UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

LARISSA SANTOS SILVA

Construção e otimização de um eletrodo de pasta de carbono modificado com
óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) para determinação
potenciométrica de íons lítio.

SÃO CARLOS

2014

Larissa Santos Silva

Construção e otimização de um eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) para determinação potenciométrica de íons lítio.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2014

Dedico esse trabalho à minha vó Jovina, ao meu pai Nilson à minha mãe Simone (in memorian) à minha madrinha Joelma e ao meu padrinho Wilson, que foram indispensáveis para a realização deste em todos os aspectos imagináveis.

Agradecimentos

Agradeço a **Deus** pela oportunidade de realização deste trabalho,

Agradeço à minha vó **Jovina**, por sempre cuidar de mim com carinho, dedicação e pulso firme.

Agradeço ao meu pai, **Nilson**, pelo carinho, atenção, exemplo de pessoa, que me ensinou a importância do trabalho e de ser uma pessoa do bem! Agradeço também por sempre acreditar em mim e apoiar todas as minhas invenções!

Agradeço aos meus padrinhos **Wilson e Joelma**, primeiro por me abrigar como filha e por toda a dedicação à minha pessoa!

Agradeço ao meu primo irmão **Junior**, pelos momentos de diversão, pelas brigas e principalmente por dividir seu espaço, o carinho e o tempo dos seus pais comigo,

Agradeço à minha tia **Alessandra**, à minha vó **Mariquinha**, ao meu vô **Manoel** e ao meu irmão **Cleber**. Vocês sempre me dedicaram tanto tempo e amor que não me deixaram sentir falta do melhor e maior amor que uma criança pode ter,

À minha família em geral, tanto epítaciana quanto paulistana, todos irmãos primos e tios, por me mostrarem que o melhor bem que um ser humano pode ter é o amor e a convivência com sua família, em especial aos meus tios “postiços” **Marli e Luis**, cuja hospedagem facilitou muito a minha vida durante o mestrado,

A todos meus amigos acadêmicos, em especial: **Mamute** (Ricardo Kushikawa), **Tone** (Marcos Roberto), **Cida** (Thaísa) e **Camilona** (Camila Proença), vocês estarão presentes pra sempre na minha memória e nas minhas melhores histórias,

Não posso deixar de agradecer ainda mais ao meu amigo, irmão **Mamute** (Ricardo Kushikawa), por todos os perrengues compartilhados, por todas as companhias no laboratório e fora dele, por todas as crises de riso, por me agüentar desde o primeiro dia de aula da graduação, você é incomparável!

Ao Prof. **Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira**, pela oportunidade, convivência científica, conhecimentos compartilhados e amizade,

Aos professores da minha graduação e pós-graduação em Química (FCT/UNESP e IQSC/USP) que fizeram parte da minha caminhada, transmitindo muito mais que conhecimento,

Aos docentes e funcionários do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT/UNESP, em especial, **Dona Margarida**, pois sempre me acolheram, ajudando-me com muito carinho.

E por fim, mas não menos importante, aos meus amigos desde sempre: **Honey, Marluce, Jaqueline, William, Renata, Claudia, Tamiris, Henrique Gama, Bárbara, Débora, Denise e Alini**, a convivência com vocês torna meus dias mais animados, engraçados e felizes!

“Não haveria criatividade sem a curiosidade que nos move e que nos põe pacientemente impacientes diante do mundo que não fizemos, acrescentando a ele algo que fazemos.” (Paulo Freire)

Resumo

Os efeitos terapêuticos dos sais de lítio são comprovados no tratamento de pacientes com depressão, certos tipos de câncer e transtornos bipolares de humor. A dosagem de lítio deve ser cuidadosamente controlada em cada paciente já que excessos na dosagem podem conduzir a danos irreversíveis no sistema nervoso e nos rins. Sendo assim é interessante produzir métodos de baixo custo, simples e rápidos que permitam o monitoramento desse íon. Portanto no presente trabalho foi estudado o desempenho potenciométrico de um eletrodo compósito de pasta de carbono modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III). O eletrodo de pasta de carbono modificado foi preparado pela mistura de 55% (m/m) de pó de grafite, 20% (m/m) de aglutinante (óleo mineral) e 25% (m/m) de óxido de manganês dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$). O desempenho eletroquímico do eletrodo foi estudado através de voltametria cíclica (etapa de ativação) e cronopotenciometria ($i=0$) (etapas de estabilização e adição de padrão). Na caracterização eletroquímica do eletrodo estudou-se a melhor concentração de íons lítio para ativação do sensor, bem como a melhor velocidade de varredura, tempo de estabilização, pH, intervalo linear de resposta, limite de detecção e possíveis íons interferentes. Encontrou-se um limite de detecção de $3,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, intervalo linear de resposta de $1,82 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pouca interferência dos íons estudados (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} e Ba^{+2}) sendo a interferência proporcional ao raio iônico dos íons interferentes e sensibilidade de $97,90 \text{ mV dec}^{-1}$. Esse valor de sensibilidade classifica o eletrodo estudado como tendo resposta supernerstiniana o que pode ser atribuído à coexistência de sítios de troca iônica e sítios redox no processo de inserção/extração dos íons lítio na matriz do óxido de manganês. A substituição parcial dos íons Mn pelos íons Co provoca uma diminuição no parâmetro de célula unitária do óxido, o que melhora a estabilidade da estrutura durante o processo de inserção/extração de íons lítio fornecendo maior sensibilidade e propiciando maior seletividade.

Abstract

The therapeutic effects of lithium salts have been proved useful, as an example given, in the treatment of patients who presents depressive behavior, bipolar disorder and certain types of cancer. The lithium dosage for each patient has to be carefully controlled because an excessive dose can produce irreversible damages to the nervous system and the kidneys. Therefore is interesting produce low cost, simple and quick methods to allow the monitoring of this ion. Hence in this work, the performance of a composite potentiometric carbon paste electrode modified with spinel type manganese oxide doped with cobalt (III) ($\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$) was studied. The modified carbon paste electrode was prepared by mixing 55% (w / w) of graphite powder, 20% (w / w) binder (mineral oil) and 25% (m / m) manganese oxide doped with Cobalt (III). The potentiometric performance of the electrode was studied by cyclic voltammetry (activation step) and potentiometry - zero current (stabilization and standard addition steps). The electrochemical characterization of the electrode consisted of the studies of the optimal concentration of lithium ions for activation of the sensor, as well as the best scan rate, stabilization time, pH, linear response range, detection limit and possible interfering ions. In pH = 10, the better one chosen for this study, it was found a detection limit of $3.98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, a linear response range from $1.82 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ to $1.62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, low interference from the studied ions (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} e Ba^{+2}), which is proportional to their ionic radius and sensitivity of 97,90 mV dec^{-1} . This high sensitivity value can be attributed to the coexistence of ion exchange sites and redox sites in the insertion / extraction of lithium ions in the manganese oxide matrix process. The best working pH was around 10, as opposed to working with similar materials found in the literature. This can be explained by the substitution of manganese for cobalt (III) in the structure of the spinel type manganese oxide. This substitution causes a decrease in the unit cell parameter of the oxide, which improves the stability of the structure during the process of insertion / extraction of lithium ions and resistance to change in alkaline solutions.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Esquema geral dos principais componentes de um sensor eletroquímico.	15
Figura 2 – Uso de eletrodos de prata e de calomelano para medir a concentração de Ag^+ em solução.	16
Figura 3 - (a) Eletrodo de íon seletivo que contém o cátion analito C^+ . (b) Vista expandida da membrana de PVC, onde, por exemplo: $\text{C}^+ = \text{K}^+$; $\text{R} = (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ e $\text{L} = \text{valinomicina}$	17
Figura 4 – Esquema representativo de uma estrutura cristalina do tipo espinélio.	21
Figura 5 - Potenciostato/Galvanostato $\mu\text{AUTOLAB}$ type III, conectado a cela eletroquímica contendo Eletrodo de Referencia (ER) e Eletrodo Indicador (EI).	29
Figura 6 – Representação da fase sólida do óxido de manganês em contato com um condutor inerte e um eletrólito contendo íons metálicos (M^+).	32
Figura 7 – Voltamograma cíclico típico obtido em uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} para o EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$) em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.	33
Figura 8 – Ilustração esquemática da difusão e ocupação dos íons lítio nos sítios tetraédricos do óxido de manganês tipo espinélio, no estado depletado.	34
Figura 9 – Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da velocidade de varredura na etapa de ativação do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$) em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.	35
Figura 10 – Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da concentração (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} mol/L) de íons lítio na etapa de ativação do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$) com velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10. Insert: Apenas concentrações de 10^{-3} e 10^{-4} mol/L	36
Figura 11 - Dependência da resposta potenciométrica do sensor para uma solução de concentração de íons lítio igual a $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função da concentração de íons lítio ($1,0 \times 10^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na etapa de ativação por voltametria cíclica do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$).	37
Figura 12 - Estudo do tempo de equilíbrio do potencial do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ vs. tempo para diferentes concentrações de íons lítio na etapa de ativação.	39

Figura 13 - Efeito do pH na resposta potenciométrica do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$).....	41
Figura 14 - Representação esquemática da resposta potenciométrica de um sensor íon seletivo, demonstrando a inserção de íons lítio na matriz do óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) via equilíbrio redox e via equilíbrio de troca iônica.....	42
Figura 15 - Resposta potenciométrica do EPCM modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) para diferentes concentrações de Li^+ . A) $4,99 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; B) $9,99 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; C) $2,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; D) $3,49 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; E) $5,96 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; F) $8,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; G) $1,32 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; H) $1,82 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; I) $3,01 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; J) $4,17 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; K) $6,41 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; L) $8,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; M) $1,26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; N) $1,62 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	44
Figura 16 - Resposta potenciométrica obtida para o EPCM dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$) em função do logaritmo da concentração de íons lítio em solução tampão Tris (pH = 10), onde IL = intervalo linear de resposta e L.D. = limite de detecção....	46
Figura 17 – Sensibilidade dos sensores potenciométricos em diversos sensores desenvolvidos para a determinação de íons lítio com eletrodos de A) $\lambda - \text{MnO}_2$ [115]; B) $\lambda - \text{MnO}_2$ [78]; C) $\lambda - \text{MnO}_2$ [129, 130]; D) $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ [88]; E) $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ [76]; F) $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$; [76] G) $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$; [76] e H) $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}$ [trabalho proposto].	48
Figura 18 – Logaritmo dos coeficientes de seletividade potenciométrica ($\log K^{pot}$) do $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$	49
Figura 19 – Logaritmo do coeficiente de seletividade potenciométrica (K^{pot}) versus raio iônico para metais alcalinos e alcalino terrosos.....	50
Figura 20 – Valores de coeficiente de seletividade potenciométrica (K^{pot}) versus raio iônico para metais do grupo I da tabela periódica em todos os trabalhos analisados.....	52
Figura 21 - Valores de coeficiente de seletividade potenciométrica (K^{pot}) versus raio iônico para metais do grupo II da tabela periódica em todos os trabalhos analisados.	53

Lista de tabelas

Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados.....	26
Tabela 2 – Lista de equipamentos utilizados.....	27
Tabela 3 – Potencial inicial (E_i), potencial de equilíbrio (E_{eq}) e tempo de equilíbrio do eletrodo de pasta de carbono modificado, para cada concentração de íons lítio utilizado no processo de ativação.	38
Tabela 4 – Sensibilidade do sensor potenciométrico para cada pH estudado.	40
Tabela 5 –Valores de concentração e tempo de equilíbrio obtidos no estudo de cronopotenciometria (corrente zero) para o eletrodo modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($Li_{1,05}Co_{0,02}Mn_{1,98}O_4$).	45
Tabela 6 – Valores de sensibilidade e limite de detecção em diversos sensores desenvolvidos para análise de íons lítio.	47
Tabela 7 – Valores de coeficientes de seletividade potenciométrica para cada cátion metálico estudado.	49
Tabela 8 - Valores de logaritmo do coeficiente de seletividade (K^{pot}) para diferentes íons em diversos sensores desenvolvidos para análise de íons lítio.....	51

Lista de abreviaturas e siglas

Å	Angstrom
Ag	Prata
Al	Alumínio
B	Boro
Ba	Bário
C	Carbono
Ca	Cálcio
cm	centímetro
Co	Cobalto
Cs	Césio
E	Potencial
e⁻	Elétron
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EI	Eletrodo Indicador
EPC	Eletrodo de Pasta de Carbono
EPCM	Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado
F	Flúor
Fe	Ferro
Ga	Gálio
H	Hidrogênio
h	Horas
K	Potássio
L	Litros
Li	Lítio
log	Logaritmo
Mg	Magnésio
min	Minutos
mL	Mililitros
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Na	Sódio
Ni	Níquel

O	Oxigênio
°C	Graus Celsius
OMMs	Óxidos Metálicos Mistos
P	Fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico
PVC	Poli-cloreto de vinila
Rb	Rubídio
S	Enxofre
s	Segundos
Ti	Titânio
Tris	2-amino-2-hidroximetilpropano-1,3-diol
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
V	Volts
Zn	Zinco

Sumário

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Sensores.....	14
1.1.1 Sensores Potenciométricos	15
1.1.2 Eletrodos compósitos	18
1.2 Óxidos Metálicos Mistos (OMMs).....	19
1.2.1 Óxido de Manganês.....	20
1.2.2 Óxido de manganês tipo espinélio	20
1.2.3 Dopagem no Óxido de Manganês tipo Espinélio	22
1.3 Lítio	23
1.3.1 Utilização do Lítio como fármaco	23
1.3.2 Determinação de íons lítio.....	23
2 OBJETIVO	25
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Materiais e Reagentes	26
3.2. Síntese do óxido de manganês tipo espinélio dopado com Cobalto (III).....	27
3.3. Construção do eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM).....	27
3.4. Avaliação do desempenho potenciométrico do sensor.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1 Resposta potenciométrica do sensor em relação à atividade de íons lítio.....	30
4.2 Ativação do sensor potenciométrico.....	32
4.2.1 Influência da velocidade de varredura na ativação do sensor	34
4.2.2 Influência da concentração de íons lítio na ativação do sensor.....	35
4.3 Estudo do tempo de equilíbrio do eletrodo.....	38
4.4 Influência do pH na sensibilidade do sensor	40
4.5 Avaliação do desempenho potenciométrico do sensor.....	43

4.6 Estudo da seletividade potenciométrica (K^{pot})	48
5 CONCLUSÃO	54
6 TRABALHOS FUTUROS	55
Referências	56

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sensores

O sensor é um dispositivo que transforma a informação química em sinal analiticamente útil. De modo geral um sensor possui dois elementos básicos, o primeiro é a fase sensora ou de reconhecimento, em que ocorre a interação com o analito. O segundo é o transdutor que tem a propriedade de converter a grandeza físico-química em um sinal mensurável. Dependendo da natureza física do sinal, os sensores podem ser classificados em eletromagnéticos, elétricos, térmicos, etc. No caso em que o sinal é elétrico, o sensor ora denominado de “sensor eletroquímico” pode ser amperométrico, potenciométrico ou condutimétrico [1].

