletrônica de varredura também é observada nesse caso, em tamanhos menores. Entretanto, nessa escala, observou-se um grande aglomeramento dessas pequenas partículas, formando aglomerados densos e de maior tamanho.

4.5. Aplicação das sílicas como sensor

Conforme citado anteriormente, uma grande aplicação para as sílicas dopadas com indicadores de pH está na confecção de sensores. Visando esse tipo de aplicação e no intuito de

testar os sólidos obtidos como sensores de pH e para gases básicos, bem como o potencial emprego em meio industrial foram realizados diversos ensaios em meio líquido e gasoso. Foram medidos os tempos de resposta ao gás amônia e quantificada a mudança de coloração observada, assim como analisadas as respostas dos sólidos a soluções em diferentes pHs. Entretanto, como a coloração causada pela presença dos indicadores não pode ser facilmente visualizada nas amostras obtidas por RB, os testes foram passíveis de aplicação apenas nas amostras preparadas por RA e RNH que foram, então, avaliadas como potenciais sensores colorimétricos.

Após o encapsulamento, os sensores foram então testados a fim de avaliar a influência da rota sol-gel sobre os indicadores em termos das suas propriedades de sensor colorimétrico com respeito a mudanças ácido-base. Para tal, inicialmente os testes foram realizados com o gás amônia.

4.5.1. Resposta ao gás amônia

Quando em contato com o gás amônia, os indicadores encapsulados alteram sua coloração para aquela correspondente ao meio básico. A Figura 4.35 mostra os espectros de UV-Vis das amostras contendo o indicador VA, obtidos por RA e RNH em comparação às mesmas amostras após contato com a amônia. No detalhe da figura, pode-se observar a mudança de coloração dos sensores após a reação.

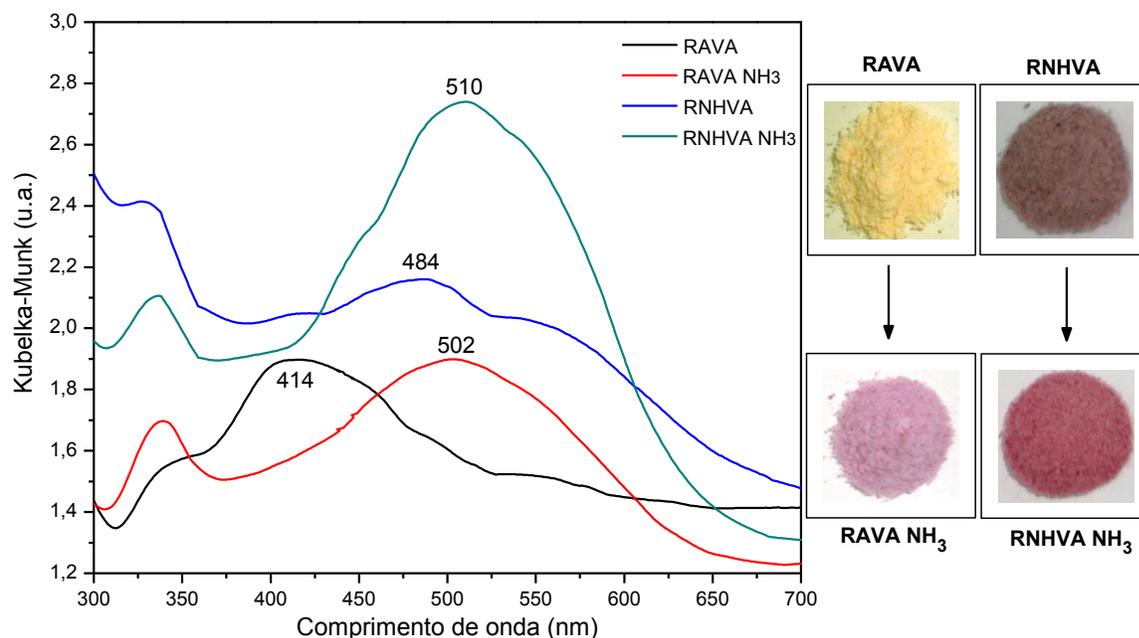


Figura 4.35: Espectros de DRS para as amostras RAVA e RNHVA e a coloração destas antes e após reação com gás amônia.

De acordo com a Figura 4.35, pode-se observar que a reação citada provoca um deslocamento batocrômico no máximo de absorção para ambas as rotas. Entretanto, esse efeito se mostra mais acentuado para RA ($\lambda_{\text{máx}}$ 414 nm para 502 nm), a qual sofre uma mudança de coloração consideravelmente mais significativa, indo do amarelo para o lilás, do que a RNH ($\lambda_{\text{máx}}$ 484 nm para 510 nm). Esse comportamento para RNH se deve tanto à presença de resíduos do catalisador de Fe^{3+} , que possuem uma tonalidade avermelhada, como pela diferença de acidez na síntese dos sensores que pode alterar também a coloração do indicador.

Um comportamento semelhante pode ser verificado para as amostras contendo AB como indicador encapsulado, como mostra a Figura 4.36. São observados também deslocamentos batocrômicos. Entretanto não há uma diferença significativa entre os máximos das diferentes rotas, tanto antes quanto depois da reação com o gás básico, o que sugere que esse indicador não seja tão influenciado pela presença dos resíduos de catalisador da RNH como o VA. O fato mais notável nesse caso é a presença da banda em 560 nm para RAAB, que contribui para sua coloração em tonalidades de roxo observada para o equilíbrio em baixos pHs, e seu

desaparecimento quando da reação com amônia, resultando num perfil muito semelhante aos constatado para a RNH.

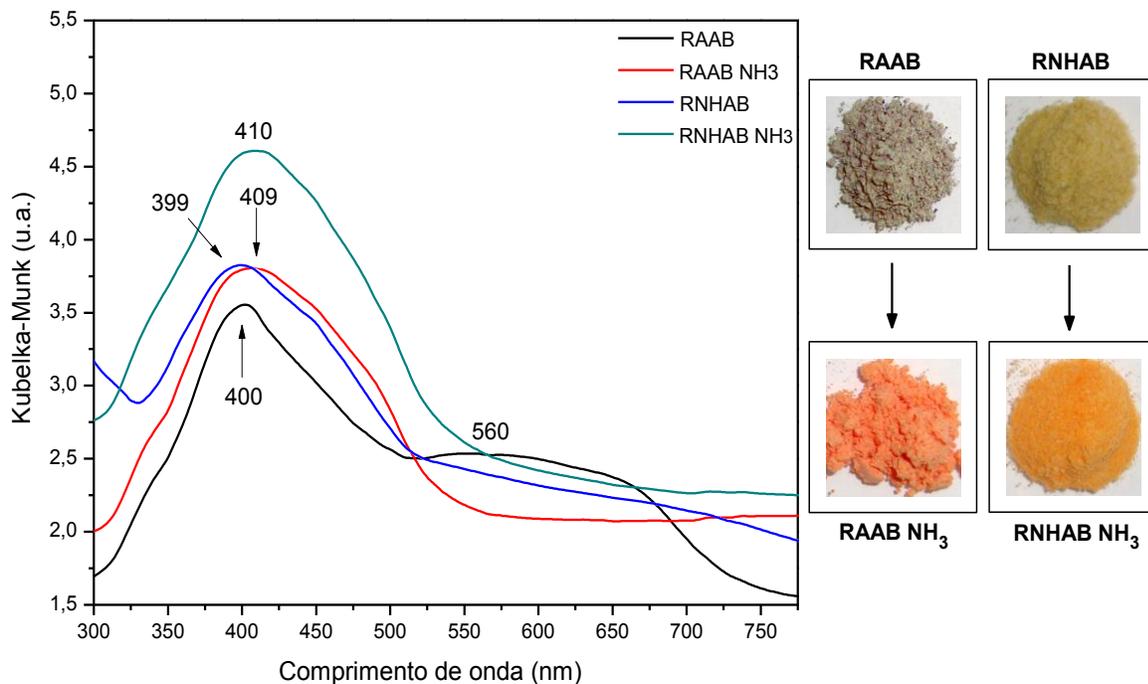


Figura 4.36: Espectros de DRS para as amostras RAAB e RNHAB e a coloração destas antes e após reação com gás amônia.

Já para as amostras contendo o indicador AC, temos um comportamento bastante distinto dos demais, tanto em termos de deslocamento dos máximos de banda como pelo fato de não ocorrerem mudanças fortemente perceptíveis seja em sua emissão quando excitado por luz ultravioleta ou no visível, como mostra a Figura 4.37.

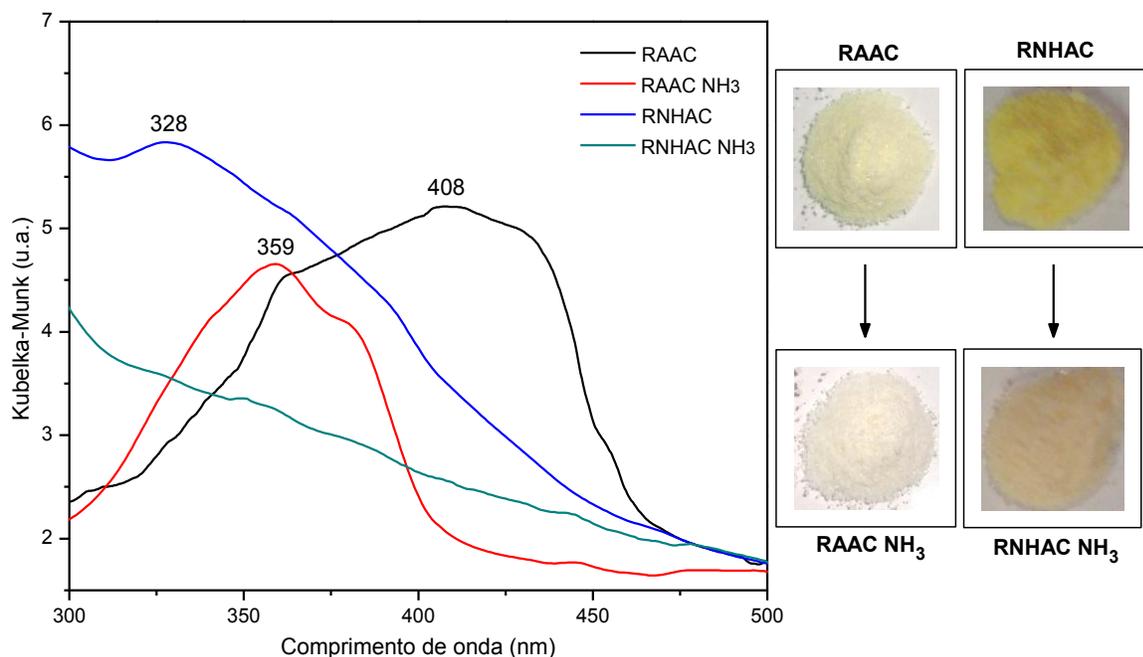


Figura 4.37. Espectros de DRS para as amostras RAAC e RNHAC e a coloração destas antes e após reação com gás amônia.