Os sensores estão nas novas tendências atuais no desenvolvimento das operações em química analítica. Desta forma, os resultados obtidos podem ser analisados e correlacionados com outros parâmetros no ambiente em que estão inseridos. Estes dispositivos possuem características peculiares que os distinguem de métodos instrumentais de grande porte, os quais, por sua vez são cada vez mais precisos, sensíveis e seletivos, mas não permitem a obtenção de informações *in situ* e em tempo real. Dados nestas condições experimentais são facilmente obtidos com sensores e, mesmo que as medidas não tenham precisão e exatidão comparáveis às dos métodos instrumentais, em muitas ocasiões tem-se elementos suficientes para tomadas de decisão tais como:

- Termos de qualidade do produto final na indústria;
- Termos da emissão de gases tóxicos no meio ambiente;
- Termos da necessidade ou não de cirurgias em medicina.

A Figura 1 apresenta um esquema geral dos principais componentes de um sensor eletroquímico. A obtenção de informação analítica depende essencialmente da capacidade da membrana, usualmente posicionada na extremidade do dispositivo, em reconhecer a espécie de interesse de maneira seletiva. Por sua vez, o sinal transmitido deve ser maximizado em relação às informações sobre o analito, ou seja, deseja-se minimizar o efeito de contribuições estranhas como, por exemplo, interferentes, ruídos eletrônicos ou erros experimentais. Neste sentido, a efetiva capacidade do dispositivo em discriminar o analito constitui-se em aspecto de grande importância na fabricação de sensores de uso geral e em grande escala, devendo-se

ressaltar, entretanto, que aspectos referentes à sensibilidade, estabilidade e robustez também devem ser considerados [2,3].

Figura 1 – Esquema geral dos principais componentes de um sensor eletroquímico.

Fonte: LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, p. 1318-1325, 2006.

Os sensores potenciométricos podem ser classificados quanto ao tamanho, aplicação ou mecanismo de transdução de resposta. Encontra-se cerca de 462 mil artigos científicos publicados contendo a palavra-chave “sensors”, desde 1975, verificando-se a existência de milhares de trabalhos em que são abordados tópicos sobre novos materiais, [4-6] aplicações em amostras ambientais, [7-9] biológicas [10-13], e de interesse clínico [14-16].

1.1.1 Sensores Potenciométricos

Os sensores potenciométricos têm encontrado um vasto campo de aplicabilidade prática desde o início da década de 1930, devido a sua simplicidade e custo [17]. Basicamente existem dois tipos básicos de dispositivos potenciométricos: os eletrodos metálicos e os eletrodos íon seletivos.

Os eletrodos metálicos desenvolvem um potencial elétrico em resposta a uma reação redox que se passa na superfície do metal, já nos eletrodos íon seletivos o potencial elétrico é gerado devido à ligação seletiva de um determinado íon com uma membrana.

O eletrodo indicador metálico mais comum é o de platina, um metal relativamente inerte, que não participa da maioria das reações químicas. Sua função é simplesmente permitir a passagem de elétrons para uma espécie em solução ou, então, a passagem de elétrons

provenientes da espécie em solução. A Figura 2 mostra como um eletrodo de prata pode ser usado em conjunto com um eletrodo de referência, para medir-se a concentração de íons Ag^+ .

Figura 2 – Uso de eletrodos de prata e de calomelano para medir a concentração de Ag^+ em solução.

Fonte: HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 900 p.

A equação de Nernst para a célula eletroquímica pode ser dada como sendo:

$$\Delta E = E_{ind} - E_{ref} \quad (1)$$

onde ΔE é a diferença de potencial da célula eletroquímica, E_{ind} é o potencial do eletrodo indicador $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ e E_{ref} é o potencial do eletrodo de referência. Isto é, a diferença de potencial da célula eletroquímica fornece uma medida direta da concentração de íons Ag^+ em solução [18].

Eletrodos íon seletivos são aqueles que respondem seletivamente a um determinado tipo de íon, e fornecem um meio rápido e conveniente para estimar a concentração de um grande número de ânions e cátions [19]. A principal característica de um eletrodo íon-seletivo ideal é a presença de uma fina membrana que se liga apenas ao íon de interesse. A Figura 3 representa um eletrodo denominado “de base líquida”, porque sua membrana de íon seletiva é uma membrana feita de um polímero orgânico hidrofóbico impregnado com uma solução orgânica viscosa, contendo um trocador de íons e às vezes um ligante capaz de se ligar seletivamente à espécie de interesse. A parte interna do eletrodo encontra-se cheia com uma

solução que pode conter outros íons e a espécie de interesse. A parte externa do eletrodo é mergulhada numa solução que contem o analito e outros íons.

Figura 3 - (a) Eletrodo de íon seletivo que contém o cátion analito C^+ . (b) Vista expandida da membrana de PVC, onde, por exemplo: $C^+ = K^+$; $R = (C_6H_5)_4B^-$ e $L =$ valinomicina.

Fonte: HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 900 p.

A diferença de potencial elétrico entre os dois lados da membrana seletiva é medida por meio de dois eletrodos de referência. Se a concentração do analito se altera, o potencial entre os dois eletrodos muda. Por meio de uma curva de calibração a diferença de potencial pode ser convertida no valor da concentração da espécie de interesse.

Várias aplicações para o uso de eletrodos íons seletivo são propostas desde 1975. Dentre os 14 mil artigos publicados sobre sensores eletroquímicos, cerca de 900 são à base de

eletrodos de íons seletivos, destacando-se aplicações envolvendo analitos de interesse ambiental [20-22], clínico [23-26] e desenvolvimento de novos materiais [27,28].

1.1.2 Eletrodos compósitos

Os eletrodos compósitos são definidos segundo Tallman e Peterson et al. [29] como um material preparado pela mistura de, pelo menos, uma fase isolante com uma ou mais fases condutoras, resultando num novo material com propriedades que diferem das iniciais. Eles também classificaram os eletrodos compósitos tendo como fase condutora o grafite, em eletrodos de grafite sólido (quando a fase isolante é um polímero) ou eletrodos de pasta de carbono (quando óleos ou parafinas são utilizados como fase isolante) [30].

A principal vantagem dos eletrodos compósitos é no que concerne à modificação juntamente com a renovação da superfície. Como todo o corpo do eletrodo é modificado e não apenas a extremidade, em caso de necessidade de renovação, a modificação fica inalterada uma vez que o composto não se desprende como ocorre em eletrodos onde apenas a superfície é modificada.

Estes compósitos podem ser classificados em dispersos ou consolidados de acordo com a maneira como a fase condutora (grafite) esta dispersa na fase aglutinante (polímeros ou óleos). Classifica-se um eletrodo compósito como sendo disperso quando o material condutor e a fase aglutinante estão distribuídos de maneira aleatória. Classifica-se o eletrodo compósito como consolidado quando a fase condutora esta presente em áreas definidas e delimitadas do material.

A preparação deste tipo de eletrodo fornece vantagens relacionadas com a facilidade de construção e diversidade de formas, resistência mecânica, robustez, baixo custo, simplicidade de renovação de superfície, melhorias no sinal de ruído, boa reprodutibilidade e repetibilidade [31-46].

É muito importante encontrar uma proporção de condutor/aglutinante apropriada, no desenvolvimento desses materiais. Trijueque et al. [47] chegou a esta relação, teoricamente, utilizando a teoria da percolação de um compósito de grafite/epóxi com tamanho de partículas condutoras menores que 50 μm . De acordo com a teoria, a corrente aumenta para uma mínima quantidade de condutor e, em seguida, tende a um valor constante. A resistência do compósito segue um comportamento inverso, e quando o material torna-se condutor, Navarro-Laboulais et al. [48] consideram que as partículas de grafite agem como uma matriz de ultramicroeletrodos em particular, se as partículas condutoras estão suficientemente perto uma

das outras. Em seguida, o campo de difusão sobrepõe-se suficientemente para uma boa condução dentro do compósito, de tal forma que o comportamento é semelhante ao de um único eletrodo sólido, com a mesma área geométrica.

Tem-se uma diversidade de tipos de eletrodos compósitos em que a fase condutora é o grafite, onde se variam os materiais utilizados como aglutinante ou ainda os procedimentos envolvidos na preparação, por exemplo, eletrodos de grafite juntamente com um polímero termoplástico; derivados da compressão do polímero em pó juntamente com o grafite; materiais provenientes da polimerização *in situ* de monômero com grafite ou ainda dissolução do polímero com o grafite num solvente volátil agitando-se até a evaporação do solvente [46-55].

1.2 Óxidos Metálicos Mistos (OMMs)

Os óxidos metálicos representam uma das categorias mais importantes de catalisadores sólidos e são utilizados tanto como fase eletroativa quanto como suportes [56]. Óxidos metálicos têm sido vastamente empregados na área de eletroquímica devido às suas propriedades envolvendo equilíbrios ácido-base e redox. Dentre todos os tipos de dispositivos eletroquímicos compostos de óxidos metálicos, os que contêm mais de um tipo de cátion metálico são conhecidos como óxidos metálicos mistos. Através da mistura contendo mais de um íon metálico, novos compostos mais estáveis podem ser formados, e alguns deles apresentam uma melhoria significativa de atividade catalítica do que os óxidos formados de um único metal. Isto pode ser devido a um aumento na área superficial, sítio ácido ou básico ativos, ou uma alteração nos estados de oxidação dos íons metálicos [57].

Além de suas aplicações como catalisadores, os OMMs também têm sido estudados para outros fins, como por exemplo, semicondutores, sensores, filmes finos fotocondutores e materiais de eletrodos para baterias de lítio, células combustíveis e aplicação ambiental [59-61].

No âmbito dos óxidos metálicos mistos para aplicação como sensores eletroquímicos destacam-se a utilização do eletrodo de pasta de carbono. O eletrodo é o dispositivo instrumental que está em contato direto com os elementos de reconhecimento e tem a capacidade para incorporar espécies químicas sem a sua perda em meio operacional. Os pré-requisitos básicos para um bom eletrodo são: boa condutividade elétrica, sensibilidade para os analitos de interesse, inerte e insolúvel em diversas matrizes [62]. O uso de materiais a base de grafite deu origem ao desenvolvimento do eletrodo de pasta de carbono (EPC) por Ralph

N. Adams em 1958. Desde a sua introdução como uma alternativa para o abandono do eletrodo de mercúrio, especialmente em polarografia anódica [63], este tipo de eletrodo (e sensores baseados nele) tem despertado grande interesse. Outras vantagens são o baixo custo, superfície renovável, e a fácil modificação e dopagem, que estão relacionadas com processos de fabricação inovadores [64,65].

A modificação deste material deu origem a vários tipos de inovação já que o processo de montagem consiste simplesmente na mistura do grafite com ligantes adequados para formar uma pasta. As mudanças mais relevantes são as modificações da pasta com polímeros, mediadores redox e elementos de reconhecimento para a construção de sensores eletroquímicos e biossensores [66,67], eletrodos dopados com materiais como argila [68], nanotubos de carbono [69], e nanopartículas metálicas [70-75], para melhorar o desempenho eletroquímicos dos dispositivos.

1.2.1 Óxido de Manganês

Os óxidos de manganês se arranjam em diversas estruturas porosas, cuja porosidade é uma característica intrínseca de sua estrutura cristalina. As matrizes porosas do óxido de manganês representam uma grande classe de materiais formada por estrutura octaédrica de MnO_6 . O arranjo destas estruturas é formado pelo compartilhamento dos vértices e/ou arestas dos octaedros de MnO_6 , podendo-se construir estruturas na forma de canais ou lamelas. A variação de tamanho dos canais ou distancias interlamelares que constituem suas estruturas, podem ser controlados de acordo com as condições de síntese. Características como tamanho de partícula, tipo e quantidade de defeitos na estrutura, se refletem nas diferentes propriedades destes materiais e também são dependentes da rota sintética utilizada [76].

Estes cristais porosos são materiais de grande potencial e interesse devido às suas propriedades específicas e estruturas diversas, tornando-o um adsorvente muito seletivo e catalítico o que viabiliza a utilização dos óxidos de manganês como sensores eletroquímicos [77].

1.2.2 Óxido de manganês tipo espinélio

Os espinélios são compostos de formula geral AB_2O_4 pertencentes ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, em que os íons O^{2-} estão arranjados em um empacotamento cúbico compacto e os

cátions A e B ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. A Figura 4 representa a estrutura de um óxido tipo espinélio.

Figura 4 – Esquema representativo de uma estrutura cristalina do tipo espinélio.

Fonte: TEIXEIRA, M.F.S.; CAVALHEIRO, E.T.G.; BERGAMINI, M.F.; MORAES, F.C.; BOCCHI, N. Use of a carbon paste electrode modified with spinel-type manganese oxide as a potentiometric sensor for lithium ions in flow injection analysis. *Electroanalysis*, v. 16, p. 633-639, 2004.

Para o arranjo do LiMn_2O_4 , nota-se uma estrutura de MnO_6 octaédrico e MnO_5 tetraédrico, como esquematiza a Figura 4, e o grupo espacial com $a=8,9316 \text{ \AA}$, $b=24,4350 \text{ \AA}$ e $c=2,6307 \text{ \AA}$. A estrutura contém dois tipos de túneis. O túnel de menor poro é composto por 4 MnO_6 octaédricos e 2 MnO_5 tetraédricos. O túnel de maior poro é composto por 10 MnO_6 octaédricos e dois MnO_5 tetraédricos [78].

A estrutura do espinélio é atrativa para reações de extração e inserção de íons lítio pois apresenta túnel tridimensional para a difusão do íon lítio e sua rede com vacâncias e interstícios permite a compensação de cargas através da variação do estado de oxidação de um dos átomos do retículo (íon manganês), sem alteração da estrutura da rede cristalina, chamada de reação topotática, tal reação está representada na Equação 2 [79]:

1.2.3 Dopagem no Óxido de Manganês tipo Espinélio

Recentemente, o estudo da substituição parcial do íon manganês por outros cátions e do oxigênio por outros ânions, no óxido de manganês tem revelado uma diminuição do efeito Jahn-Teller e melhorado o desempenho do óxido em comparação ao LiMn_2O_4 puro [80-82]. Para melhorar o desempenho eletroquímico do óxido de manganês tipo espinélio, alguns grupos de pesquisa tem estudado as propriedades do espinélio dopados com metais di ou trivalentes (Co, Ni, Zn, Al, Ga, Mg e Fe) [83-88], como também a dopagem com cátions e ânions simultaneamente [89, 90].

Estudos realizados por Amaral et al. [91] relatam que a dopagem catiônica oferece à estrutura maior estabilidade e sensibilidade nas análises, quando a substituição parcial é realizada por um cátion de menor raio iônico com relação ao manganês (0,46 Å), presente na estrutura do espinélio. O raio iônico do cátion dopante, interfere diretamente no parâmetro de rede unitário do óxido, diminuindo com relação ao espinélio não dopado. A mudança de estabilidade do óxido ocorre devido à mudança na valência média do manganês, a dopagem parcial proporciona uma diminuição na relação $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$, substituindo os íons Mn^{+3} da estrutura, responsáveis pela distorção Jahn-Teller [92].

Complexos d^9 hexacoordenados costumam se desviar consideravelmente da geometria octaédrica e apresentar pronunciadas distorções tetragonais. Complexos hexacoordenados d^4 de spin alto (Mn^{+3} por exemplo) e d^7 de spin baixo (Ni^{+3} por exemplo) podem mostrar uma distorção similar. Essas distorções são oriundas do efeito Jahn-Teller, o qual se refere que, quando a configuração eletrônica fundamental de um complexo não linear é orbitalmente degenerada e assimetricamente preenchida, o complexo sofrerá distorção, removendo a degenerescência e alcançando uma energia menor [19].

Assim, a dopagem catiônica torna-se um caminho interessante para minimizar o problema de queda contínua de capacidade dos eletrodos preparados a partir do espinélio LiMn_2O_4 . A substituição parcial dos íons Mn^{+3} é necessária para minimização do efeito Jahn-Teller, porém também é responsável pela diminuição da capacidade específica inicial do material, diminuindo sítios ativos para inserção de íons lítio na matriz porosa do óxido.

1.3 Lítio

1.3.1 Utilização do Lítio como fármaco

Os efeitos terapêuticos dos sais de lítio são comprovados no tratamento de pacientes com depressão [93-95], certos tipos de câncer [96-98] e transtornos bipolares de humor [99-101]. A dosagem de lítio deve ser cuidadosamente controlada em cada paciente. Excessos na dosagem podem conduzir a danos irreversíveis no sistema nervoso e nos rins, salientando a importância do monitoramento de lítio no organismo do paciente. A posologia é decidida após a conferência dos níveis de lítio no plasma, eritrócitos e urina [102]. Pelas últimas duas décadas o uso de eletrodos íon seletivos em análise clínica tem crescido, e é muito aplicado na determinação de íons lítio em amostras biológicas [103]. Instrumentos baseados em eletrodos íon seletivos são compactos, necessitam de pouco volume de solução, tempo de análise pequeno e baixo custo operacional [102].

Naturalmente a quantidade de íons lítio contida no corpo humano é da ordem de 2,32 $\mu\text{mol}/24\text{ h}$ para o homem e 2,78 $\mu\text{mol}/24\text{ h}$ para a mulher, uma quantidade irrisória que não possui nenhuma função conhecida [104]. Já o nível de tolerância de íons lítio no sangue humano está entre 3,47 mg L^{-1} (0,5 mmol L^{-1}) e 6,94 mg L^{-1} (1 mmol L^{-1}), assim é de grande interesse o desenvolvimento de um sensor para íons lítio que contribua no monitoramento desse metal em amostras biológicas, evitando reações adversas provocadas por superdosagens [105, 106].

1.3.2 Determinação de íons lítio

Na literatura são encontrados diversos métodos para análise de íons lítio, tanto em baterias de lítio [107], como em amostras biológicas [104]. A maioria dos sensores potenciométricos encontrados na literatura para a determinação de íons lítio são eletrodos seletivos de membrana líquida contendo carregadores neutros [108-113]. Dentro desse grupo de sensores, a construção de eletrodos cerâmicos tem sido proposta por Cretin et al. [114]. Eles estudaram as características físico-químicas e a aplicação do material cerâmico $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2+x}(\text{PO}_4)_3$ na preparação de eletrodos seletivos a íons lítio. O eletrodo é composto por uma membrana de sol-gel do material cerâmico, apresentaram resposta potenciométrica linear até uma concentração de $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio e um coeficiente linear de

57 mV dec⁻¹ [107]. Um dos sensores desenvolvidos por Cretin et al. [114] foi baseado em uma cerâmica condutora utilizando uma membrana sensível de Li⁺-NASICON para determinação de íons lítio em sistema de análise em fluxo, utilizando BaCl 0,1 mol L⁻¹ como solução transportadora. Este sensor apresentou vantagens tais como, uma boa frequência de amostragem (20 amostras h⁻¹), baixo limite de detecção (1,4 x 10⁻⁴ mol L⁻¹), e uma sensibilidade que apresentou uma resposta nerstiniana (57 mV dec⁻¹).

Kanoh et al. [115] construiu um eletrodo de platina recoberto com óxido de manganês tipo espinélio em 1993, obtendo uma resposta nerstiana para íons lítio e sem interferência significativa de metais alcalinos e alcalino terrosos, sendo pioneiro na utilização de óxido de manganês tipo espinélio como fase reconhecadora de sensores eletroquímicos. A resposta do sensor potenciométrico foi linear no intervalo entre 3 x 10⁻⁶ e 0,5 mol L⁻¹ com sensibilidade de 54,2 mV dec⁻¹ em uma faixa de pH entre 4,8 e 9,0. Em comparação ao trabalho de Cretin o resultado mais significativo foi a melhora do limite de detecção.

Nosso grupo de pesquisa tem estudado o comportamento eletroquímico e a aplicação de sensor à base de óxido de manganês tipo espinélio na análise de íons lítio desde 2004 [76, 88, 116, 117]. Freitas et al. [88] relatou o estudo do desempenho potenciométrico de um sensor eletroquímico constituído por um eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com alumínio (III) (Li_{0,05}Al_{0,02}Mn_{1,98}O₄). Tal sensor para análise de íons lítio apresentou intervalo linear de resposta para a concentração de 5,62 x 10⁻³ mol L⁻¹ a 1,62 x 10⁻³ mol L⁻¹ de íons lítio, sensibilidade de 100,1 mV dec⁻¹ em pH = 10 (solução tampão Tris) e limite de detecção de 2,75 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, sem interferência de outros íons de metais alcalinos e alcalino terrosos. David-Parra et al. [76] estudou os óxidos de manganês dopados com Li_{1,05}Ga_{0,02}Mn_{1,98}O_{3,98}; Li_{1,05}Ga_{0,02}Mn_{1,98}S_{0,02}O_{3,98} e Li_{1,05}Ga_{0,02}Mn_{1,98}F_{0,02}O_{3,98}. Estes óxidos mostraram-se promissores para a determinação de íons lítio, pois apresentaram uma maior sensibilidade (80,16; 87,02 e 94,39 mV dec⁻¹ respectivamente) quando comparados ao óxido de manganês tipo espinélio não dopado, o qual apresentou sensibilidade de 78,9 mV dec⁻¹ para pH 8,3. Com relação ao intervalo linear de resposta potenciométrica foi observado um resultado satisfatório para os óxidos dopados (5,96 x 10⁻⁵ a 1,62 x 10⁻³; 3,49 x 10⁻⁵ a 1,62 x 10⁻³ e 3,80 x 10⁻⁴ a 1,62 x 10⁻³ mol L⁻¹ de íons lítio respectivamente), os óxidos estudados não apresentaram diferença significativa quando comparado ao óxido não dopado. De acordo com a sensibilidade e intervalo linear de resposta, foi possível observar o efeito direto da dopagem aniônica, evidenciando uma modificação nítida no desempenho eletroquímico do óxido, efeito que interfere principalmente na sensibilidade do sensor, no trabalho mostrou-se que o desempenho está diretamente ligado à afinidade eletrônica do anion dopante [76].

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é o estudo do desempenho de um sensor potenciométrico à base de óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III), para determinação de íons lítio.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Reagentes

Para a realização deste trabalho, foram utilizados reagentes de grau analítico listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados.

Material	Fórmula Química	Procedência	Pureza
Ácido Clorídrico	HCl	Synth	99%
Cloreto de Bário	BaCl ₂	Synth	99%
Cloreto de Cálcio	CaCl ₂	Quimis	99%
Cloreto de Césio	CsCl	Sigma-Aldrich	99%
Cloreto de Lítio	LiCl	Synth	98%
Cloreto de Magnésio	MgCl ₂	Synth	99%
Cloreto de Potássio	KCl	Synth	99%
Cloreto de Rubídio	RbCl	Sigma-Aldrich	99%
Cloreto de Sódio	NaCl	Merck	99,5%
Hidróxido de Sódio	NaOH	Vetec	99%
TRIS [2-amino-2-hidroximetilpropano-1,3-diol]	C ₄ H ₁₁ NO ₃	Sigma-Aldrich	99%

Os equipamentos utilizados durante o decorrer do trabalho estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Lista de equipamentos utilizados.

Equipamento	Fabricante/Modelo
Agitador magnético com controle digital de rotação	Corning/PC-410D
Balança analítica de alta precisão	Toledo/ Adventurer™ AR2140
Desionizador de água	Gehaka/DG2000
Micro-pipetadores	Digipet
pH-metro	Metrohm/781 pH/ion meter
Potenciostato/galvanostato	Metrohm / μ AUTOLAB type III (Eco-Chimie)

3.2. Síntese do óxido de manganês tipo espinélio dopado com Cobalto (III).

O óxido utilizado nos ensaios foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Nerilso Bocchi do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

A amostra de espinélio dopado foi obtida através dos precursores, dióxido de manganês (MnO_2), hidróxido de lítio (LiOH) (Riedel de Haen; PA) e acetato de cobalto [$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$] (Merck; PA), realizada por reação em estado sólido entre os precursores, mantendo-se as razões molares ($\text{Mn}_{1,98} + \text{Co}_{0,02}$)/Li em 2,00/1,05. Após homogeneização em almofariz de ágata, a mistura do precursor foi calcinada em forno tubular a 750°C por 72 h, sob atmosfera estática de ar. A amostra foi resfriada lentamente a $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Para controle de tamanho de partículas, a amostra de espinélio dopado obtida por calcinação foi moída em moinho de bolas por 30 minutos [118]. O óxido obtido foi caracterizado por difração de raios X.

3.3. Construção do eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM).

O eletrodo de pasta de carbono modificado foi preparado pela mistura de 55% (m/m) de pó de grafite, 20% (m/m) de aglutinante (óleo mineral) e 25% (m/m) de óxido de

manganês dopado. Nesta mistura adicionou-se aproximadamente 10 mL de hexano seguido da agitação em agitador magnético até a completa evaporação do solvente. Esse compósito foi colocado no interior de uma das extremidades de um tubo de politetrafluoretileno (diâmetro interno = 0,8 cm e comprimento = 20 cm), colocada na outra extremidade do tubo contra uma superfície plana e inerte.