Para a amostra RAAC pode ser observado um deslocamento hipsocrômico quando esta entra em contato com amônia, comportamento já esperado uma vez que a molécula de AC, quando protonada em meio ácido, tende a sofrer deslocamentos para maiores comprimentos de onda [68]. Além disso, a transição correspondente a esta banda ($\pi-\pi^*$) difere dos demais indicadores ($n-\pi^*$), tendo um comportamento oposto em função da interação com a matriz de sílica [67], como já discutido anteriormente. Já para RNHAC, o que pode ser observado é o desaparecimento da banda em 328 nm após a reação, assim como a forte influência da presença dos resíduos de Fe^{3+} na amostra, mudando drasticamente o espectro para o indicador AC. No quesito mudança de cor, como pode ser observado no detalhe, ocorre apenas a descoloração das amostras, o que impossibilita seu uso como sensor, devido à dificuldade de visualização nítida da ocorrência da reação pela presença do gás básico.

4.5.1.1 Quantificação da mudança de cor em presença de amônia

Em se tratando de sensores colorimétricos, a visualização rápida e principalmente nítida de que a mudança de cor está ocorrendo são fatores de extrema importância. Logo, uma investigação das mudanças de coloração das amostras e sua intensidade à presença do analito ao qual devem responder, torna-se essencial para o entendimento de seu desempenho e, assim sendo, buscou-se, então, a avaliação desses parâmetros.

As mudanças de coloração foram medidas empregando métodos de colorimetria, que se trata da quantificação da cor utilizando para tal, modelos de aparência de cor que as descrevem segundo estímulos de luminosidade, saturação de cor e matiz. Existem diversos modelos descritos na literatura [83, 84] e o escolhido para este trabalho denomina-se CIELAB (CIE 1976 (L* a* b*)), onde CIE refere-se à Comissão Internacional de Iluminação), onde as coordenadas L*, a* e b* são descritas por um sistema de eixos tridimensional XYZ, onde X, Y e Z são os valores triestimulares da cor⁴, que são normalizados com referência ao branco. Nesse modelo, L* representa a luminosidade, a* representa a aproximação vermelho-verde e b* a aproximação amarelo-azul, de forma que essas coordenadas são utilizadas para a construção de um espaço de cor cartesiano. Como iluminante foi utilizado um simulador para a fonte chamada D65, que representa uma luz média do dia, com uma temperatura de cor correlacionada de 6504 K. As diferenças de cor (ΔE^*_{ab}) foram medidas pela distância euclidiana entre as coordenadas de acordo com a equação 4.4 [84]:

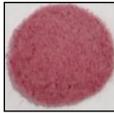
$$\Delta E^*_{ab} = [\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}]^{1/2} \quad (\text{Equação 4.4})$$

De uma forma geral, quanto maior o valor encontrado para ΔE^*_{ab} , mais distantes encontram-se as coordenadas que definem as cores e mais acentuada é a diferença visualmente detectada pelo olho humano entre elas e mais facilmente pode ser detectada. Estudos relatam

⁴ Valores triestimulares da cor: quantidade das três cores primárias, em um modelo de cor aditivo, necessárias para formar uma determinada cor em questão. Qualquer método específico que associe esses valores triestimulares com cada cor é chamado de espaço de cor. Esses valores são frequentes nos espaços de cor CIE, nos quais são notados por X, Y e Z [84].

ainda a possibilidade de se obter valores de concentração e atividade de espécies química baseadas nessas diferenças de cor e também de luminosidade [85]. Seguindo esse modelo e utilizando as condições descritas, a Tabela 4.8 apresenta as coordenadas de cor para os sensores sintetizados por RA e RNH.

Tabela 4.8: Coordenadas e delta de cor para os sensores antes e após reação com gás NH_3 no espaço de cor CIELAB utilizando o iluminante D65.

<i>Sensor</i>	<i>Coordenadas de cor</i>		<i>Coordenadas de cor após reação com NH_3</i>		<i>AE*_{ab}</i>
RAVA		L* = 87,83 a* = -4,93 b* = 25,87		L* = 60,83 a* = 16,98 b* = 3,16	41,19
RAAB		L* = 57,84 a* = 2,30 b* = 3,47		L* = 59,69 a* = 27,78 b* = 14,72	37,23
RAAC		L* = 82,07 a* = -3,24 b* = 16,57		L* = 83,19 a* = -0,13 b* = 8,39	8,39
RNHVA		L* = 50,21 a* = 9,88 b* = 3,31		L* = 47,42 a* = 22,16 b* = 2,32	12,63
RNHAB		L* = 59,32 a* = 0,01 b* = 31,31		L* = 60,95 a* = 25,20 b* = 44,55	28,81
RNHAC		L* = 74,38 a* = -3,33 b* = -9,81		L* = 79,56 a* = 1,48 b* = 14,24	9,81

De acordo com a Tabela 4.8, pode-se observar claramente que a RA para os indicadores VA e AB levam às maiores diferenças de cor entre o sensor antes e depois de reagir com o analito, o que colabora com a visualização mais eficiente e, portanto, facilitando a identificação da presença desse analito pelo detector colorimétrico, nesse caso, o olho humano. Analisando a amostra RAAC pode-se perceber que ocorre uma mudança acentuada tanto na luminosidade, quanto nas aproximações vermelho-verde e amarelo-azul. Já para RAAB, pode-se notar uma variação significativa apenas nas coordenadas relativas às cores. Uma vez que os valores de ΔE^*_{ab} para as duas amostras são relativamente próximos, esse comportamento condiz com o fato de que a mudança de cor de RAAB é mais distante espacialmente em termos de saturação de cor do que RAVA, indicando que visualmente a mudança de cor deste pode ser mais nítida à detecção humana.

Outro comportamento considerável e condizente com o que é observado nas imagens dos sistemas é o pequeno ΔE^*_{ab} para as amostras sintetizadas utilizando a AC como indicador, ressaltando o comportamento já comentado anteriormente: a dificuldade de observação da mudança de cor do sensor. Tanto no visível, quanto no ultravioleta, podemos perceber apenas a diminuição da intensidade da coloração inicial. Para as demais amostras sintetizadas por RNH, pode-se constatar que a RNHVA apresenta também uma mudança sutil de coloração com um ΔE^*_{ab} baixo, dependendo principalmente da aproximação vermelho-verde. Já para RNHAB, tem-se o valor mais considerável entre as RNH com uma variação das coordenadas similar a RAAB.

4.5.1.2. Tempo de resposta ao gás amônia

O tempo de resposta é uma variável muito importante em se tratando de sensores para gases, uma vez que, na maioria das vezes, ele deve detectar gases tóxicos e assim sendo, de uma forma geral, o ideal é que o sensor consiga identificar a presença do gás o mais rápido possível. Os tempos de resposta para os sensores preparados são apresentados na Figura 4.38, com a barra de incerteza correspondente, ambos obtidos com a medida de cada amostra em quadruplicata.

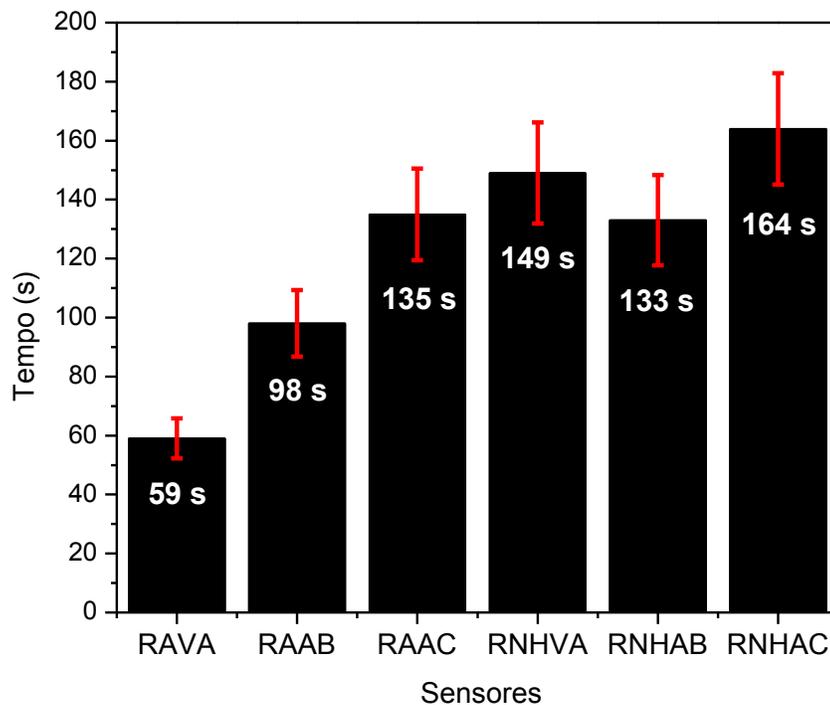


Figura 4.38: Tempo de resposta ao gás NH_3 dos sensores preparados pelas rotas RA e RNH. Desvio padrão de $\pm 11.5\%$.