O eletrodo modificado foi ativado por varreduras cíclicas de potenciais em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de referencia e eletrodo de trabalho em solução Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito de suporte) e posteriormente em solução contendo os íons lítio em diferentes concentrações ($1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um intervalo de potencial de 0,25 a 1,1 V vs ECS (eletrodo de calomelano saturado).

3.4. Avaliação do desempenho potenciométrico do sensor.

O desempenho eletroquímico do eletrodo modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com Cobalto (III) será avaliado pela técnica de cronopotenciometria (corrente zero) em uma célula potenciométrica contendo um eletrodo de referência (ECS), um eletrodo indicador (EPCM) em uma solução de tampão TRIS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito de suporte) contendo a espécie de interesse, pH 10, ligados ao potenciostato/galvanstato μ AUTOLAB type III conforme a Figura 5.

Figura 5 - Potenciostato/Galvanostato μ AUTOLAB type III, conectado a cela eletroquímica contendo Eletrodo de Referencia (ER) e Eletrodo Indicador (EI).

Fonte: DAVID-PARRA, D.N., **Estudo da dopagem no óxido de manganês tipo espinélio nanoestruturado no desempenho de um sensor potenciométrico para íons lítio**. 2012. 56 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 2012.

A sequência dos estudos eletroquímicos foram realizados na seguinte ordem:

1. Estudo da concentração de ativação do sensor;
2. Estudo da velocidade de varredura para a ativação do sensor;
3. Estudo do tempo de equilíbrio (estabilização);
4. Intervalo linear de resposta;
5. Limite de detecção;
6. Efeito do pH;
7. Seletividade potenciométrica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resposta potenciométrica do sensor em relação à atividade de íons lítio

A resposta potenciométrica mensurada possui uma relação direta com a atividade dos íons lítio presentes no óxido de manganês. As condições do equilíbrio termodinâmico foram descritas por Kanoh et al. [115] e é dada por:

$$\mu_{Li}^s = \mu_{Li}^l \quad (3)$$

e

$$\mu_e^s = \mu_e^m \quad (4)$$

onde, μ_{Li} é o potencial eletroquímico do íon lítio, o subscrito e representa o elétron presente e os sobrescritos s , l e m representam a espécie na fase sólida, líquida e metálica respectivamente. A condição do equilíbrio termodinâmico para os íons lítio na interface sólido/eletrodo é obtida a partir da Equação 5:

$$\mu_{Li}^s + F\mu^s = \mu_{Li}^l + F\mu^l \quad (5)$$

sendo que μ é o potencial elétrico. Tal equação pode ser rearranjada obtendo-se a equação 6:

$$F(\mu^s - \mu^l) = \mu_{Li}^l - \mu_{Li}^s \quad (6)$$

Substituindo a Equação 4 na Equação 5, a condição do equilíbrio termodinâmico para os elétrons na interface metal/sólido é dada pela Equação 7:

$$\mu_e^m - F\mu^m = \mu_e^s - F\mu^s \quad (7)$$

Rearranjando:

$$F(\mu^m - \mu^s) = \mu_e^m - \mu_e^s \quad (8)$$

Assim, o potencial do eletrodo (E) é dado por:

$$E = \mu^m - \mu^l \quad (9)$$

$$E = \mu^m - \mu^s + \mu^s - \mu^l \quad (10)$$

Para as Equações 6, 8 e 9 temos:

$$E = \frac{1}{F} (\mu_e^m - \mu_e^s + \mu_{Li}^l - \mu_{Li}^s) \quad (11)$$

O potencial da fase líquida pode ser descrito por :

$$\mu_{Li}^l = \mu_{Li}^{l^\circ} + RT \ln a_{Li} \quad (12)$$

onde $\mu_{Li}^{l^\circ}$ é o potencial químico padrão e a_{Li} é a atividade de íons lítio. O potencial químico na fase sólida pode ser escrito como:

$$\mu_{Li}^s = -RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_{Li}} \right) \quad (13)$$

onde N_{Li} é o numero de espécies na fase sólida e Z é a função de partição para o grau de independência associado com a distribuição dos elétrons e dos íons Li^+ . O potencial do eletrodo é encontrado agregando as Equações 11, 12 e 13:

$$E = \left(\frac{\mu_e^m + \mu_{Li}^{l^\circ}}{F} \right) + \left(\frac{RT}{F} \right) \left[\ln a_{Li} + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_e} \right) + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_{Li}} \right) \right] \quad (14)$$

Quando a relação Li/Mn na fase sólida é constante, o ultimo termo da direita da Equação 12 se torna constante, assim sendo:

$$E = \text{constante} + \left(\frac{RT}{F} \right) \ln a_{Li} \quad (15)$$

Conclui-se então que o potencial do eletrodo (E) segue uma resposta nernstiniana para a atividade de íons lítio (a_{Li}). A Figura 6 representa a fase sólida do oxido de manganês

em contato com um condutor inerte e um eletrólito, esquematizando o equilíbrio entre a fase sólida (2) /metal (1) e sólida (2) /liquida (3).

Figura 6 – Representação da fase sólida do oxido de manganês em contato com um condutor inerte e um eletrólito contendo íons metálicos (M^+).

Fonte: KANO, H.; FENG, Q.; MIYAI, Y.; OOI, K. Equilibrium potentials of spinel-type manganese oxide in aqueous solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v.140, p.3162-3166, 1993.

4.2 Ativação do sensor potenciométrico

O comportamento voltamétrico do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($Li_{1,05}Co_{0,02}Mn_{1,98}O_4$) foi investigado em uma solução contendo $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 10). O voltamograma cíclico obtido (Figura 7) revelou a existência de um processo reversível, com dois picos anódicos (pico I = $0,76 \text{ V}$ e pico II = $0,94 \text{ V}$) e dois picos catódicos (pico III = $0,68$ e pico IV = $0,54 \text{ V}$) indicando que as reações de inserção/extração de íons lítio no óxido ocorrem em duas etapas [116,117]:

Figura 7 – Voltamograma cíclico típico obtido em uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} para o EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$) em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.

Na primeira etapa da inserção (Equação 16) (par redox I/IV) os íons lítio ocupam diversos sítios tetraédricos (8a) disponíveis na estrutura do espinélio, até que metade destes sítios estejam preenchidos, este é o estado depletado do espinélio. Na segunda etapa (Equação 17) (par redox II/III), os íons lítio completam os sítios tetraédricos remanescentes, este é o estado preenchido do espinélio, que difere do estado depletado porque nele existem interações repulsivas durante a inserção de íons lítio [118].

No óxido de manganês tipo espinélio existem canais e vacâncias disponíveis para a difusão e para a ocupação de íons lítio [119,120]. No estado depletado do espinélio, as interações entre os íons lítio podem ser ignoradas devido à grande distancia entre um íon e outro. O lítio pode difundir livremente entre os canais, e então ocupar diversos sítios tetraédricos, ligando-se ao oxigênio. Depois de ligados, esses íons tornam-se imóveis, enquanto outros íons lítio difundem para os canais remanescentes, assim relata-se que a etapa de difusão e de ocupação ocorre sucessivamente. É importante ressaltar que a inserção de íons lítio na estrutura do óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III), consiste em três processos: transporte de massa, desidratação e migração da fase aquosa para o estado sólido, e difusão no estado sólido [121].

Figura 8 – Ilustração esquemática da difusão e ocupação dos íons lítio nos sítios tetraédricos do óxido de manganês tipo espinélio, no estado depletado.

Fonte: RAYMUNDO-PEREIRA, P.A.; MARTIN, C.S.; BERGAMINI, M.F.; BOCCHI, N.; TEIXEIRA, M.F.S. Electrochemical evaluation of the a carbon-paste electrode modified with spinel manganese(IV) oxide under low conditions for amperométrico determination of lithium. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 2552-2558, 2011.

No estado preenchido, a entrada de novos íons lítio tem que ultrapassar as interações repulsivas. Para que o canal de difusão esteja disponível, os íons lítio têm que ocupar o sítio mais próximo, o que envolve a quebra das antigas ligações Li-O. O potencial aplicado é responsável pela quebra dessas ligações.

Nenhuma resposta voltamétrica foi observada na ausência de íons lítio para o EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$), confirmando que a resposta voltamétrica do eletrodo modificado é em função dos processos de extração/inserção de lítio na matriz porosa.

4.2.1 Influência da velocidade de varredura na ativação do sensor

Nesta etapa submeteu-se o eletrodo a medidas de voltametria cíclica com aplicações de diferentes velocidades de varredura de potenciais (5, 10, 25 e 50 mV s^{-1}). A Figura 9

apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos na etapa de ativação do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III).

Figura 9 – Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da velocidade de varredura na etapa de ativação do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$) em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Li^+ em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10.

Notou-se que baixas velocidades de varredura facilitam a difusão dos íons lítio presentes na solução, facilitando assim a reação redox do manganês presente na matriz do óxido, proporcionando um incremento de corrente e melhor resolução do pico. Observa-se assim que o pico de melhor resolução é aquele com velocidade de varredura 5 mVs^{-1} .

4.2.2 Influência da concentração de íons lítio na ativação do sensor

A concentração de íons lítio no processo de ativação tem uma influência direta no desempenho eletroquímico do sensor potenciométrico.

Pela análise dos voltamogramas, pode-se observar a influência da concentração de íons lítio na etapa de ativação do sensor. Neste estudo variou-se a concentração de íons lítio de $1,0 \times 10^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em solução eletrolítica contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 10,0), conforme demonstra a Figura 10.

Figura 10 – Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo da concentração (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} mol/L) de íons lítio na etapa de ativação do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$) com velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 10. Insert: Apenas concentrações de 10^{-3} e 10^{-4} mol/L .

A figura 10 apresenta uma proporção direta entre a concentração de íons lítio na solução e a resposta voltamétrica do sensor, sendo possível observar um incremento na corrente de pico de acordo com o aumento da concentração de íons lítio na solução.

A resposta potenciométrica do sensor pré-tratado por voltametria cíclica foi examinada numa solução contendo $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio, em tampão Tris, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 10. A Figura 11 representa o comportamento da resposta potenciométrica em função da concentração de íons lítio utilizada na etapa de ativação.

Figura 11 - Dependência da resposta potenciométrica do sensor para uma solução de concentração de íons lítio igual a $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função da concentração de íons lítio ($1,0 \times 10^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na etapa de ativação por voltametria cíclica do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$).

A variação de potencial do sensor diminui com o aumento da concentração de íons lítio na solução de ativação do eletrodo. Ooi et al. [115] relatou que o potencial de um eletrodo de MnO_2/Pt diminui com o aumento na proporção de Li/Mn na estrutura do espinélio devido à redução do Mn (IV) para Mn (III). Na análise do gráfico representado na Figura 11, nota-se que os valores de potencial do sensor para uma solução de concentração $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio foram proporcionais ao logaritmo da concentração de ativação, ocorrendo desvio da linearidade apenas em altas concentrações. Este desvio pode ser explicado pela adsorção irreversível de íons lítio e a subsequente saturação dos túneis do óxido modificado, na superfície do eletrodo. Devido a isto, a influência da concentração de íons lítio e a velocidade de varredura na voltametria cíclica foram investigados antes das análises potenciométricas. Os melhores resultados foram obtidos quando o eletrodo modificado foi ativado em solução tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de íons de lítio, variando a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} a 5 mV s^{-1} , numa janela de potencial de 0,25 a 1,10 V vs ECS.

4.3 Estudo do tempo de equilíbrio do eletrodo

Após a ativação do eletrodo em cada concentração de íons lítio, o sensor foi transportado para uma solução eletrolítica de tampão Tris a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 10, na ausência de íons lítio com agitação constante de 3000 rpm. Através da técnica de cronopotenciometria no modo corrente zero, o tempo de equilíbrio e o intervalo de potencial do sensor foram determinados e estão listados na Tabela 3.

O tempo de equilíbrio é o tempo necessário para que o potencial do eletrodo atinja o equilíbrio após as ciclagens na etapa de ativação. Este tempo foi determinado pela variação do potencial inicial ao potencial de equilíbrio.

Tabela 3 – Potencial inicial (E_i), potencial de equilíbrio (E_{eq}) e tempo de equilíbrio do eletrodo de pasta de carbono modificado, para cada concentração de íons lítio utilizado no processo de ativação.

Concentração de ativação (mol L^{-1})	E_i (mV)	E_{eq} (mV)	ΔE^* (mV)	Tempo de equilíbrio (segundos)
10^{-1}	400	290	110	~ 2100
10^{-2}	395	282	113	~ 3000
10^{-3}	386	-	-	>7200
10^{-4}	334	272	61	~ 3500

* $\Delta E = E_i - E_{eq}$

A Figura 12 apresenta a resposta potenciométrica típica do eletrodo modificado em estudo para cada concentração de íon lítio estudado na etapa de ativação.

Figura 12 - Estudo do tempo de equilíbrio do potencial do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ vs. tempo para diferentes concentrações de íons lítio na etapa de ativação.

Baseado na análise dos dados contidos na Tabela 3 e da Figura 12, pode-se observar que para altas concentrações de íons lítio na solução utilizada para ativação do sensor potenciométrico a diferença de potencial (ΔE) foi maior. Essa variação pode ser relacionada com a cinética do processo de inserção/extração dos íons lítio na estrutura do óxido de manganês tipo espinélio. Durante a inserção de íon lítio na matriz do óxido na etapa de ativação, os íons lítio difundem da solução eletrolítica para a superfície do eletrodo. O grau de inserção (x) varia com a concentração de íons lítio em solução na etapa de ativação. Efeitos similares têm sido observados em óxido de manganês tipo espinélio [118, 122] e interpretados qualitativamente em termos de coeficientes de difusão no estado sólido com dependência do grau de inserção [123].

O aumento do grau de inserção de íons lítio na matriz porosa do óxido de manganês dopado diminuiu consideravelmente o coeficiente de difusão do íon na matriz porosa, alterando assim o equilíbrio de estabilização na interface sólida aquosa [124].

Após a análise dos resultados, foi determinado como concentração ideal de ativação $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio, devido ter apresentado um menor tempo para o sistema

alcançar o estado de equilíbrio na interface sólido/líquido. David-Parra et al. [76] relatou como concentração ideal de ativação a concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio para um EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com gálio, enxofre e flúor, e perfis de estabilização não satisfatórios na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O sensor potenciométrico desenvolvido neste trabalho foi portanto estudado em uma solução de ativação com concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sendo esta suficiente para fornecer a quantidade mínima necessária para tal ativação, apresentando perfil voltamétrico satisfatório e posterior melhora na sensibilidade do sensor em estudo.

4.4 Influência do pH na sensibilidade do sensor

A influência do pH sobre a sensibilidade do sensor potenciométrico foi analisada variando o pH de 7 a 12. O desempenho potenciométrico é encontrado através do cálculo do coeficiente angular do intervalo linear da curva analítica. Os coeficientes angulares específicos encontrados estão listados na Tabela 4 e representados na Figura 13.

Tabela 4 – Sensibilidade do sensor potenciométrico para cada pH estudado.

pH	Sensibilidade (mV dec^{-1})
7	$13,37 \pm 2,48$
8	$35,60 \pm 5,56$
9	$89,00 \pm 2,15$
10	$97,90 \pm 1,33$
11	$65,83 \pm 3,93$
12	$65,50 \pm 2,15$

Figura 13 - Efeito do pH na resposta potenciométrica do EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$).

A melhor resposta potenciométrica foi encontrada em pH em torno de 10, ao contrário do que foi relatado por Teixeira et al. [78] para o óxido de manganês tipo espinélio não dopado (pH = 8). Isso pode ser explicado pela substituição do manganês pelo cobalto (III) na estrutura do óxido de manganês tipo espinélio. Essa substituição provoca uma diminuição no parâmetro unitário da célula do óxido (espinélio puro = 8,234 Å e espinélio dopado com cobalto (III) = 8,229 Å) [125], o que melhora a estabilidade da estrutura durante o processo de inserção/extração de íons lítio e a resistência a mudanças no meio alcalino [126-128].

Para valores abaixo de pH 9 há uma queda na resposta potenciométrica do sensor estudado. Esse comportamento indica que a superfície do eletrodo sofre uma reação de desproporcionamento (Equação 18) dos íons manganês na presença da solução contendo íons lítio, o que diminui a quantidade de óxido na superfície do eletrodo.

Valores de sensibilidades acima de 69 mv dec⁻¹ classificam a resposta potenciométrica do sensor como sendo supernerstiniana.

Não existe uma explicação clara para a resposta superernstianiana do sensor em pH 10, acredita-se que a alta sensibilidade obtida pode ser originada por um potencial misto resultante de dois equilíbrios que ocorrem na superfície do eletrodo : equilíbrio redox e equilíbrio de troca iônica. A ativação eletroquímica provoca uma variação de pH local nos sítios do óxido de manganês dopado com cobalto (III), seguido pela reação de troca iônica entre íons H^+ na matriz do óxido e íons lítio na fase aquosa. A concentração de íons lítio aumenta no interior da estrutura do óxido de manganês, devido ao aumento das reações de troca iônica, o que acarreta o potencial aparente. A Figura 14 representa um esquema da resposta potenciométrica do sensor para íons lítio, a base de óxido de manganês dopado com cobalto (III).

Figura 14 - Representação esquemática da resposta potenciométrica de um sensor íon seletivo, demonstrando a inserção de íons lítio na matriz do óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) via equilíbrio redox e via equilíbrio de troca iônica.

Fonte : FREITAS, B. H.; AMARAL, F. A.; BOCCHI, N.; TEIXEIRA, M. F. S.. Study of the potentiometric response of the doped spinel $Li_{1.05}Al_{0.02}Mn_{1.98}O_4$ for the optimization of a selective lithium ion sensor. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 5659-5664, 2010.

Em amostras reais de óxido de manganês tipo espinélio, os sítios redox e de troca iônica estão misturados e compartilham as ligações Mn-O [127]. Cada íon Mn (III) do espinélio corresponde a formação de um sitio redox, e cada defeito no sitio octaédrico 16d

corresponde a formação de 4 sítios de troca iônica. Estudos na reação de inserção/extração de íons lítio na matriz de óxidos de manganês tipo espinélio dopado com diversos íons têm mostrado que os sítios redox e de troca iônica são dependentes do número de oxidação dos íons Mn e da distribuição dos íons metálicos dopantes na estrutura do espinélio [128]. O íon cobalto (III) pode substituir o íon manganês, com ocupação preferida nos sítios octaédricos 16 d, o que aumenta os sítios de troca iônica na matriz do óxido de manganês dopado com cobalto (III). Em pHs próximos a 9 o desempenho potenciométrico do sensor foi similar a EPCM com óxido de manganês tipo espinélio não dopado ($78,9 \text{ mVdec}^{-1}$) [78], entretanto o desempenho potenciométrico para pHs maiores que 9 diminui consideravelmente para o óxido não dopado, isto devido à formação de substâncias eletroinativas na superfície. Os resultados do sensor proposto no presente trabalho, mostram que a presença do íon cobalto (III) como dopante aumenta significativamente a estabilidade da estrutura do óxido de manganês tipo espinélio. Para as próximas etapas da avaliação do desempenho potenciométrico do sensor, o pH da solução foi fixado em 10.

4.5 Avaliação do desempenho potenciométrico do sensor

Após otimizada a concentração de ativação do eletrodo em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de íons lítio e o intervalo de pH, estudou-se o tempo de resposta, intervalo linear e limite de detecção do eletrodo avaliado nesse trabalho. O estudo foi iniciado na ausência de íons lítio, realizando adições de uma solução padrão de cloreto de lítio $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Variou-se gradativamente a concentração de íons lítio entre $4,99 \times 10^{-6}$ e $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, por adição múltipla de padrão de íons lítio a 20 mL de solução tampão Tris (pH = 10) com agitação constante de 300 rpm, obteve-se uma típica resposta cronopotenciométrica hidrodinâmica, permitindo a construção da curva de adição representada pela Figura 15.

Figura 15 - Resposta potenciométrica do EPCM modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) para diferentes concentrações de Li^+ . A) $4,99 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; B) $9,99 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; C) $2,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; D) $3,49 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; E) $5,96 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; F) $8,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; G) $1,32 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; H) $1,82 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; I) $3,01 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; J) $4,17 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; K) $6,41 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; L) $8,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; M) $1,26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; N) $1,62 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Com relação ao tempo de resposta foi possível observar que o sensor seletivo a íons lítio respondeu imediatamente à adição obtendo um baixo tempo de equilíbrio do potencial, variando entre 184 a 490 segundos, conforme está listado na Tabela 5.

Tabela 5 –Valores de concentração e tempo de equilíbrio obtidos no estudo de cronopotenciometria (corrente zero) para o eletrodo modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$).

Adição (μL)	Concentração (mol L^{-1})	Tempo de Equilíbrio (segundos)
10	$4,99 \times 10^{-6}$	388
10	$9,99 \times 10^{-6}$	265
25	$2,245 \times 10^{-5}$	347
25	$3,49 \times 10^{-5}$	286
50	$5,96 \times 10^{-5}$	490
50	$8,43 \times 10^{-5}$	266
100	$1,33 \times 10^{-4}$	346
100	$1,82 \times 10^{-4}$	286
250	$3,01 \times 10^{-4}$	306
250	$4,17 \times 10^{-4}$	224
500	$6,41 \times 10^{-4}$	245
500	$8,55 \times 10^{-4}$	281
1000	$1,26 \times 10^{-3}$	184
1000	$1,62 \times 10^{-3}$	204

Analisando a Figura 15 construiu-se uma curva analítica com potencial *versus* logaritmo da concentração de íons lítio em solução (Figura 16).

Figura 16 - Resposta potenciométrica obtida para o EPCM dopado com cobalto (III) ($\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$) em função do logaritmo da concentração de íons lítio em solução tampão Tris (pH = 10), onde IL = intervalo linear de resposta e L.D. = limite de detecção.

O EPCM mostrou-se sensível nas condições otimizadas (concentração de ativação e pH), analisando a Figura 16 foi possível estabelecer o limite de detecção e o intervalo de resposta linear. O limite de detecção graficamente calculado como sendo a intersecção das duas porções lineares da curva analítica, foi de $3,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O intervalo linear de resposta foi de $3,01 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O desempenho potenciométrico foi de 97, 90 mV dec^{-1} , com coeficiente linear de 0,9990. A resposta potenciométrica pode ser representada pela Equação 19.

$$E (\text{mV}) = 720,57 + 97,90 [\text{Li}^+](\text{mol L}^{-1}) \quad (r = 0,9999, n = 6) \quad (19)$$

O desempenho potenciométrico do sensor seletivo a íons lítio no presente trabalho, foi comparado com outros sensores publicados, baseados na utilização de diferentes materiais modificadores e diferentes técnicas de detecção confirmando a eficiência do sensor proposto. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de sensibilidade e limite de detecção em diversos sensores desenvolvidos para análise de íons lítio.

Material Eletroativo	Sensibilidade (mV dec ⁻¹)	Limite de detecção (mol L ⁻¹)	Referência
λ - MnO ₂	60,3	-	[115]
λ - MnO ₂	78,9	-	[78]
λ - MnO ₂	58,2	$2,2 \times 10^{-5}$	[129, 130]
6,6-dibenzil-1,4,8-11-tetraoxociclotetradecano	53,6	$2,1 \times 10^{-5}$	[131]
Glicolmonometiléter	52	-	[132]
Li _{1,05} Al _{0,02} Mn _{1,98} O ₄	100,1	$2,75 \times 10^{-5}$	[88]
Li _{1,05} Ga _{0,02} Mn _{1,98} O ₄	80,16	$1,09 \times 10^{-5}$	[76]
Li _{1,05} Ga _{0,02} Mn _{1,98} S _{0,02} O _{3,98}	87,02	$1,62 \times 10^{-5}$	
Li _{1,05} Ga _{0,02} Mn _{1,98} F _{0,02} O _{3,98}	94,39	$3,16 \times 10^{-5}$	
Li _{1,05} Co _{0,02} Mn _{1,98} O _{3,98}	97,90	$3,22 \times 10^{-5}$	Trabalho proposto

De acordo com os dados demonstrados na Tabela 6 pode-se observar que o eletrodo estudado no presente trabalho apresentou maior sensibilidade que a maioria dos métodos citados, pode-se notar também que a dopagem influencia na sensibilidade e no limite de detecção.

O material estudado nesse trabalho é proveniente de dopagem catiônica apenas, assim em comparação com os materiais mostrados na tabela ressalta-se que há um aumento no valor de limite de detecção para materiais dopados, frente aos materiais não dopados. A dopagem altera diretamente o parâmetro de célula unitária modificando este valor quando o óxido apresenta dopagem aniônica ou catiônica. O decréscimo do parâmetro de célula unitária exige uma maior energia para a inserção dos íons lítio na matriz porosa do óxido de manganês tipo espinélio, dificultando a inserção deste, conseqüentemente aumentando o limite de detecção.

Nota-se também que a dopagem aumentou a sensibilidade do sensor frente à atividade de íons lítio em comparação com óxidos não dopados (λ - MnO₂) estudados por Teixeira et al. [78, 129, 130] e Ooi et al. [115]. A Figura 17 representa a variação da sensibilidade com relação à dopagem.

Figura 17 – Sensibilidade dos sensores potenciométricos em diversos sensores desenvolvidos para a determinação de íons lítio com eletrodos de A) $\lambda - \text{MnO}_2$ [115]; B) $\lambda - \text{MnO}_2$ [78]; C) $\lambda - \text{MnO}_2$ [129, 130]; D) $\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ [88]; E) $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ [76]; F) $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$; [76] G) $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98}$; [76] e H) $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_{3,98}$ [trabalho proposto].

A maioria dos eletrodos contendo óxido de manganês dopado apresentou resposta supernerstiniana, devido a coexistência de sítios de troca iônica e sítios redox no processo de inserção/extração dos íons lítio na matriz do óxido de manganês conforme explicado na seção 4.3 do presente trabalho e esquematizado na Figura 14.

4.6 Estudo da seletividade potenciométrica (K^{pot})

O coeficiente de seletividade potenciométrica do sensor proposto foi avaliado pelo método das soluções misturadas, mantendo fixa a concentração do interferente conforme a recomendação da IUPAC [133]. Realizou-se o estudo de interferentes para os metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+) e alcalinos terrosos (Mg^{+2} , Ca^{+2} e Ba^{+2}). Todas as soluções dos cátions metálicos utilizadas nesse estudo foram a base do sal cloreto.