Observando a Figura 4.38 é possível ressaltar uma grande variação do tempo de resposta dos sensores, variando de 59 a 164 segundos. Pode-se facilmente notar também que esse tempo mostrou-se dependente da rota utilizada para a síntese, uma vez que todos os sensores obtidos por RA mostraram menores tempos em comparação ao sensor sintetizado por RNH com o mesmo indicador. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato da estrutura do material sintetizado por RA ser mais porosa e menos densa, como verificado nas imagens de TEM, facilitando a difusão do gás na rede de sílica. Ao contrário, o material resultante de RNH que se mostrou mais denso e menos poroso, pode dificultar o acesso do analito. O menor tempo de resposta foi obtido para o indicador RAVA, seguido do indicador RAAB, que também são os sensores com o maior ΔE^*_{ab} de mudança de cor. Na RNH, ocorre uma inversão no comportamento do tempo. Contudo, considerando o desvio padrão, pode-se inferir que isso ocorre devido à mudança de cor do sensor RNHAB ser de mais fácil detecção pelo olho humano (maior ΔE^*_{ab}) do que a de RNHVA. Para os sensores à base do indicador AC foram obtidos os

valores mais longos de tempo, o que pode ser atribuído à difícil detecção de mudança de tonalidade (perda de cor).

Pode-se notar claramente através desses resultados que há uma forte relação do tempo de resposta com a diferença de coloração ocorrida em cada amostra. Comparando os resultados obtidos nas duas caracterizações é possível inferir que os melhores sensores para aplicação são RAVA e RAAB, onde foi possível aliar os tempos de resposta mais curtos às mudanças de coloração mais significativas e, portanto, mais facilmente identificáveis. Na literatura, são encontrados tempos de resposta para amônia variando de 8 segundos a 8 minutos, dependendo do sensor empregado [50, 86, 87]. Sensores de fibras ópticas mostraram os tempos mais curtos (8 – 10 s) [50] e os sensores obtidos via métodos sol-gel apresentaram tempos de resposta de 2 a 8 minutos [86].

4.5.1.3. Percepção ao olho humano

Como os sensores foram desenvolvidos para aplicações com detecção visual, torna-se muito importante a resposta do olho humano às alterações sofridas durante a reação com os analitos. Para tal, foi selecionado um dos vídeos utilizados para a coleta do tempo de resposta de cada sensor, os quais foram apresentados para 50 pessoas de diferentes gêneros, idades e cor de olho. Os dados obtidos para cada sensor encontram-se na Tabela 4.9 abaixo em função das características de cada pessoa entrevistada.

Tabela 4.9: Dados de tempo de resposta coletados para os sensores obtidos pelas rotas RA e RNH.

<i>Gênero</i>	<i>Idade</i>	<i>Olho</i>	<i>Tempo RAAB</i>	<i>Tempo RAAC</i>	<i>Tempo RAVA</i>	<i>Tempo RNHAB</i>	<i>Tempo RNHAC</i>	<i>Tempo RNHVA</i>
	(anos)		(segundos)					
Masculino	33	Claro	80	140	47	140	170	90
Feminino	25	Claro	83	144	52	108	164	133
Feminino	57	Claro	74	121	44	110	109	122
Masculino	20	Escuro	88	122	45	154	133	126
Masculino	22	Escuro	86	124	49	125	114	49
Masculino	26	Claro	62	80	41	73	102	87
Masculino	29	Escuro	62	81	38	119	143	100
Masculino	35	Escuro	85	79	40	84	98	105
Feminino	30	Claro	58	91	49	117	100	110
Feminino	40	Claro	54	39	46	41	25	70
Feminino	65	Escuro	84	90	53	119	135	102
Feminino	63	Claro	61	48	39	100	45	119
Feminino	22	Escuro	87	90	52	119	177	108
Feminino	45	Escuro	79	110	42	120	129	125
Masculino	52	Claro	81	52	44	115	127	117
Feminino	19	Escuro	86	120	33	81	118	122
Masculino	30	Escuro	69	120	46	109	112	112
Masculino	20	Escuro	55	128	55	116	115	94
Masculino	54	Claro	86	127	47	125	115	125
Masculino	22	Escuro	93	106	49	109	80	90
Feminino	22	Escuro	95	56	56	98	90	96
Masculino	20	Escuro	89	107	53	92	97	134
Feminino	22	Claro	98	131	45	146	114	115
Feminino	34	Escuro	99	91	37	133	37	99
Masculino	25	Claro	94	160	52	176	155	119
Masculino	41	Claro	98	33	50	68	33	37
Masculino	28	Escuro	100	125	55	180	171	131
Feminino	29	Escuro	83	119	40	124	106	124
Masculino	25	Escuro	87	98	55	113	58	150
Feminino	25	Escuro	92	94	45	130	73	70
Masculino	50	Claro	94	89	42	155	98	97
Feminino	17	Escuro	84	99	43	130	78	123
Feminino	18	Escuro	94	131	45	114	79	114
Feminino	24	Escuro	84	25	52	140	58	97

Tabela 4.9: continuação

Feminino	23	Escuro	95	115	54	184	123	23
Feminino	26	Escuro	95	104	53	156	134	119
Masculino	28	Escuro	80	67	44	166	48	85
Masculino	27	Claro	79	57	37	128	77	97
Feminino	46	Escuro	95	59	52	77	53	55
Masculino	39	Claro	109	57	59	70	50	67
Feminino	31	Claro	97	57	55	82	53	57
Feminino	30	Escuro	100	54	52	77	57	53
Masculino	26	Escuro	90	58	50	75	52	52
Feminino	70	Claro	110	55	57	75	52	70
Masculino	27	Claro	94	57	54	79	52	54
Feminino	22	Escuro	97	64	51	154	33	116
Masculino	21	Escuro	108	82	54	134	87	108
Feminino	55	Claro	96	72	57	121	64	57
Masculino	55	Claro	93	78	58	125	65	123
Feminino	24	Escuro	77	105	48	147	72	114

Inicialmente buscou-se relacionar todas as propriedades entre elas a fim de verificar a presença de alguma correlação entre o tempo e alguma característica do sensor. Esse teste foi realizado através das análises de correlação de Spearman, que considera forte uma correlação com coeficiente acima de 0,7. Os dados resultantes estão mostrados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Correlações de Spearman para gênero, idade, cor do olho e tempo de resposta para os sensores obtidos por RA e RNH (N = 50).

<i>Parâmetros</i>	<i>Coefficientes de correlação</i>			
	Gênero	Idade	Olho	Tempo
Sexo	1,000	,017	,114	,068
Idade	,017	1,000	-,526	-,051
Olho	,114	-,526	1,000	,044
Tempo RAAB	,068	-,051	,044	1,000
Tempo RAAC	-,072	-,388	,184	1,000
Tempo RAVA	-,021	-,012	-,043	1,000
Tempo RNHAB	-,007	-,244	,221	1,000
Tempo RNHAC	-,115	-,185	,117	1,000
Tempo RNHVA	,021	-,150	,093	1,000

Como pode ser observado na Tabela 4.10 não existem correlações fortes, tanto positivas quanto negativas, dos tempos de resposta dos sensores em relação às características referentes aos observadores. Em outras palavras, o tempo de resposta é independente de qual a idade, gênero ou cor dos olhos que possui esse observador. Em se tratando de sensores colorimétricos, esse comportamento é bastante desejável, uma vez que se necessita que a resposta ao analito não dependa de quem está observando a mudança do dispositivo.

O efeito mais forte encontrado nesse estudo foi a correlação negativa de olho com a idade, que não diz respeito à variável de interesse. Entretanto isso representa que o grupo amostrado (que foi de natureza não-probabilística) tem a tendência de olhos escuros para pessoas de menor idade, e olhos claros para pessoas de maior idade. Já para os tempos de resposta, a correlação fraca mais significativa é do sensor RAAC negativamente com a idade do observador. Apesar de sua baixa significância, esse resultado mostra uma pequena influência da idade no

sentido de que o tempo para observação do fenômeno tende a ser maior para pessoas de menor idade.

Entretanto, restou a curiosidade sobre as relações estatísticas entre os diferentes sensores e os conjuntos formados pelas características de cada grupo de observadores. Ou seja, mesmo cada característica não sendo importante isoladamente, pode uma associação destas influenciar o tempo de resposta? Para tal, a amostragem total foi dividida em oito diferentes grupos segundo as características sexo (masculino ou feminino), idade (maior ou menor de 25 anos) e cor dos olhos (claro ou escuro), resultando nos 8 grupos citados na Figura 4.39. Cabe ressaltar que a distinção entre olho claro ou escuro foi levada em consideração em função da diferença de sensibilidade à luminosidade entre estes que poderia ser um fator de variação na resposta. Para cada grupo então foi avaliado um tempo médio, atribuído a este, assim como para cada sensor em estudo. Esses tempos foram relacionados em quatro faixas distintas equidistantes no intervalo encontrado: muito lento (144 a 184 segundos), lento (103 a 143 segundos), moderado (63 a 102 segundos) e rápido (23 a 62 segundos).

A análise de correspondência entre os grupos de indivíduos, os sensores e as faixas de tempo é ilustrada na Figura 4.39, através de duas dimensões que representaram uma fidelidade de 88,7% aos dados coletados. Foram consideradas associações fortes aquelas em que os resíduos ajustados das tabulações cruzadas de tempo para os grupos e as faixas de tempo foram maiores ou iguais a 1,96 que são representadas pelas elipses contínuas (*nuvens*). Foi considerada ainda uma associação moderada, com resíduo ajustado 1,95, a qual é representada pela elipse pontilhada.