Os valores obtidos para $\log K^{pot}$ estão listados na Tabela 7 e representados na Figura 18.

Tabela 7 – Valores de coeficientes de seletividade potenciométrica para cada cátion metálico estudado.

Metal Interferente	Log de K^{pot}	Raio Iônico (pm)
Grupo I		
Na^+	-1,38	99
K^+	-1,56	137
Rb^+	-1,68	148
Cs^+	-2,00	167
Grupo II		
Mg^{+2}	-2,44	49
Ca^{+2}	-2,64	100
Ba^{+2}	-2,87	135

Figura 18 – Logaritmo dos coeficientes de seletividade potenciométrica ($\log K^{pot}$) do $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$.

Baseando-se na análise dos dados descritos na Tabela 7 e representados na figura 18, fica claro que o EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) apresentou alta seletividade frente aos íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos. A sequência de seletividade foi: Cs^+ ($\log K^{pot}_{Li,Cs} = -2,00$) < Rb^+ ($\log K^{pot}_{Li,Rb} = -1,68$) < K^+ ($\log K^{pot}_{Li,K} = -1,56$) < Na^+ ($\log K^{pot}_{Li,Na} = -1,38$) e Ba^{+2} ($\log K^{pot}_{Li,Ba} = -2,87$) < Ca^{+2} ($\log K^{pot}_{Li,Ca} = -2,64$) <

Mg^{+2} ($\log K_{\text{Li,Mg}}^{\text{pot}} = -2,44$) para o sensor baseado em um EPCM com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III).

Foi possível observar que a seletividade potenciométrica do sensor depende diretamente do raio iônico e do parâmetro de célula unitária da superfície do espinélio. Isso sugere que, somente íons menores do que o lítio são capazes de migrar pela estrutura cristalina. Em contrapartida o íon magnésio apresenta raio menor do que o íon lítio, as respostas são mais fracas devido à elevada energia de desidratação, energia essa necessária para que o metal migre da solução para a matriz do óxido.

Os estudos realizados com metais alcalinos apresentaram uma proporcionalidade, confirmando assim a relação direta da seletividade com o raio iônico do íon interferente conforme demonstra a Figura 19.

Figura 19 – Logaritmo do coeficiente de seletividade potenciométrica (K^{pot}) versus raio iônico para metais alcalinos e alcalino terrosos.

O coeficiente de seletividade do sensor potenciométrico para análise de íons lítio no presente trabalho foi comparado com outros sensores publicados, baseados na utilização de diferentes materiais modificadores e diferentes técnicas de detecção confirmando a

seletividade do sensor proposto. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 8 e representados nas Figuras 20 e 21.

Tabela 8 - Valores de logaritmo do coeficiente de seletividade (K^{pot}) para diferentes íons em diversos sensores desenvolvidos para análise de íons lítio.

Material Eletroativo	Log K^{pot}							Referencia
	Íons interferentes							
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Ba ⁺²	
λ - MnO ₂	-1,50	-2,0	-2,2	-2,0	-2,0	-2,1	-2,1	[78]
6,6-dibenzil-1,4,8-11-tetraoxiciclotetradecano	-2,43	-2,53	-2,27	-2,13	-4,22	-3,62	-3,79	[131]
Li _{1,05} Al _{0,02} Mn _{1,98} O ₄	-2,38	-2,56	-2,67	-2,72	-2,76	-3,17	-3,30	[88]
Ga _{0,02} Mn _{1,98} O ₄	-2,25	-2,40	-2,55	-2,75	-3,80	-4,00	-4,30	[76]
Ga _{0,02} Mn _{1,98} S _{0,02} O _{3,98}	-2,40	-2,55	-2,75	-2,80	-3,45	-3,5	-3,75	
Ga _{0,02} Mn _{1,98} F _{0,02} O _{3,98}	-2,40	-2,55	-2,75	-2,85	-3,45	-3,5	-3,65	
Co _{0,02} Mn _{1,98} O _{3,98}	-1,38	-1,56	-1,68	-2,00	-2,44	-2,64	-2,87	Trabalho proposto

Figura 20 – Valores de coeficiente de seletividade potenciométrica (K^{pot}) versus raio iônico para metais do grupo I da tabela periódica em todos os trabalhos analisados.

Figura 21 - Valores de coeficiente de seletividade potenciométrica (K^{pot}) versus raio iônico para metais do grupo II da tabela periódica em todos os trabalhos analisados.

Com base nos dados apresentados na Tabela 8 e na análise das Figuras 21 e 22 nota-se que todos os trabalhos apresentaram a mesma tendência em relação ao raio iônico dos metais interferentes, com o aumento do raio iônico houve aumento da seletividade. A seletividade do sensor baseado em EPCM com óxido de manganês dopado com cobalto (III) foi maior do que o sensor baseado em EPCM com óxido de manganês tipo espinélio não dopado [78]. A seletividade do óxido de manganês tipo espinélio dopado está relacionada com o parâmetro de rede unitária e a estrutura cristalina. O parâmetro de rede diminui com o aumento da quantidade de íons dopantes, demonstrando estruturas mais compactadas e diminuindo a inserção de outros íons na estrutura do espinélio [134,135]. Observa-se também que o eletrodo desenvolvido neste trabalho apresentou melhor seletividade frente a materiais similares ($\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$, $\text{Ga}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$, $\text{Ga}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{S}_{0.02}\text{O}_{3.98}$ e $\text{Ga}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$), sendo menos seletivo apenas que o sensor desenvolvido por Gupta et al. [131].

5 CONCLUSÃO

Verificou-se que o método eletroanalítico proposto neste trabalho para a determinação de lítio empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) apresentou diversas vantagens em relação à maioria dos métodos eletroanalíticos descritos na literatura [76, 78, 88, 130, 131].

Empregando-se a técnica de cronopotenciometria no modo corrente zero obteve-se uma curva analítica com faixa de resposta linear de concentração entre $3,01 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de detecção de $3,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A resposta potenciométrica é fundamentada em dois tipos de equilíbrio (equilíbrio redox e equilíbrio de troca iônica), o que provoca um aumento de sensibilidade em pHs mais alcalinos. O eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) apresentou sensibilidade de $97,90 \text{ mV dec}^{-1}$ em $\text{pH} = 10$, e boa seletividade frente a íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

A dopagem do óxido de manganês tipo espinélio é crucial em relação à eficiência do sensor. Notou-se que a presença do íon cobalto (III) como dopante aumenta significativamente a estabilidade da estrutura do óxido de manganês tipo espinélio, já que a substituição parcial dos íons Mn pelos íons Co altera o parâmetro de célula unitário.

Os estudos realizados neste trabalho evidenciaram a viabilidade do emprego de um eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) para a determinação de lítio utilizando detecção potenciométrica.

Os resultados experimentais mostram que este eletrodo é promissor para a determinação de lítio em amostras reais, em virtude de sua sensibilidade, estabilidade, simplicidade de trabalho e baixo custo de construção.

6 TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento deste trabalho e após a análise dos resultados obtidos, surgiram algumas perspectivas de futuros trabalhos seguindo esta linha de pesquisa.

Existe a perspectiva do estudo de dopagens diferentes, acrescentando anions ao material proposto no presente trabalho, como por exemplo, a dopagem com cobalto e cloro, cobalto e flúor, cobalto e enxofre, estudando assim a influência aniônica no óxido de manganês tipo espinélio.

Pode-se ainda estudar o desempenho potenciométrico do material proposto no presente trabalho em outros tipos de eletrodo, como por exemplo, um eletrodo obtido através da deposição eletroforética do material eletroativo em um substrato condutor.

A utilização de outras técnicas eletroquímicas (voltametria de pulso diferencial, voltametria de redissolução anódica e amperometria) podem ser estudadas utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado, propiciando um menor limite de detecção, haja visto que, a sensibilidade destas técnicas são relativamente maiores em comparação à potenciometria, sendo possível a determinação de menores concentrações de íons lítio em solução.

A aplicação deste sensor a base de pasta de carbono modificado deve ser explorada em análises de interesse clínico (urina, soro sanguíneo) e ambiental (águas residuais e solos contaminados).

Referências

- [1] CASTILHO, T.J. **Desenvolvimento e avaliação de um biosensor amperométrico à base de peroxidase para determinação de neurotransmissores**. 2003. 113f. Tese (Doutorado em ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [2] LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, p. 1318-1325, 2006.
- [3] ARAUJO, C.L. **Desenvolvimento de sensor potenciométrico baseado em eletrodos de carbono grafite para determinação de ácido cítrico em bebidas**. 2009. 76f. Dissertação (Mestrado em química), Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- [4] WANG, X.; PIRO, B.; REISBERG, S. PHAM, M-C.; DONG, C.Z. Direct, reagentless electrochemical detection of the BIR3 domain of X-linked inhibitor of apoptosis protein using a peptide-based conducting polymer sensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 61, p. 57-62, 2014.
- [5] ZHOU, Y.; DONG, H.; LIU, L.; LIU, J.; XU, M. A novel potentiometric sensor based on a poly(anilineboronic acid)/graphene modified electrode for probing sialic acid through boronic acid-diol recognition, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 60, p. 231-136, 2014.
- [6] TANG, S.; TONG, P.; LU, W.; YAN, Z.; ZHANG, L. A novel label-free electrochemical sensor for Hg^{+2} based on the catalytic formation of metal nanoparticle. **Biosensors and bioelectronics**, v. 59, p. 1-5, 2014.
- [7] LIU, H.; LI, S.; SUN, D.; ZHOU, Y.; LU, T. Layered graphene nanostructures functionalized with NH_2 -rich polyelectrolytes through self assembly: construction and their application in trace Cu (II) detection. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, p. 2212-2219, 2014.
- [8] RADHAKRISHNAN, S.; KRISHNAMOORTHY, K.; SEKAR, C.; WILSON, J.; KIM, S.J. A highly sensitive electrochemical sensor for nitrite detection based on Fe_2O_3 nanoparticles decorated reduced graphene oxide nanosheets. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 22-28, 2014.
- [9] MADHU, R.; VEERAMANI, V.; CHEN, S-M. Heteroatom-enriched and renewable banana-steam-derives porous carbon for the electrochemical determination of nitrite in various water samples. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4679, 2014.

- [10] WELTIN, A.; KIENINGER, J.; ENDERLE, B.; FRITSCH, B.; URBAN, G.A. Polymer-based, flexible glutamate and lactate microsensors for in vivo applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 61, p. 192-199, 2014.
- [11] GAO, L.; LIAN, C.; ZHOU, Y.; CHEN, L.; CHEN, K. Graphene oxide-DNA based sensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 60, p. 22-29, 2014.
- [12] ZHANG, Y.; LI, Y.; WU, W.; JIANG, Y.; HU, B. Chitosan coated on the layers glucose oxidase immobilized on cysteamine/Au electrode for use as glucose biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 60, p. 271-276, 2014.
- [13] AFKHAMI, A.; SOLTANI-FELEHGARI, F.; MADRAKIAN, T. A sensitive electrochemical sensor for rapid determination of methadone in biological fluids using carbon paste electrode modified with gold nanofilm. **Talanta**, v. 128, p. 203-210, 2014.
- [14] BABAKHANIAN, A.; KAKI, S.; AHMADI, M.; EHZARI, H.; PASHABADI, A. Development of α -polyoxometalate-polypyrrole-Au nanoparticles modified sensor applied for detection of folic acid. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 60, p. 185-190, 2014.
- [15] WEBSTER, T.A.; SISMAET, H.J.; CONTE, J.L.; CHAN, I.P.J.; GOLUCH, E.D. Electrochemical detection of *Pseudomonas aeruginosa* in human fluid samples via pyocyanin. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 60, p. 265-270, 2014.
- [16] ERMINI, M.L.; MARIANI, S.; SCARANO, S.; MINUNNI, M. Bioanalytical approaches for the detection of single nucleotide polymorphisms by surface plasmon resonance biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 61, p. 28-37, 2014.
- [17] STRADIOTTO, N.R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M.V.B. Electrochemical Sensors: a powerful tool analytical chemistry. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 159-173, 2003.
- [18] HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 900 p.
- [19] HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.
- [20] PENG, Y.; LI, L.; GUO, L. Label-free picomolar detection of Pb^{+2} using atypical icosahedra gold nanoparticles and rolling circle amplification. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 59, p. 314-320, 2014.

- [21] YANG, S.; ENG, D.; SUN, J.; HUANG, Y.; GENG, J. Composite films of poly(e-hexythiophene) grafted single-walled carbon nanotubes for electrochemical detection of metal ions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, p. 7686-7694, 2014.
- [22] ANEESH, P.K.; NAMBIAR, S.R.; RAO, T.P.; AJAYAGHOSH, A. Electrochemical synthesis of a gold atomic cluster-chitosan nanocomposite film modified gold electrode for ultra-trace determination of mercury. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 8529-8535, 2014.
- [23] YANG, J.; KIM, S-E.; CHO, M.; CHOE, W-S.; LEE, Y. Highly sensitive and selective determination of bisphenol-A using peptide-modified gold. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 61, p. 38-44, 2014.
- [24] HUANG, L.; JIAO, S.; LI, M. Determination of uric acid in human urine by eliminating ascorbic acid interference on copper(II)-polydopamine immobilized electrode surface. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 233-239, 2014.
- [25] ZHANG, L.; WANG, J.; TIAN, Y. Electrochemical in-vivo sensors using nanomaterials made from carbon species, noble metals or semiconductors. **Microchimica Acta**, v. 1, p. 1-14, 2014.
- [26] ELSAID, F. A. G.; HAMZA, S.; RIZK, N.; MATTER, H. A. B. ; AMERAH, E. A. S. Ni²⁺ selective membrane sensors based on sulfamethoxazole diazonium resorcinol in poly (vinyl chloride) (PVC) matrix. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 38, n. 7, p. 1681-1689, 2013.
- [27] BAKKER, E. Enhancing ion-selective polymeric membrane electrodes by instrumental control. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 53, p. 98-105, 2014.
- [28] ANSARI, R.; MOSAYEBZADEH, Z. Construction of a new solid-state U(VI) ion-selective electrode based on polypyrrole. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 299, p. 1597-1605, 2014.
- [29] TALLMAN, D. E.; PETERSEN, S. L. Composite electrodes for electroanalysis - Principles and Applications. **Electroanalysis**, v. 2, p. 499-510, 1990.
- [30] CAVALHEIRO, E.T.G.; BRETT, C.M.A.; OLIVEIRA-BRETT, A.M.; FATIBELLO-FILHO, O. Bioelectroanalysis of pharmaceutical compounds. **Bioanalytical Reviews**, v. 4, p. 31-53, 2012.

- [31] OLSON, C. and ADAMS, R. N. Carbon paste electrodes application to cathodic reductions and anodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 29, n. 4, p. 358-370, 1963.
- [32] KALCHER, K.; KAUFFMANN, J. M.; WANG, J.; SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; NEUHOLD, C.; YANG, Z. Sensors based on carbon-paste in electrochemical analysis - a review with particular emphasis on the period 1990-1993. **Electroanalysis**, v. 7, p. 5-22, 1995.
- [33] STULIKOV, M.; STULIK, K. Utilization of hydrocarbon materials in electroanalytical chemistry. **Chemicke Listy**, v. 68, n. 8, p. 800-815, 1974.
- [34] STULIK, K.; PACAKOVA, V.. Electrochemical detection techniques in high-performance liquid-chromatography. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 129, p. 1-24, 1981.
- [35] KALCHER, K. Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis. **Electroanalysis**, v. 2, p. 419-433, 1990.
- [36] ULAKHOVICH, N. A.; MEDYANTSEVA, E. P. ; BUDNIKOV, G. K. Carbon-paste electrode as a sensor in voltammetric analysis. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 48, p. 682-694, 1993.
- [37] KALCHER, K.; CAI, X.; KOLBL, G.; SVANCARA, I.; VYTRAS, K.. New trends in voltammetric analysis: modified carbon paste electrodes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 57, p. 5-27, 1994.
- [38] GORTON, L. Carbon-paste electrodes modified with enzymes, tissues, and cells. **Electroanalysis**, v. 7, p. 23-45, 1995.
- [39] CRESPILO, F. N.; REZENDE, M. O. O. Carbon paste electrodes modified with humic acids: study and determination of metals in aqueous solution. **Quimica Nova**, v. 27, p. 964-969, 2004.
- [40] SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; WANG, J. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 21, p. 7-28, 2009.
- [41] SVANCARA, I.; WALCARIUS, A.; KALCHER, K.; VYTRAS, K. Carbon paste electrodes in the new millennium. **Central European Journal of Chemistry**, v. 7, p. 598-656, 2009.

- [42] PIVIDORI, M. I. ; ALEGRET, S. Electrochemical genosensing based on rigid carbon composites. a review. **Analytical Letters**, v. 38, n. 15, p. 2541-2565, 2005.
- [43] WANG, Y. R.; HU, P.; LIANG, Q. L.; LUO, G. A. ; WANG, Y. M. Application of carbon nanotube modified electrode in bioelectroanalysis. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 36, p. 1011-1016, 2008.
- [44] DUMITRESCU, I.; UNWIN, P. R. ; MACPHERSON, J. V. Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues. **Chemical Communications**, v. 45, p. 6886-6901, 2009.
- [45] AHAMMAD, A. J. S.; LEE, J. J. and RAHMAN, M. A. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. **Sensors**, v. 9, n. 4, p. 2289-2319, 2009.
- [46] CERVINI, P. **Aplicação de eletrodos compósitos a base de poliuretana-graphite**. 2006. 185f. Tese (Doutorado em Ciências - Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [47] TRIJUEQUE, J.; GARCIA-JARENO, J. J.; NAVARRO-LABOULAIS, J.; SANMATIAS, A. ; VICENTE, F. Ohmic drop of prussian-blue/graphite plus epoxy electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 789-795, 1999.
- [48] NAVARRO-LABOULAIS, J.; TRIJUEQUE, J.; VICENTE, F. and SCHOLL, H. Voltammetric determination of optimal conductive load proportion in graphite-epoxy composite electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, p. 159-163, 1994.
- [49] ALBERTUS, F.; LLERENA, A.; ALPIZAR, J.; CERDA, V.; LUQUE, M.; RIOS, A. ; VALCARCEL, M. A PVC-graphite composite electrode for electroanalytical use. preparation and some applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 355, p. 23-32, 1997.
- [50] WANG, J.; GOLDEN, T.; VARUGHESE, K. and ELRAYES, I. Polishable and robust modified graphite epoxy electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 61, p. 508-512, 1989.
- [51] ANDERSON, J.; TALLMAN, D.E.; CHESNEY, D.J.; ANDERSON, J.L.. Fabrication and characterization of a Kel-F-graphite composition electrode for a general voltammetric applications. **Analytical Chemistry**, v. 50, p. 1051-1056, 1978.
- [52] ELVIN, P.J.; KRIVIS, A. F. Voltammetric studies with the graphite indicating electrode. **Analytical Chemistry**, v. 30, p. 1645-1648, 1958.

[53] GUN, G.; TSIONSKY, M.; LEV, O. Voltammetric studies of composite ceramic carbon working electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 294, p. 261-270, 1994.

[54] PUNGOR, E.; SZEPESVÁRY, E.. Voltammetric studies with silicone rubber-based graphite electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 43, p. 289–296, 1968.

[55] MENDES, R. K.; CLARO-NETO, S.; CAVALHEIRO, E. T. G.. Evaluation of a new rigid carbon-castor oil polyurethane composite as an electrode material. **Talanta**, v. 57, p. 909-917, 2002.

[56] GAWANDE, M. B.; PANDEY, R. K.; JAYARAM, R. V. Role of mixed metal oxides in catalysis science-versatile applications in organic synthesis. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p. 1113-1125, 2012.

[57] WANG, C. H.; WENG, H. S. Al₂O₃-supported mixed-metal oxides for destructive oxidation of (CH₃)₂S-2. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 2537-2542, 1997.

[58] ARAFAT, M. M.; DINAN, B.; AKBAR, S. A.; HASEEB, A. S. M. A.. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. **Sensors**, v. 12, p. 7207-7258, 2012.

[59] TUCKER, M. C. Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: a review. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 4570-4582, 2010.

[60] HUA, M.; ZHANG, S. J.; PAN, B. C.; ZHANG, W. M.; LV, L.; ZHANG, Q. X. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 317-331, 2012.

[61] DESILVESTRO, J.; HAAS, O. Metal-oxide cathode materials for electrochemical energy-storage - a review. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, p. C5-C22, 1990.

[62] BELLIDO-MILLA, D.; CUBILLANA-AGUILERA, L. M.; EL KAOUTIT, M.; HERNANDEZ-ARTIGA, M. P.; DE CISNEROS, J. L. H. H.; NARANJO-RODRIGUEZ, I.; PALACIOS-SANTANDER, J. M. Recent advances in graphite powder-based electrodes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, p. 3525-3539, 2013.

[63] ADAMS, R. N. Carbon paste electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 30, p. 1576-1576, 1958.

[64] WRING, S. A.; HART, J. P.. Chemically modified, carbon-based electrodes and their application as electrochemical sensors for the analysis of biologically important compounds - a review. **Analyst**, v. 117, p. 1215-1229, 1992.

[65] SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; BAREK, J.; ZIMA, J. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 311-345, 2001.

[66] WANG, J.; LIU, J.; CEPRA, G. Thermal stabilization of enzymes immobilized within carbon paste electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 69, p. 3124-3127, 1997.

[67] GORTON, L. Carbon-paste electrodes modified with enzymes, tissues, and cells. **Electroanalysis**, v. 7, p. 23-45, 1995.

[68] Mousty, M. Carbon paste electrodes. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 159–177, 2004.

[69] SHAHROKHIAN, S.; FOTOUHI, L. Carbon paste electrode incorporating multi-walled carbon nanotube/cobalt salophen for sensitive voltammetric determination of tryptophan. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 123, p. 942-949, 2007.

[70] XUA, Y. X.; HU, C. G.; HU, S. S. A reagentless nitric oxide biosensor based on the direct electrochemistry of hemoglobin adsorbed on the gold colloids modified carbon paste electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 148, p. 253-258, 2010.

[71] LIU, X. Y.; ZENG, X. D.; MAI, N. N.; LIU, Y.; KONG, B.; LI, Y. H.; WEI, W. Z.; LUO, S. L. Amperometric glucose biosensor with remarkable acid stability based on glucose oxidase entrapped in colloidal gold-modified carbon ionic liquid electrode. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 25, n. 12, p. 2675-2679, 2010.

[72] LIU, S. Q.; YU, J. H. ; JU, H. X. Renewable phenol biosensor based on a tyrosinase-colloidal gold modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 540, p. 61-67, 2003.

[73] AGUI, L.; MANSO, J.; YANEZ-SEDENO, P.; PINGARRON, J. M. Amperometric biosensor for hypoxanthine based on immobilized xanthine oxidase on nanocrystal gold-carbon paste electrodes. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 113, p. 272-280, 2006.

[74] HELI, H.; HAJJIZADEH, M.; JABBARI, A.; MOOSAVI-MOVAHEDI, A. A. Copper nanoparticles-modified carbon paste transducer as a biosensor for determination of acetylcholine. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 24, p. 2328-2333, 2009.

[75] BRONDANI, D.; SCHEEREN, C. W.; DUPONT, J.; VIEIRA, I. C. Biosensor based on platinum nanoparticles dispersed in ionic liquid and laccase for determination of adrenaline. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 140, p. 252-259, 2009.

[76] DAVID-PARRA, D.N. **Estudo da dopagem no óxido de manganês tipo espinélio nanoestruturado no desempenho de um sensor potenciométrico para íons lítio**. 2012. 56 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.

[77] BROCK, S.L.; DUAN, N.; TIAN, Z.R.; GIRALDO, O.; ZHOU, H.; SUIB, S.L. A Review of porous manganese oxide materials. **Chemistry of Materials**, v.10, p.2619-2628, 1998.

[78] TEIXEIRA, M.F.S.; CAVALHEIRO, E.T.G.; BERGAMINI, M.F.; MORAES, F.C.; BOCCHI, N. Use of a carbon paste electrode modified with spinel-type manganese oxide as a potentiometric sensor for lithium ions in flow injection analysis. **Electroanalysis**, v.16, p.633-639, 2004.

[79] NITTA, M. Characteristics of manganese nodules as adsorbents and catalysts a review. **Applied Catalysis**, v. 9, p. 151-176, 1984.

[80] YAMADA, A. Lattice instability in $\text{Li}(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 122, p. 160-165, 1996.

[81] TAN, S.; YUE, S.; ZHANG, Y. H. Jahn-Teller distortion induced by Mg/Zn substitution on Mn sites in the perovskite manganites. **Physics Letters A**, v. 319, p. 530-538, 2003.

[82] DONG, S.; YU, R.; YUNOKI, S.; LIU, J. M.; DAGOTTO, E. Double-exchange model study of multiferroic RMnO_3 perovskites. **European Physical Journal B**, v. 71, p. 339-344, 2009.

[83] JHA, A.; PATIL, K. R.; RODE, C. V. Mixed co-Mn oxide-catalysed selective aerobic oxidation of vanillyl alcohol to vanillin in base-free conditions. **ChemPlusChem**, v. 78, p. 1384-1392, 2013.

[84] SHU, Z.; HUANG, W.; HUA, Z.; ZHANG, L.; CUI, X.; CHEN, Y.; CHEN, H.; WEI, C.; WANG, Y.; FAN, X.; YAO, H.; HE, D.; SHI, J. Template-free synthesis of mesoporous X-Mn (X = Co, Ni, Zn) bimetal oxides and catalytic application in the room temperature removal of low-concentration NO. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 35, p. 10218-10227, 2013.

[85] PRABU, M.; REDDY, M. V.; SELVASEKARAPANDIAN, S.; SUBBA RAO, G. V.; CHOWDARI, B. V. R. (Li, Al)-co-doped spinel, $\text{Li}(\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8})\text{O}_4$ as high performance cathode for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 88, p. 745-755, 2013.