De acordo com a Figura 4.39, pode-se concluir que o sensor RAVA possui uma correspondência forte com um tempo de resposta rápido, o qual também é correspondente com o grupo de indivíduos número 7, representando mulheres, com mais de 25 anos e olhos claros. Já o sensor RAAB mostrou-se correspondente com um tempo de resposta moderado, o qual não pode ser associado a nenhum grupo de características. RNHVA apresentou correspondência com a faixa de tempo de resposta classificada como lenta que por sua vez mostrou uma relação moderada com o grupo 2 de indivíduos: homens, com menos de 25 anos e olhos escuros.

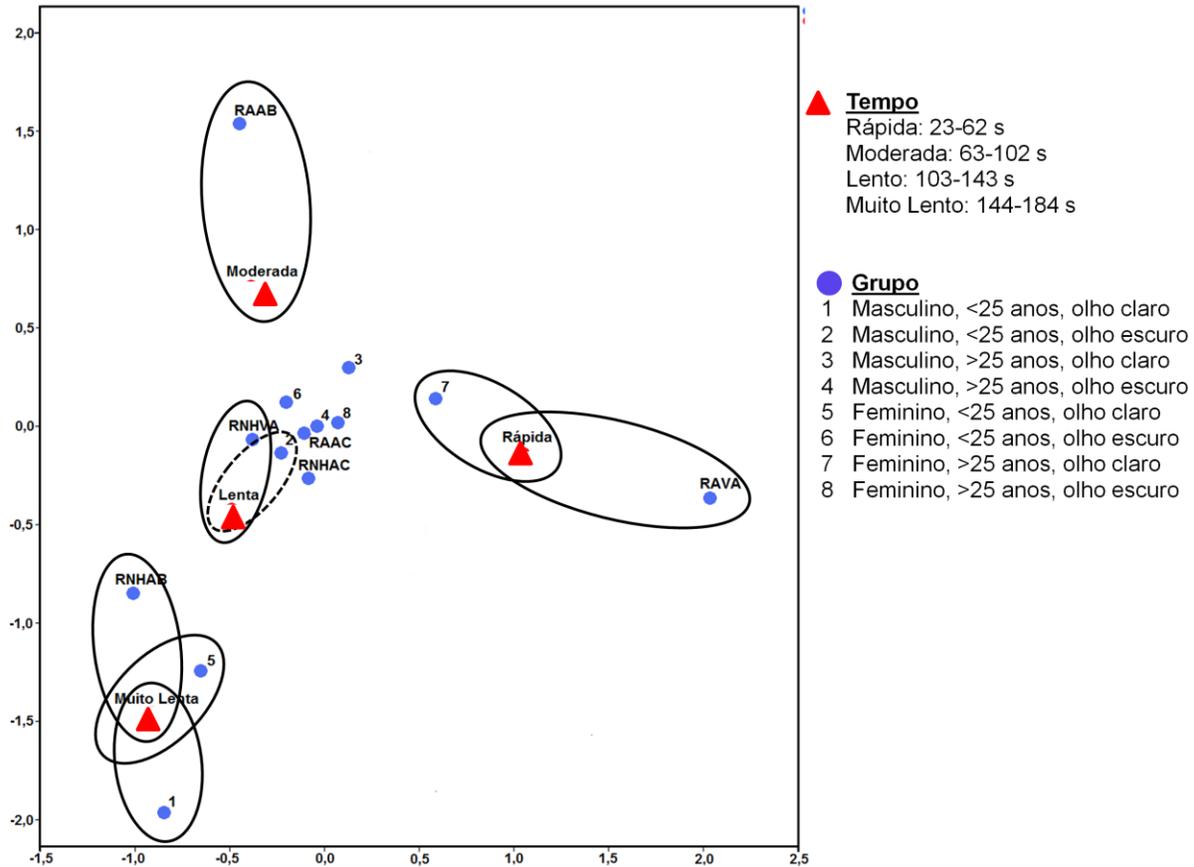


Figura 4.39: Análise de correspondência dos grupos de características e sensores em função das faixas de tempo estabelecidas (N = 50).

Cabe ainda salientar que o sensor RNHAB pode ser associado a uma resposta muito lenta, a qual desta vez correspondeu ao conjunto de dois diferentes grupos: o Grupo 1, correspondente a homens com menos de 25 anos e olhos claros; e o Grupo 5: mulheres, também com menos de 25 anos e olhos claros. Os sensores RAAC e RNHAC não puderam ser correspondidos com nenhuma faixa de tempos. Esse comportamento se deu provavelmente à grande variância apresentada por esses dados, bem como pela pequena população amostrada, impossibilitando de enquadrá-los a uma faixa específica, assim como os Grupos 3, 4, 6 e 8.

4.5.2. Resposta a soluções aquosas

Devido ao fato de que os sensores obtidos por rota ácida terem apresentado uma mudança de cor mais acentuada, acarretando uma melhor visualização das mudanças ácido-base, eles foram testados também em solução aquosa. Esses testes foram então realizados com os sensores RAVA, RAAB e RAAC através do contato destes com uma série de soluções em pH de 1 a 14. A Figura 4.40 mostra a série obtida para o sensor RAVA.

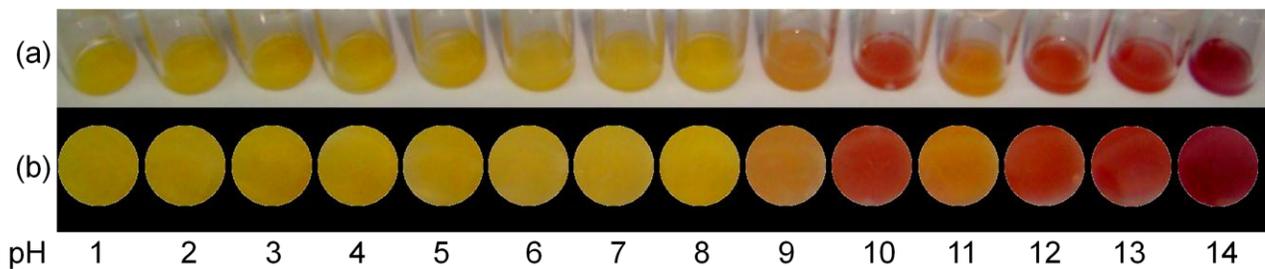


Figura 4.40: Resposta do sensor RAVA às soluções aquosas em pH de 1 a 14: (a) fotografia do ensaio e (b) detalhe da série de cores obtida.

Observando a Figura 4.40 pode-se perceber que o sensor possui sua primeira mudança na faixa de pH entre 8 e 9, onde ocorre a transição de amarelo para laranja. Pode-se notar também que o laranja transita para o vermelho aumentando de intensidade até o pH 13, com exceção do pH 11, onde ele encontra-se na cor laranja. Do pH 13 para 14 podemos observar uma nova transição do vermelho para o púrpura. Esses resultados ressaltam a diferenciação aos dados coletados na literatura para o indicador em solução: de amarelo em pH 5,5 para vermelho em pH 6,8 e de vermelho em pH 10,1 para o púrpura em 12,1, logo, o encapsulamento dos indicadores parece estar influenciando a sua faixa de viragem para pHs mais elevados. Esse comportamento pode ocorrer devido à sílica ser um material ácido que pode também afetar o equilíbrio de pH das soluções e também devido ao fato do corante não estar livre na solução e sim interagindo tanto com a matriz de sílica, quanto com os íons presentes.

Já para o sensor RAAB, como mostra a Figura 4.41, pode-se observar uma variação de cores mais ampla e também apresentando algumas cores não descritas na fonte bibliográfica tomada como base que relata a mudança de amarelo em pH 6,4 para vermelho-alaranjado em pH 8,0.

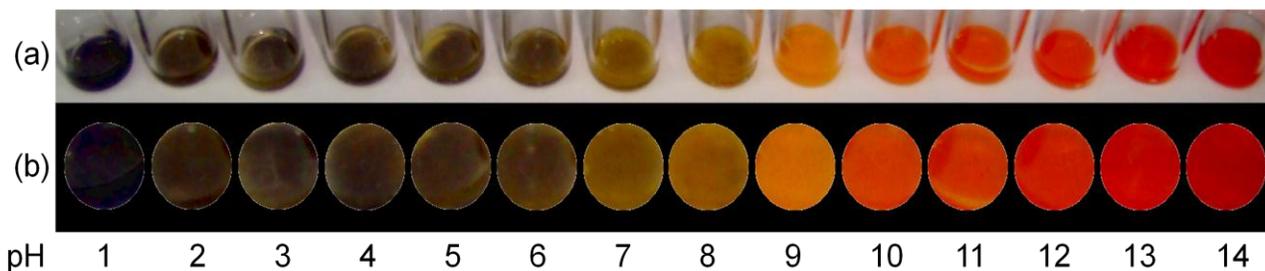


Figura 4.41: Resposta do sensor RAAB às soluções aquosas em pH de 1 a 14. (a) Fotografia do ensaio e (b) detalhe da série de cores obtida.

De acordo com a Figura 4.41, o sensor RAAB mostrou uma transição do roxo em pH 1 para marrom em pH 2, que segue mudando gradativamente sua tonalidade até o amarelo ocre em pH 7, que por sua vez possui a transição para o amarelo vivo em pH 9. Do pH 9 ao 14 temos a mudança gradual do amarelo intenso para o vermelho intenso passando pelas tonalidades alaranjadas. Nesse caso também é observado uma mudança da transição descrita na literatura para pHs mais elevados, evidenciando mais uma vez que o encapsulamento afeta o equilíbrio da molécula com o pH. Novamente, a proposta para tal comportamento é a acidez da própria sílica interferir no equilíbrio de pH e/ou a interação do indicador com a rede modificar seu comportamento.