- [86] HAYASHI, H.; HUANG, R.; OBA, F.; HIRAYAMA, T.; TANAKA, I. Atomistic structure and energetics of interface between Mn-doped γ -Ga₂O₃ and MgAl₂O₄. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 4169-4175, 2011.
- [87] LI, Y.; MA, B.; CHEN, N.; LU, J.; WANG, A.; LIU, L.; LIU, Y.; WANG, W.; LI, X.; CARDONA, Y.; UWAKWEH, O. N. C.; RONG, C.; GAO, J.; LU, J.; XU, Z.; MA, X.; CAO, G. Structural and magnetic properties of LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O₄ spinel oxide. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, p. 4733-4739, 2010.
- [88] FREITAS, B. H.; AMARAL, F. A.; BOCCHI, N.; TEIXEIRA, M. F. S. Study of the potentiometric response of the doped spinel Li_{1.05}Al_{0.02}Mn_{1.98}O₄ for the optimization of a selective lithium ion sensor. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5659-5664, 2010.
- [89] RAJA, M. W.; MAHANTY, S.; BASU, R. N. Influence of S and Ni co-doping on structure, band gap and electrochemical properties of lithium manganese oxide synthesized by soft chemical method. **Journal of Power Sources**, v. 192, p. 618-626, 2009.
- [90] DULA, R.; JANIK, R.; MACHEJ, T.; STOCH, J.; GRABOWSKI, R.; SERWICKA, E. M. Mn-containing catalytic materials for the total combustion of toluene: the role of Mn localisation in the structure of LDH precursor. **Catalysis Today**, v. 119, p. 327-331, 2007.
- [91] AMARAL, F. A.; BOCCHI, N.; BROCCENSCHI, R. F.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA, R. C. Structural and electrochemical properties of the doped spinels Li_{1.05}M_{0.02}Mn_{1.98}O_{3.98}N_{0.02} (M = Ga³⁺, Al³⁺, or Co³⁺; N = S²⁻ or F⁻) for use as cathode material in lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3293-3299, 2010.
- [92] LEE, J. H.; HONG, J. K.; JANG, D. H.; SUN, Y. K.; OH, S. M. Degradation mechanisms in doped spinels of LiM(0.05)Mn(1.95)O(4) (M = Li, B, Al, Co, and Ni) for Li secondary batteries. **Journal of Power Sources**, v. 89, p. 7-14, 2000.
- [93] ROSENBLAT, J. D.; CHA, D. S.; MANSUR, R. B.; MCINTYRE, R. S. Inflamed moods: a review of the interactions between inflammation and mood disorders. **Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry**, v. 53, p. 23-34, 2014.
- [94] BSCHOR, T. Lithium in the treatment of major depressive disorder. **Drugs**, v. 74, p. 855-862, 2014.
- [95] NUGENT, A. C.; DIAZGRANADOS, N.; CARLSON, P. J.; IBRAHIM, L.; LUCKENBAUGH, D. A.; BRUTSCHE, N.; HERSCOVITCH, P.; DREVETS, W. C.; ZARATE, C. A. Neural correlates of rapid antidepressant response to ketamine in bipolar disorder. **Bipolar Disorders**, v. 16, p. 119-128, 2014.

- [96] CHANG, K.; PI, Y.; LU, W.; WANG, F.; PAN, F.; LI, F.; JIA, S.; SHI, J.; DENG, S.; CHEN, M. Label-free and high-sensitive detection of human breast cancer cells by aptamer-based leaky surface acoustic wave biosensor array. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 60, p. 318-324, 2014.
- [97] DWIVEDI, S. K. D.; SAMANTA, K.; YADAV, M.; JANA, A. K.; SINGH, A. K.; CHAKRAVARTI, B.; MONDAL, S.; KONWAR, R.; TRIVEDI, A. K.; CHATTOPADHYAY, N.; SANYAL, S.; PANDA, G. Amino acids derived benzoxazepines: Design, synthesis and antitumor activity. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 23, p. 6816-6821, 2013.
- [98] WU, C.; CHANG, J.. Multifunctional mesoporous bioactive glasses for effective delivery of therapeutic ions and drug/growth factors. **Journal of Controlled Release**, 2014, In press.
- [99] RYBAKOWSKI, J. K.; DMITRZAK-WEGLARZ, M.; DEMBINSKA-KRAJEWSKA, D.; HAUSER, J.; AKISKAL, K. K.; AKISKAL, H. H. Polymorphism of circadian clock genes and temperamental dimensions of the TEMPS-A in bipolar disorder. **Journal of Affective Disorders**, v. 159, p. 80-84, 2014.
- [100] MIURA, I.; KONO, S.; OSHIMA, S.; KANNO-NOZAKI, K.; MASHIKO, H.; NIWA, S.I.; YABE, H. Near-infrared spectroscopy and plasma homovanillic acid levels in bipolar disorder: a case report. **Neuropsychiatric Disease and Treatment**, v. 10, p. 507-511, 2014.
- [101] LIU, X.; ZHANG, T.; SHEN, H.; HONG, B.; PENG, D.; SU, H.; LI, F.; TANG, Y.; LIN, Z.; FANG, Y.; JIANG, K. Nerve growth factor variations in patients with mood disorders: no changes in eight weeks of clinical treatment. **Neuropsychiatric Disease and Treatment**, v. 10, p. 835-840, 2014.
- [102] LEFLON, P.; PLAQUET, R.; ROSE, F.; HENNON, G.; LEDEME, N. Rapid determination of lithium in human serum and urine, at physiological concentrations, by inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 327, p. 301-306, 1996.
- [103] BOLL, M.-C.; BAYLISS, L.; VARGAS-CAÑAS, S.; BURGOS, J.; MONTES, S.; PEÑALOZA-SOLANO, G.; RIOS, C.; ALCARAZ-ZUBELDIA, M. Clinical and biological changes under treatment with lithium carbonate and valproic acid in sporadic amyotrophic lateral sclerosis. **Journal of the Neurological Sciences**, v. 340, p. 103-108, 2014.
- [104] CRETIN, M.; ALERM, L.; BARTROLI, P.; FABRY, P. Lithium determination in artificial serum using flow injection systems with a selective solid-state tubular electrode based on NASICON membranes. **Analytica Chimica Acta**, v. 350, p.7-14, 1997.

- [105] GAZALLE, F. K.; KAPCZINSKI, F. Bipolar disorder: building the path of return to the ideas of Kraepelin. **Revista Brasileira De Psiquiatria**, v. 28, p. 82-82, 2006.
- [106] KANAMURA, K.; TAMURA, H.; SHIRAISHI, S.; TAKEHARA, Z. I. Xps analysis for the lithium surface immersed in gamma-butyrolactone containing various salts. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 913-921, 1995.
- [107] CRETIN, M.; FABRY, P. Detection and selectivity properties of Li^+ -ion selective electrodes based on NASICON type ceramics. **Analytica Chimica Acta**, v. 354, p. 291-199, 1997.
- [108] LLIVINA, L.; COLOMINAS, S.; ABELLÀ, J. Evaluation of the response time of H-concentration probes for tritium sensors in lead–lithium eutectic alloy. **Fusion Engineering and Design**, 2014, In press.
- [109] BORLAND, H.; LLIVINA, L.; COLOMINAS, S.; ABELLÀ, J. Proton conducting ceramics for potentiometric hydrogen sensors for molten metals. **Fusion Engineering and Design**, v. 88, p. 2431-2435, 2013.
- [110] LLIVINA, L.; COLOMINAS, S.; REYES, G.; ABELLA, J. Progress on the development of H-concentration probes in eutectic lead–lithium: Synthesis and characterization of electrochemical sensor materials. **Fusion Engineering and Design**, v. 87, n. 7–8, p. 979-982, 2012.
- [111] TOMAR, J.; AWASTHY, A.; SHARMA, U. Synthetic ionophores for the separation of Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} metal ions using liquid membrane technology. **Desalination**, v. 232, p. 102-109, 2008.
- [112] ERMOLENKO, Y.; YOSHINOBU, T.; MOURZINA, Y.; FURUICHI, K.; LEVICHEV, S.; VLASOV, Y.; SCHÖNING, M. J.; IWASAKI, H. Lithium sensor based on the laser scanning semiconductor transducer. **Analytica Chimica Acta**, v. 459, p. 1-9, 2002.
- [113] BÖHM, S.; OLTHUIS, W.; BERGVELD, P. A generic design of a flow-through potentiometric sensor array. **Microchimica Acta**, v. 134, p. 237-243, 2000.
- [114] CRETIN, M.; FABRY, P.; ABELLO, L. Study of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ for Li^+ potentiometric sensors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, p. 1149-1156, 1995.
- [115] KANO, H.; FENG, Q.; MIYAI, Y.; OOI, K. Equilibrium potentials of spinel-type manganese oxide in aqueous solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, p. 3162-3166, 1993.

- [116] OOI, K.; MIYAI, Y.; KATOH, S.; MAEDA, H. and ABE, M. Topotactic Li⁺ insertion to lambda-MnO₂ in the aqueous phase. **Langmuir**, v. 5, p. 150-157, 1989.
- [117] OOI, K.; MIYAI, Y. and SAKAKIHARA, J. Mechanism of Li⁺ insertion in spinel-type manganese oxide - redox and ion-exchange reactions. **Langmuir**, v. 7, p. 1167-1171, 1991.
- [118] LU, D. S.; LI, W. S.; ZUO, X. X.; YUAN, Z. Z. and HUANG, Q. Study on Electrode Kinetics of Li⁺ Insertion in Li_xMn₂O₄ (0 ≤ x ≤ 1) by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 32, p. 12067-12074, 2007.
- [119] BISQUERT, J. Analysis of the kinetics of ion intercalation - ion trapping approach to solid-state relaxation processes. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 15, p. 2435-2449, 2002.
- [120] VARSANO, F.; CAHEN, D.; DECKER, F.; GUILLEMOLES, J. F.; MASETTI, E. Ion potential diagrams for electrochromic devices. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 12, p. 4212-4218, 1998.
- [121] RAYMUNDO-PEREIRA, P.A.; MARTIN, C.S.; BERGAMINI, M.F.; BOCCHI, N.; TEIXEIRA, M.F.S. Electrochemical evaluation of the a carbon-paste electrode modified with spinel manganese(IV) oxide under low conditions for amperométrico determination of lithium. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 2552-2558, 2011.
- [122] AMATUCCI, G.C.; PEREIRA, N.; ZHENG, T.; PLITZ, I.; TARASCON, J.M. Enhancement of the electrochemical properties of LiMn₂O₄ through chemical substitution. **Journal of Power Sources**, v.81, p.39-43, 1999.
- [123] CHEN, L. Q.; HUANG, X. J.; KELDER, E.; SCHOONMAN, J. Diffusion Enhancement in Li_xMn₂O₄. **Solid State Ionics**, v. 76, n. 1-2, p. 91-96, 1995.
- [124] SUN, Y. K.; YOON, C. S.; KIM, C. K.; YOUN, S. G.; LEE, Y. S.; YOSHIO, M.; OH, I. H. Degradation mechanism of spinel LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O₄ cathode materials on high temperature cycling. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 2519-2522, 2001.
- [125] AMARAL, F.A., **Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélios de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio**. 2005. 194 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2005.

[126] BAO, S. J.; LIANG, Y. Y.; ZHOU, W. H.; HE, B. L.; LI, H. L. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ by microwave-assisted sol-gel method. **Journal of Power Sources**, v. 154, n. 1, p. 239-245, 2006.

[127] SATO, K.; POOJARY, D. M.; CLEARFIELD, A.; KOHNO, M.; INOUE, Y. The surface structure of the proton-exchanged lithium manganese oxide spinels and their lithium-ion sieve properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 131, n. 1, p. 84-93, 1997.

[128] BUCK, R. P.; LINDNER, E. Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes - (Iupac Recommendations 1994). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 12, p. 2527-2536, 1994.

[129] TEIXEIRA, M. F. S.; MORAES, F. C.; FATIBELLO-FILHO, O.; BOCCHI, N. Voltammetric determination of lithium ions in pharmaceutical formulation using a λ - MnO_2 -modified carbon-paste electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 443, n. 2, p. 249-255, 2001.

[130] TEIXEIRA, M.F.S.; FATIBELLO-FILHO, O.; FERRACIN, L.C.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. A λ - MnO_2 -based graphite-epoxy electrode as lithium ion sensor. **Sensors and Actuators B**, v.67, p.96-100, 2000.

[131] COULDUR, F.; ANDAC, M.; ISILDAK, I.; SAKA, T. A micro-sized PVC membrane Li^+ selective without internal filling solution and its medical applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.626, p.30-35, 2009.

[132] GUPTA, V.K.; CHANDRA, S.; AGARWAL, S.; LANG, H. Lithium-selective potentiometric sensor based on a second generation carbosiloxane dendrimer. **Sensors and Actuators B**, v.107, p.762-767, 2005.

[133] UMEZAWA, Y.; BUHLMANN, P.; UMEZAWA, K.; TOHDA, K.; AMEMIYA, S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes Part I. Inorganic cations - (Technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 10, p. 1851-2082, 2000.

[134] XIAO, L. F.; ZHAO, Y. Q.; YANG, Y. Y.; CAO, Y. L.; AI, X. P.; YANG, H. X. Enhanced electrochemical stability of Al-doped LiMn_2O_4 synthesized by a polymer-pyrolysis method. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 545-550, 2008.

[135] SONG, D.; IKUTA, H.; UCHIDA, T.; WAKIHARA, M. The spinel phases $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0, 1/12, 1/9, 1/6, 1/3$) and $\text{Li}(\text{Al},\text{M})(1/6)\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$) as the cathode for rechargeable lithium batteries. **Solid State Ionics**, v. 117, n. 1-2, p. 151-156, 1999.