Para o indicador RAAC, as mudanças esperadas não ocorreram, como evidenciado pela Figura 4.42, onde tem-se a mesma série em pHs de 1 a 14 iluminadas por uma lâmpada ultravioleta, evidenciando a fluorescência do composto. O que pode se notar para esse sensor é a perda de intensidade de fluorescência a pHs mais elevados, assim como observada a perda da coloração amarelada no visível, uma vez que ambos os fenômenos foram ressaltados em meio ácido.

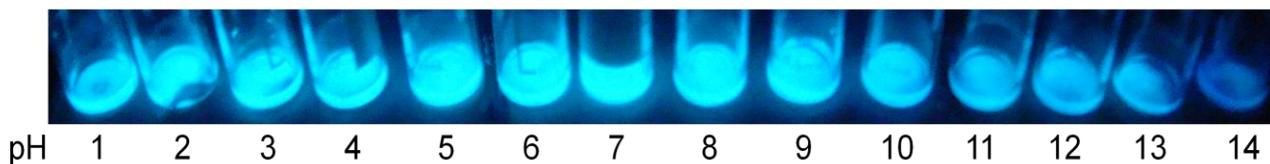


Figura 4.42: Resposta da fluorescência do sensor RAAC às soluções aquosas em pH de 1 a 14. (a) Fotografia do ensaio sob luz ultravioleta.

Para todos os sensores, no caso do emprego em solução, o tempo de resposta não é medido uma vez que a mudança de coloração ocorre imediatamente com o contato da solução objeto de medida. Assim, este deixa de ser uma variável importante de caracterização da performance e pode-se concluir que tanto o sensor à base de VA quanto o sensor à base de AB obtiveram bons resultados de desempenho. Nesse caso, é possível propor o uso em conjunto dos dois sensores, de forma a obter respostas de pH mais precisas, gerando a escala de cores mostrada na Figura 4.43.

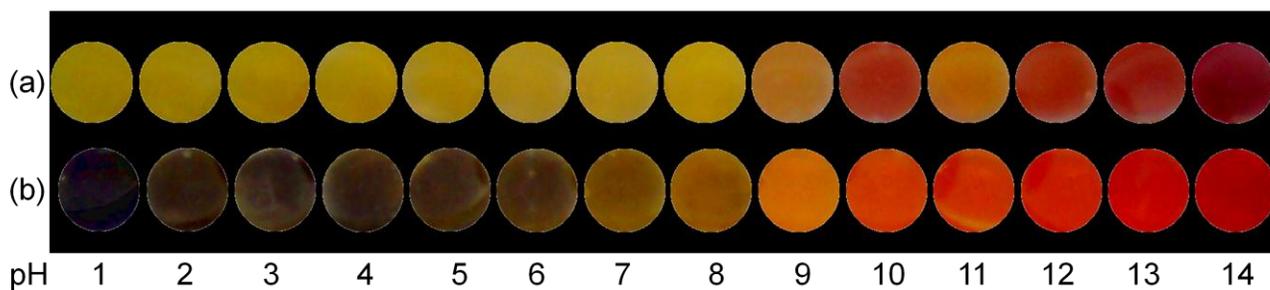


Figura 4.43: Combinação da escala de cores dos indicadores (a) RAVA e (b) RAAB para uso conjunto dos dois sensores.

Então, aliando os resultados de mudança de coloração para os dois sensores em conjunto, buscou-se aplicá-los em amostras reais, provenientes de indústrias onde o pH se torna fator essencial para a qualidade dos processos.

4.5.2.1. Ensaaios com amostras reais

Para o teste com amostras industriais foram utilizadas cinco diferentes soluções de banhos galvânicos. Durante o processo de galvanização, de uma forma geral, ocorre a diminuição da acidez ou basicidade desses banhos, que necessitam então de constante monitoramento. Na empresa em questão, o controle desse fenômeno é feito através da medição de pH duas vezes ao dia e como são utilizados diversos banhos a fim de abranger a ampla gama de tratamentos de superfície oferecidos, o uso de indicadores e medidores de pH se faz muito recorrente. Dentre as amostras testadas encontram-se:

- Cromatizante branco trivalente: utilizando após o processo de tratamento com banho de zinco, tendo como finalidade a passivação da peça, aumentando sua resistência à corrosão.

- Fosfato de zinco: é utilizado como um pré-tratamento para pintura, pela deposição de uma camada cristalina a qual aumenta a aderência para o processo seguinte.

- Cromatizante amarelo hexavalente: esse banho é utilizado como pós-tratamento a fim de formar uma camada de passivação.

- Zinco ácido: este banho consiste em uma solução de zinco, cloreto de potássio, ácido bórico, entre outros aditivos que auxiliam na deposição do zinco sobre a peça e atuam na melhoria da aparência estética e uniformidade da camada depositada.

- Desengraxante: produto à base de NaOH e outros aditivos, onde o pH de trabalho deve ser bastante elevado.

Os pHs das amostras medidos com fitas de pH comerciais, encontram-se explicitados na Tabela 4.11 para efeitos de comparação com os resultados obtidos através da combinação de cores dos dois sensores.

Tabela 4.11: pH medido para as amostras de indústria galvânica utilizadas como teste.

<i>Amostra</i>	<i>pH (fita)</i>	<i>pH (sensor)</i>
Cromatizante branco trivalente	1,0	1,0
Fosfato de zinco	2,0	2 a 6
Cromatizante amarelo hexavalente	2,0	2 a 6
Zinco ácido	4,5	8
Desengraxante	14	14

A Figura 4.44 ilustra as amostras citadas em contatos com os sensores RAAB e RAVA. Pelo conjunto mostrado e conforme a escala de cores apresentada anteriormente, pode-se identificar que amostra de cromatizante branco trivalente (Figura 4.44(a)) possui o pH 1, conforme a coloração roxa para RAAB e amarela para RAVA. Na sequência, pode-se observar o aumento do pH para as amostras de fosfato de zinco e cromatizante amarelo hexavalente (Figura 4.44(b) e 4.44(c)), que segundo a escala de cores, podem estar num intervalo entre 2 e 6. Entretanto, pode-se inferir que eles estejam mais próximos de pHs baixos, uma vez que possuem uma coloração tendendo mais para o roxo do que ao amarelo. Ressalta-se que a coloração amarelada observada no cromatizante hexavalente se deve à coloração amarela da própria solução.

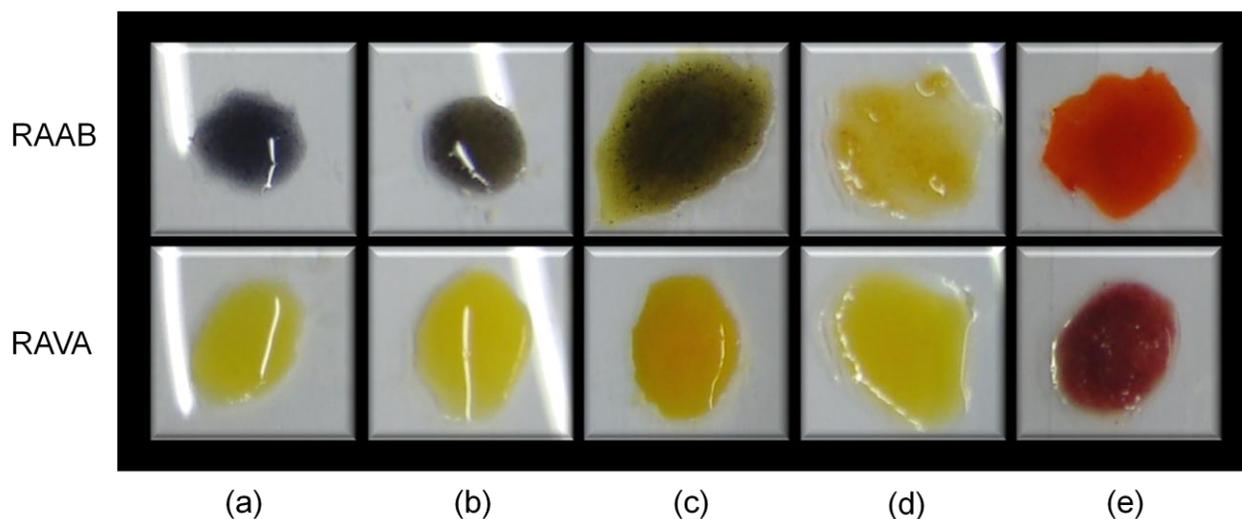


Figura 4.44: Fotografia dos sensores RAAB e RAVA na presença das amostras-teste: (a) cromatizante branco trivalente, (b) fosfato de zinco, (c) cromatizante amarelo hexavalente, (d) zinco ácido e (e) desengraxante.

Observando a Figura 4.44(e) pode-se concluir que segundo o indicador RAAB que a amostra possui pH entre 8 e 9 e no máximo 8 pelo sensor RAVA. Como o pH medido para essa amostra foi de 4,5, acredita-se que, esse banho galvânico, especificamente, possa possuir algum componente que veio a interferir no desempenho dos sensores estudados, mostrando que avaliação do comportamento destes na presença dos componentes da amostra em estudo possa ser necessário, a fim de obter-se resultados confiáveis. Finalizando, para o desengraxante avaliado, pode-se perceber pelo sensor RAAB que o pH chega aos extremos básicos e aliado à cor púrpura mostrada por RAVA, confirma seu pH 14.

4.5.3. Reutilização e tempo de vida dos sensores

Um dos parâmetros bastante explorados em aplicações reais é a reutilização e tempo de vida desse tipo de produto, a fim de diminuir os custos acarretados por essas análises. Assim sendo, buscou-se investigar se os sensores produzidos possuem comportamento reversível e quanto tempo eles podem ser estocados sem perder sua atividade.

Para os testes de reutilização, os sensores foram expostos a gás amônia e à soluções com pH=14. Após a exposição e mudança da coloração, os sensores foram aquecidos a fim de recuperá-los para uma possível reutilização. Todos os sensores foram passíveis de reutilização e se mostraram ativos ainda depois de cinco ciclos de uso. Em relação ao tempo de vida, contou-se que todos os sensores continuam ainda ativos, mesmo depois de um ano estocados.

4.6. Da correlação entre os dados

A fim de finalizar este estudo, buscou-se fazer uma correlação entre os dados obtidos através do cruzamento das diferentes análises efetuadas, utilizando ferramentas estatísticas como análises de correlações pelo método de Spearman e análise de agrupamento (*clusters*) através de dendrograma hierárquico. Foram utilizados para a composição das análises estatísticas os seguintes dados: (i) teor de indicador encapsulado, (ii) área específica, (iii) diâmetro de poro, (iv) dimensão fractal, (v) raio de giro, (vi) delta de mudança de cor, (vii) tempo de resposta e (viii) tamanho dos domínios cristalinos (Scherrer). Além disso, foram levados em consideração a rota e o indicador empregado. Ao total foram examinados doze casos, incluindo os nove sensores sintetizados e as sílicas puras sintetizadas pelas três rotas. Cabe salientar que a utilização do método de Spearman (em detrimento do método de Pearson) deveu-se à existência de dados não-paramétricos (rota e indicador) entre os parâmetros investigados.

A Tabela 4.12 mostra as correlações obtidas pelo método de Spearman, onde são consideradas correlações fortes aquelas que possuem coeficientes maiores do 0,7. Pode-se verificar que a correlação mais significativa encontrada foi entre o tempo de resposta e o delta de mudança de cor: -0,976, ou seja, uma correlação negativa. A correlação negativa significa que um parâmetro se repele ao outro, que nesse caso mostra que assim como o delta de cor aumenta, o tempo de resposta diminui. Esse resultado encontra-se de acordo com as conclusões obtidas anteriormente: quanto mais significativa a mudança, mais facilmente ela será detectada pelo olho humano, podendo acarretar em tempos de resposta mais curtos.

Outra correlação negativa bastante significativa (-0,823) foi encontrada entre a área específica e o tempo de resposta. Esse comportamento mostra que quanto maior a área, mais curto o tempo de resposta e vice-versa, confirmando novamente que a área específica do material acaba por influenciar a difusão do analito na matriz para acesso ao elemento receptor. Tendo uma grande área, essa difusão tende a ser facilitada, diminuindo o tempo de resposta. A área mostrou-se também fortemente correlacionada com a rota escolhida para síntese, de forma que estabelecendo o número 1 para representar a rota ácida e o 3 para representar a rota básica, o aumento da rota ocorre com a diminuição do número que representa a rota que é proporcional também com o aumento de acidez do ambiente de síntese.

Outra correlação que merece destaque (+0,726) ocorre positivamente entre a área específica e o teor de indicador encapsulado. Este fato significa que sistemas que resultam num maior teor de indicador encapsulado apresentam matrizes com uma maior área específica, como é o caso do RA que apresenta o maior teor encapsulado e a maior área específica entre os sistemas investigados. Além da área, o teor mostrou-se fortemente correlacionado negativamente com o tempo de resposta, inferindo que maiores teores encapsulados facilitam a identificação do fenômeno pelo observador. Entretanto, cabe ressaltar aqui que esse resultado pode ter sido influenciado pelo baixo encapsulamento obtido pela RB, da qual não foi coletado o tempo de resposta. Entretanto, para fins de análise, foi utilizado um tempo superior aos encontrados pelos demais sensores, uma vez que a mudança não é visualizada.

Encontrou-se ainda correlação forte positiva (+0,755) entre a área específica e o delta de mudança de cor. De uma forma geral, esses parâmetros parecem ser independentes. Entretanto, se considerarmos que uma área específica influencia a difusão do analito, para uma mesma concentração deste, podemos ter uma mudança de cor mais significativa se a área for maior e facilitar o acesso do analito, aumentando a concentração deste junto ao elemento receptor.

O diâmetro de poro mostrou-se positivamente correlacionado, também de forma bastante significativa, com o coeficiente correspondente à estrutura fractal do material. Esse resultado significa que quanto maior o tamanho do poro encontrado, maior será esse coeficiente que por sua vez incorre que mais esférica será a partícula. Esse resultado pode ser interpretado através do fato de que na região de tamanho analisada por SAXS (até 60 nm), poros pequenos (da ordem de

Tabela 4.12: Correlações de Spearman para os dados obtidos através das diversas técnicas de análises (N = 12).

<i>Parâmetros</i>	<i>Coefficientes de correlação</i>									
	Rota	Indicador	Teor	Área	Poros	Fractal	Raio de giro	Delta de cor	Tempo	Scherrer
Rota	1,000	0,000	-0,521	-0,814	0,296	-0,063	0,333	-0,615	0,679	-0,505
Indicador	0,000	1,000	0,381	0,368	0,097	0,046	0,170	0,415	-0,438	-0,130
Teor	-0,521	0,381	1,000	0,726	-0,258	-0,223	0,008	0,762	-0,770	0,022
Área	-0,814	0,368	0,726	1,000	-0,407	0,007	-0,355	0,755	-0,823	0,349
Poros	0,296	0,097	-0,258	-0,407	1,000	0,746	0,433	-0,374	0,325	-0,357
Fractal	-0,063	0,046	-0,223	0,007	0,746	1,000	0,183	-0,271	0,200	-0,218
Raio de giro	0,333	0,170	0,008	-0,355	0,433	0,183	1,000	0,008	0,092	-0,142
Delta de cor	-0,615	0,415	0,762	0,755	-0,374	-0,271	0,008	1,000	-0,976	0,163
Tempo	0,679	-0,438	-0,770	-0,823	0,325	0,200	0,092	-0,976	1,000	-0,212
Scherrer	-0,505	-0,130	0,022	0,349	-0,357	-0,218	-0,142	0,0163	-0,212	1,000

Correlações fortes
 Correlações fracas

20 nm) representam uma rugosidade maior na superfície e poros grandes (da ordem de 50 nm) representam uma superfície mais lisa.

As correlações moderadas, como coeficientes entre 0,6 e 0,7 apontaram também o tempo e o delta de mudança de cor correlacionados com a rota empregada para a síntese. Esse comportamento sugere maiores deltas de mudança de cor e tempos de resposta mais curtos quando da utilização da RA para a síntese. Já o raio de giro e o tamanho dos domínios cristalinos não se mostraram correlacionados com resultados dos outros parâmetros considerados, assim como o indicador propriamente dito pareceu não influenciar as propriedades avaliadas.

Por fim, procurou-se fazer um agrupamento dos casos estudados: dos nove sensores obtidos e as sílicas puras sintetizadas pelas mesmas rotas. Essa análise foi realizada pelo método de agrupamentos (*cluster*) hierárquicos, onde casos são agrupados segundo semelhança dos parâmetros considerados. A Figura 4.45 traz o dendrograma encontrado para o presente estudo, entre os casos, que é representado por um cluster combinado com distâncias reescaladas.

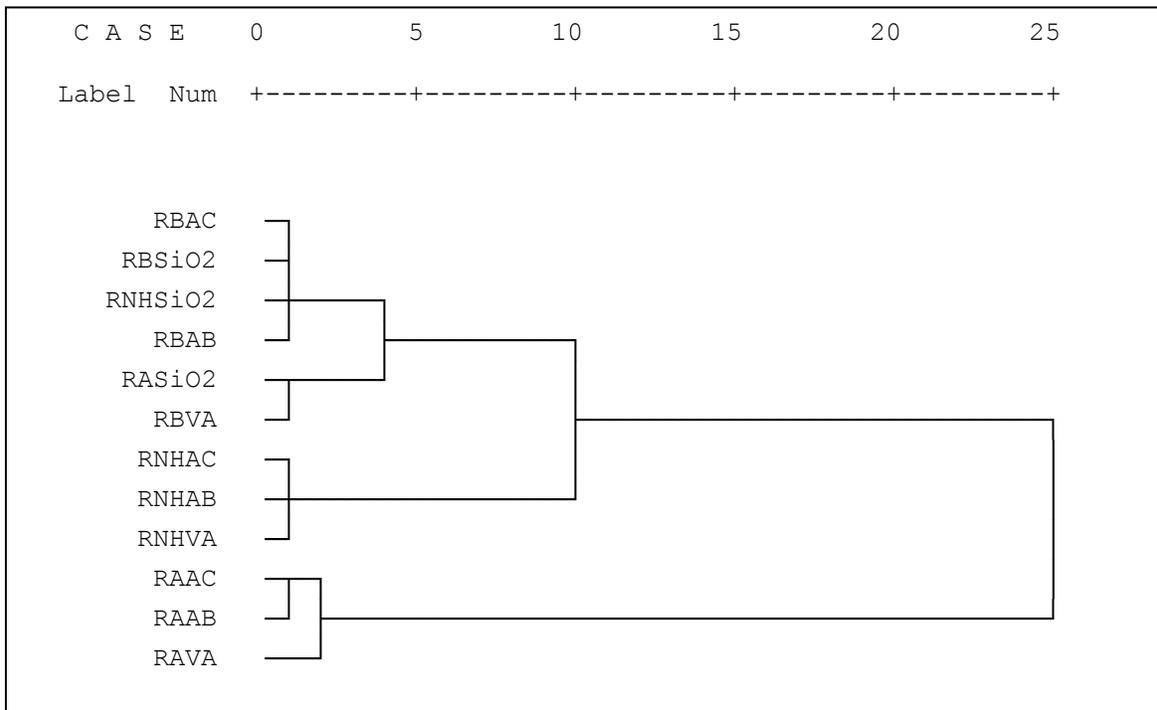


Figura 4.45: Dendrograma resultante para análise de cluster entre os casos.

Através da análise de clusters pode-se notar a formação de dois grupos distintos com grande afastamento: um envolvendo os sensores preparados através de RA e outro englobando todos os outros sensores e também as sílicas puras. Esses resultados mostram a grande diferenciação obtida para esse material obtido por RA, o qual apresenta teores encapsulados e áreas específicas mais elevadas, menores tempos de resposta e maiores deltas de mudança de cor. Dentro desse grupo há ainda uma distinção de RAVA em relação à RAAC e RAAB.

No grupo composto pelos demais casos, pode-se notar uma nova divisão onde são distinguidos os sensores preparados por RNH dos demais sensores e das sílicas puras. O parâmetro determinante neste caso parece ser mesmo a presença ou ausência (considerando também as baixíssimas concentrações) do indicador na matriz. Por sua vez, dentro do grupo da ausência ou baixíssima concentração dos indicadores tem-se um último agrupamento que parece ocorrer em função dos valores de área específica encontrados para as amostras.

5. Conclusões

Através das análises de espectroscopia molecular no ultravioleta-visível foi possível verificar que a escolha da rota empregada para a síntese dos sensores pode influenciar o teor de indicador fixado, sendo que, de forma geral, a rota ácida acarretou valores maiores. Para os diferentes indicadores, observou-se que o mais volumoso incorreu em menores teores e o menos volumoso nos maiores teores. Além disso, foi possível verificar deslocamentos nos máximos das bandas referentes aos indicadores quando do encapsulamento, indicando a interação com a matriz de sílica. Já pelos espectros vibracionais no infravermelho, não foi possível comprovar a presença dos indicadores, entretanto pôde-se verificar as variações na formação da estrutura de rede por eles causada, onde a rota não-hidrolítica foi a mais influenciada.

A comprovação da possibilidade de uso dos materiais sintetizados como sensores de pH se deu através das análises de voltametria cíclica e de pulso diferencial. Eles se mostraram eletroativos mesmo após encapsulamento e capazes de alterar o comportamento com a variação do pH e através da variação dos processos foi também possível inferir a interação das moléculas com a rede de sílica.

As propriedades texturais e morfológicas das sílicas híbridas mostraram-se dependentes principalmente da rota utilizada para síntese. Entretanto, verificou-se também a influência da presença ou ausência do indicador no meio para algumas propriedades. As rotas ácida e básica apresentaram os maiores e menores valores de área específica respectivamente, enquanto a rota não-hidrolítica se mostrou a mais influenciável pela presença dos indicadores, mostrando um grande aumento de área. Os resultados de SAXS mostraram a rota básica com as maiores alterações de raio de giro e rugosidade em função do encapsulamento que também foram comprovadas por SEM. Ainda, através da análise de TEM, foi possível verificar a grande diferença entre os materiais formados pelas diferentes rotas. A rota ácida mostrou uma grande porosidade e contornos arredondados disformes, a rota não-hidrolítica mostrou menor porosidade, contornos mais acentuados e estrutura do tipo placas empilhadas e a rota básica partículas aproximadamente esféricas, sem poros aparentes àquele tamanho e uma estrutura bastante densa.

A aplicação dos materiais obtidos como sensores de gás amônia e pH se mostrou bastante satisfatória. O tempo de resposta para o gás amônia foi dependente da rota empregada e também do delta de cor em cada transição, sendo que a rota ácida e os maiores deltas de cor apresentaram os tempos de resposta mais curtos. Nos testes como sensores de pH, a utilização em conjunto dos sensores contendo os indicadores vermelho de alizarina e amarelo brilhante possibilitou estimar o pH de amostras reais. Os sensores apresentaram comportamento reversível mediante aquecimento brando, possibilitando sua reutilização e o tempo de vida em estoque foi superior a um ano.

Por fim, foi possível agrupar os sensores estudados segundo as propriedades e performance por eles apresentadas. O grupo formado pelos sensores obtidos pela rota ácida destacou-se enormemente dos demais, comprovando a peculiaridade de suas características. Esse conjunto apresentou os maiores teores de encapsulamento, as maiores áreas específicas, as mudanças de cor mais significativas e os tempos de resposta mais curtos. Dessa forma, através dos resultados obtidos pelas correlações entre os dados e por fim o agrupamento dos casos, foi possível concluir, também estatisticamente, que a rota ideal para ser utilizada na síntese com este fim é a rota ácida.

Em suma, foi possível provar as potencialidades e as limitações de cada rota estudada, mostrando que esta influencia tanto as propriedades do material sintetizado, assim como no desempenho desses em sua aplicação como sensores para pH e gás amônia. Foi também verificada a dependência entre vários dos parâmetros estudados, possibilitando, por fim, a escolha do sensor mais eficiente e também uma previsão de comportamento e desempenho em função das condições escolhidas durante o preparo do material.

6. Referências Bibliográficas

1. Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F., *Chemical Sensors Definitions and Classification*. Pure & Applied Chemistry, 1991. **63**(9): p. 1247-1250.
2. Eggins, B.R., *Chemical sensors and biosensors*. 2002, Chinchester: John Wiley & Sons.
3. Wolfbeis, O.S., Reisfeld, R. , Oehme, I. , *Structure and Bonding*. Vol. 85. 1996.
4. Terry, L.A., White, S. F., Tigwell, L. J., *The application of biosensors to fresh produce and the wider food industry*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005. **53**(5): p. 1309-1316.
5. Wolfbeis, O.S., *Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors*. 1991, Boca Raton: CRC Press.
6. Jeronimo, P.C.A., Araujo, A. N., Montenegro, M., *Optical sensors and biosensors based on sol-gel films*. Talanta, 2007. **72**(1): p. 13-27.
7. Gründler, P., *Chemical Sensors – An Introduction for Scientists and Engineers*. 2007, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
8. Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-gel science - The physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, San Diego: Academic Press Inc.
9. Vansant, E.F., Van der Voort, P. , Vrancken, K. , *Characterization and chemical modification of the silica surface*. Vol. 93. 1995, Amsterdam: Elsevier.
10. Brinker, C.J., *Hydrolysis and Condensation Silicates - Effects on Structure*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **100**(1-3): p. 31-50.
11. Kawaguchi, T., Ono, K., *Spherical Silica-Gels Precipitated from Acid-Catalyzed TEOS Solutions*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **121**(1-3): p. 383-388.

12. Stober, W., Fink, A., Bohn, E., *Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **26**(1): p. 62-69.
13. Schubert, U., Hüsing, N., *Synthesis of inorganic materials*. 2005, Weinheim: Wiley.
14. Vioux, A., Mutin, P.H, *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications*. Vol. Volume I: Sol-gel Processing. 2004, New York: Kluwer Academic Publishers.
15. Bourget, L., et al., *Non-hydrolytic sol-gel routes to silica*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **242**(2-3): p. 81-91.
16. Kickelbick, G., *Hybrid materials synthesis, characterization and applications. Introduction to hybrid materials*. 2007, Weinheim: Wiley.
17. Lobnik, A., Wolfbeis, O. S., *Probing the polarity of sol-gels and ormosils via the absorption of Nile Red*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2001. **20**(3): p. 303-311.
18. Badini, G.E., Grattan, K. T. V. , Tseung, A. C. C. , *Impregnation of a pH-sensitive dye into sol-gels for fibre optic chemical sensors*. The Analyst, 1995. **120**: p. 1025-1028.
19. Wolfbeis, O.S., *Fiber-optic chemical sensors and biosensors*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(12): p. 3269-3283.
20. Lee, K., Asher, S. A., *Photonic crystal chemical sensors: pH and ionic strength*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(39): p. 9534-9537.
21. Rottman, C., Turniansky, A., Avnir, D., *Sol-gel physical and covalent entrapment of three methyl red indicators: A comparative study*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998. **13**(1-3): p. 17-25.
22. Hun, X., Zhang, Z. J., *Preparation of a novel fluorescence nanosensor based on calcein-doped silica nanoparticles, and its application to the determination of calcium in blood serum*. Microchimica Acta, 2007. **159**(3-4): p. 255-261.

23. Malins, C., et al., *Sol-gel immobilised ruthenium(II) polypyridyl complexes as chemical transducers for optical pH sensing*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2000. **67**(1-2): p. 89-95.
24. Williams, A.K., Hupp, J. T., *Sol-gel-encapsulated alcohol dehydrogenase as a versatile, environmentally stabilized sensor for alcohols and aldehydes*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(18): p. 4366-4371.
25. Campbell, A., Uttamchandani, D., *Optical dissolved oxygen lifetime sensor based on sol-gel immobilisation*. Iee Proceedings-Science Measurement and Technology, 2004. **151**(4): p. 291-297.
26. Korent, S.M., Lobnik, A., Mohr, G. J., *Sol-gel-based optical sensor for the detection of aqueous amines*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007. **387**(8): p. 2863-2870.
27. Aylott, J.W., Richardson, D. J., Russel, D. A., *Optical Biosensing of Nitrate Ions Using a Sol-Gel Immobilized Nitrate Reductase*. The Analyst, 1997. **122**: p. 77-80.
28. Verghese, M.M., et al., *Electrochemical growth of polyaniline in porous sol-gel films*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(4): p. 822-824.
29. Wallington, S.A., et al., *Sol-gel entrapped materials for optical sensing of solvents and metal ions*. Sensors and Actuators B-Chemical, 1997. **38**(1-3): p. 48-52.
30. Makote, R., Collinson, M. M., *Organically modified silicate films for stable pH sensors*. Analytica Chimica Acta, 1999. **394**(2-3): p. 195-200.
31. Segawa, H., et al., *Sensitivity of fiber-optic carbon dioxide sensors utilizing indicator dye*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2003. **94**(3): p. 276-281.
32. Worsfold, O., et al., *Nitrogen dioxide sensing characteristics at elevated temperature of sol-gel glass thin films containing substituted porphyrin dyes*. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(2): p. 399-403.

33. Arenas, L.T., et al., *Brilliant yellow dye immobilized on silica and silica/titania based hybrid xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane: Preparation, characterization and electrochemical properties study*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. **112**(1-3): p. 273-283.
34. Butler, T.M., MacCraith, B. D., McDonagh, C., *Leaching in sol-gel-derived silica films for optical pH sensing*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998. **224**(3): p. 249-258.
35. Kowada, Y., Ozeki, T., Minami, T., *Preparation of silica-gel film with pH indicators by the sol-gel method*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2005. **33**(2): p. 175-185.
36. Wencel, D., MacCraith, B. D., McDonagh, C., *High performance optical ratiometric sol-gel-based pH sensor*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2009. **139**(1): p. 208-213.
37. Sabnis, R.W., *Handbook of Acid-Base Indicators*. 2008: CRC Press Taylor & Francis Group.
38. Jurmanovic, S., et al., *Organically modified silicate thin films doped with colourimetric pH indicators methyl red and bromocresol green as pH responsive sol-gel hybrid materials*. *Thin Solid Films*, 2010. **518**(8): p. 2234-2240.
39. Zaggout, F.R., et al., *Behavior of thymol blue analytical pH-indicator entrapped into sol-gel matrix*. *Materials Letters*, 2006. **60**(29-30): p. 3463-3467.
40. Zaggout, F.R., et al., *Encapsulation of methyl orange pH-indicator into a sol-gel matrix*. *Materials Letters*, 2005. **59**(23): p. 2928-2931.
41. Wang, E.J., et al., *Optical sensing of HCl with phenol red doped sol-gels*. *Analytica Chimica Acta*, 2005. **534**(2): p. 301-306.
42. Suah, F.B.M., Ahmad, M., Taib, M. N., *Applications of artificial neural network on signal processing of optical fibre pH sensor based on bromophenol blue doped with sol-gel film*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2003. **90**(1-3): p. 182-188.

43. Ertekin, K., et al., *Photophysical and photochemical characteristics of an azlactone dye in sol-gel matrix; a new fluorescent pH indicator*. *Dyes and Pigments*, 2003. **56**(2): p. 125-133.
44. Miled, O.B., Ben Ouada, H., Livage, J., *pH sensor based on a detection sol-gel layer onto optical fiber*. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 2002. **21**(1-2): p. 183-188.
45. Lobnik, A., et al., *Optical pH sensor based on the absorption of antenna generated europium luminescence by bromothymolblue in a sol-gel membrane*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2001. **74**(1-3): p. 200-206.
46. Zaggout, F.R., Qarraman, A., Zourab, S. M., *Behavior of immobilized Alizarin Red S into sol-gel matrix as pH sensor*. *Materials Letters*, 2007. **61**(19-20): p. 4192-4195.
47. Dong, S.Y., et al., *Broad range pH sensor based on sol-gel entrapped indicators on fibre optic*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2008. **129**(1): p. 94-98.
48. Chen, H.X., et al., *Colorimetric optical pH sensor production using a dual-color system*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2010. **146**(1): p. 278-282.
49. Yagi, T., et al., *Fiber-optic ammonia sensors utilizing rectangular-cladding eccentric-core fiber*. *Optical Review*, 1997. **4**(5): p. 596-600.
50. Cao, W.Q., Duan, Y. X., *Optical fiber-based evanescent ammonia sensor*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005. **110**(2): p. 252-259.
51. Lobnik, A., et al., *pH optical sensors based on sol-gels: Chemical doping versus covalent immobilization*. *Analytica Chimica Acta*, 1998. **367**(1-3): p. 159-165.
52. Ismail, F., Malins, C., Goddard, N.J., *Alkali treatment of dye-doped sol-gel glass films for rapid optical pH sensing*. *The Analyst*, 2002. **127**: p. 253-257.
53. Villegas, M.A., Pascual, L., *Sol-gel silica coatings doped with a pH-sensitive chromophore*. *Thin Solid Films*, 1999. **351**(1-2): p. 103-108.

54. Noor, U.M., Uttamchandani, D., *Sol-gel derived thin films for hydrogen sulphide gas sensing*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998. **11**(2): p. 177-183.
55. Gillanders, R.N., et al., *A composite sol-gel/fluoropolymer matrix for dissolved oxygen optical sensing*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2004. **163**(1-2): p. 193-199.
56. Persad, A., et al., *Investigation of dye-doped sol-gels for ammonia gas sensing*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2008. **129**(1): p. 359-363.
57. H.E. Bergna, W.O.R., *Colloidal Silica - Fundamentals and Applications*. 2006, Boca Raton: CRC Press.
58. Ilavsky, J., Jemian, P. R., *Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering*. Journal of Applied Crystallography, 2009. **42**: p. 347-353.
59. Kline, S.R., *Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro*. Journal of Applied Crystallography, 2006. **39**: p. 895-900.
60. Beaucage, G., *Approximations leading to a unified exponential power-law approach to small-angle scattering*. Journal of Applied Crystallography, 1995. **28**: p. 717-728.
61. Beaucage, G., *Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension*. Journal of Applied Crystallography, 1996. **29**: p. 134-146.
62. Stribeck, N., *X-Ray Scattering of Soft Matter*. 2007, New York: Springer Berlin Heidelberg.
63. Murray, S., *Estatística*. 3 ed. 1994, São Paulo: Makron Books.
64. Pere, E., et al., *Quantitative assessment of organic compounds adsorbed on silica gel by FTIR and UV-VIS spectroscopies: the contribution of diffuse reflectance spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, 2001. **25**(2): p. 163-175.
65. Fuller, M.P., Griffiths, P. R., *Diffuse Reflectance Measurements By Infrared Fourier-Transform Spectrometry*. Analytical Chemistry, 1978. **50**(13): p. 1906-1910.

66. Yeboah, S.A., Wang, S.H., Griffiths, P.R., *Effect of Pressure on Diffuse Reflectance Infrared-Spectra of Compressed Powders*. Applied Spectroscopy, 1984. **38**(2): p. 259-264.
67. Rao, C.N.R., *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*. 1975, London: Butter-worth.
68. Negron-Encarnacion, I., Arce, R., Jimenez, M., *Characterization of acridine species adsorbed on $(NH_4)_2SO_4$, SiO_2 , Al_2O_3 , and MgO by steady-state and time-resolved fluorescence and diffuse reflectance techniques*. Journal of Physical Chemistry A, 2005. **109**(5): p. 787-797.
69. Almeida, R.M., *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications*. Vol. Volume II: characterization of sol-gel materials and products. 2004, New York: Kluwer Academic Press.
70. Almeida, R.M., Guiton, T. A., Pantano, C. G., *Detection of LO Mode in V-SiO₂ by Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **119**(2): p. 238-241.
71. Fidalgo, A., et al., *Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(26): p. 6686-6694.
72. Fidalgo, A., Ilharco, L. M., *Chemical tailoring of porous silica xerogels: Local structure by vibrational spectroscopy*. Chemistry-a European Journal, 2004. **10**(2): p. 392-398.
73. Montero, I., et al., *Disorder-Induced Vibration-Mode Coupling in SiO₂-Films Observed Under Normal-Incidence Infrared Radiation*. Physical Review B, 1994. **50**(7): p. 4881-4884.
74. Lana, S.L.B., Seddon, A. B., *X-ray diffraction studies of sol-gel derived ORMOSILs based on combinations of tetramethoxysilane and trimethoxysilane*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998. **13**(1-3): p. 461-466.

75. Zittel, H.E., Florence, T. M. , *Voltammetric and spectrophotometric study of the zirconium-Alizarine Red S complex*. Analytical Chemistry, 1967. **39**(3): p. 320-326.
76. Ohsaka, T., et al., *Charge-transport rates in polyelectrolyte films on electrodes: Disparate diffusion coefficients for alizarin red S with two separate electroactive centers*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988. **247**(1-2): p. 339-343.
77. Revenga, J., Rodriguez, F., Tijero, J., *Study of the Redox Behavior of Anthraquinone in Aqueous-Medium*. Journal of the Electrochemical Society, 1994. **141**(2): p. 330-333.
78. Yasukouchi, K., et al., *Anodic-Oxidation of Acridine in Acetonitrile*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1981. **121**(APR): p. 231-240.
79. Curran, M.D., Stiegman, A. E., *Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **249**(1): p. 62-68.
80. Fisch, A.G., et al., *Investigation of silica particle structure containing metallocene immobilized by a sol-gel method*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(33): p. 3973-3979.
81. Patterson, A.L., *The Scherrer formula for X-ray particle size determination*. Physical Review, 1939. **56**: p. 978-982.
82. Warren, B.E., *X-Ray Diffraction*. 1990, Mineola: Dover Publications.
83. Bombardier, V., Schmitt, E., Charpentier, P., *A fuzzy sensor for color matching vision system*. Measurement, 2009. **42**(2): p. 189-201.
84. Fairchild, M.D., *Color Appearance Models*. 2 ed. 2005, England: John Wiley & Sons.
85. Lapresta-Fernandez, A., Capitan-Vallvey, L. F., *Scanometric potassium determination with ionophore-based disposable sensors*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2008. **134**(2): p. 694-701.

86. Preininger, C., Mohr, G. J., *Fluorosensors for ammonia using rhodamines immobilized in plasticized poly(vinyl chloride) and in sol-gel: A comparative study*. *Analytica Chimica Acta*, 1997. **342**(2-3): p. 207-213.
87. Rathgeb, F., et al., *Dyeless optical detection of ammonia in the gaseous phase using a pH-responsive polymer characterization of the sorption process*. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000. **368**(2-3): p. 192-195.