

SILICATOS LUMINESCENTES COMO SENSORES QUÍMICOS. Mauro Anísio da Silva Ribeiro¹, Ana Maria Pires¹, Marcos Fernando de Souza Teixeira¹, Marian Rosaly Davolos². - Área: Exatas – Química – ¹Departamento de Química, Física e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente; ²Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química – Campus de Araraquara.

Materiais luminescentes são sólidos que convertem certos tipos de energia em radiação eletromagnética além da radiação térmica. Eles estão entre os materiais com propriedades ópticas mais utilizados dentro da tecnologia atual¹ e são geralmente utilizados em dispositivos de imagem.

No luminóforo $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, o Eu^{2+} é estabilizado sob atmosfera redutora em sítios do Ba^{2+} , emitindo no azul, e sob atmosfera não redutora permanece no sistema como Eu^{3+} (emissão no vermelho). Neste caso, ocorre um mecanismo de compensação de carga que gera associados do tipo $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-2}$. As propriedades luminescentes de Eu(III) são devido às transições eletrônicas no orbital $4f^6$ incompleto, o que possibilita o uso desses elementos como sonda estrutural em vários sistemas^{3,4,5}.

Em sensores químicos, o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados tem crescido em interesse na identificação de analitos a partir da sua interação com sistemas que envolvam mudanças de estado de oxidação⁶. Apesar da grande versatilidade e perspectivas apresentadas pelos sensores eletroquímicos, a utilidade de um eletrodo é muitas vezes limitada devido a uma passivação gradual de sua superfície, que é consequência principalmente da adsorção dos produtos da própria reação de óxido-redução utilizada na detecção, ou ainda, dos subprodutos destas reações que podem se polimerizar e se depositar sobre a superfície dos eletrodos. Além disso, a sensibilidade de muitos analitos importantes pode ser prejudicada em função da cinética de transferência de elétrons entre estes compostos e os materiais dos eletrodos serem excessivamente lenta⁷. Uma outra limitação é a dificuldade de discriminar entre compostos alvos que possuam características redox similares⁷.

O desenvolvimento de eletrodos eletroquímicos possui um grande interesse na comunidade científica, que pode ser comprovado pela quantidade crescente de publicações sobre este tipo de sensor. Tais dispositivos têm sido empregados na análise de um vasto número de substâncias de interesse clínico, biológico, ambiental e industrial. Entretanto, estes sensores ainda apresentam limitações, principalmente em relação à seletividade e robustez. Na construção do eletrodo a espécie que será sensível ao analito deve estar incorporada ao mesmo na forma de um filme fino⁸.

Filmes finos desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. São utilizados nas conexões das regiões ativas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais dos dispositivos, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante e como barreira para a dopagem. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor⁹.

A importância do processo sol-gel está baseada em uma variedade de aplicações em diferentes áreas do conhecimento. Precursores de uma série de materiais tais como fibras, filmes finos e vidros podem ser preparados utilizando-se esta técnica. Em especial, filmes finos têm atraído a atenção devido à formação de poros em sua estrutura, os quais podem originar sensores químicos e membranas seletivas^{10,11,12}. A preparação de óxidos através do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânicas de alcóxidos de diferentes metais^{13,14}. Uma solução do precursor molecular é convertida por uma reação química em um sol ou um gel que, ao secar, resulta em material sólido. Isto permite a produção de materiais de alta pureza a baixas temperaturas e com diferentes composições, microestruturas entrelaçadas e com maior homogeneidade química. Além disso, podem ser obtidos filmes ou fibras diretamente de sóis ou géis utilizando-se das técnicas como "dip-coating, spin-coating, spray-drying"¹⁵.

O objetivo deste trabalho é a investigação de sistemas luminescentes compostos por matrizes a base de silicatos para estabilização de metais divalentes e dopagem com Eu^{3+} . O sistema inicial escolhido foi o $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$.

Silicato de bário dopado com Eu(2\%) foi previamente preparado a partir de síntese de estado sólido. Neste procedimento experimental, partiu-se de quantidades estequiométricas dos reagentes (carbonato de bário, sílica e óxido de európio) de forma a obter-se em torno de 0,5 g produto. A

mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata durante vinte minutos e posteriormente transferida para uma barquinha de alumina, a qual foi colocada em um tubo de alumina inserido no forno tubular. Uma amostra foi preparada em atmosfera inerte através da passagem de um fluxo contínuo de argônio e outra foi obtida colocando-se uma barquinha contendo carvão ativo na entrada do tubo de alumina, para que, com a elevação da temperatura, o CO gerado pela oxidação do carvão fosse arrastado através de um fluxo contínuo e lento de argônio. A temperatura de aquecimento em ambos os casos foi mantida a 1200°C durante 4 horas, sendo que após o término da reação a amostra foi retriturada e reaquelada nas mesmas condições¹⁶.

As amostras foram analisadas por difratometria de raios X e espectroscopia vibracional de absorção na região do IV, confirmando a obtenção da fase Ba₂SiO₄, e a presença de modos vibracionais característicos do grupo ortossilicato. A partir de medidas prévias de espectroscopia de luminescência no UV-vis de ambas amostras, observa-se comportamento espectroscópico distinto das mesmas. A amostra preparada em atmosfera inerte apresenta espectro de emissão característico do íon Eu(III), Figura 1a, cuja atribuição das transições está indicada na própria Figura. Já a amostra tratada em atmosfera redutora apresenta transições relativas a ambas espécies, Eu(II) e Eu(III), Figura 1b, dependendo do comprimento de onda monitorado, o que é facilmente detectado já que o íon Eu(II), diferentemente do Eu(III), possui bandas largas tanto na excitação quanto na emissão.

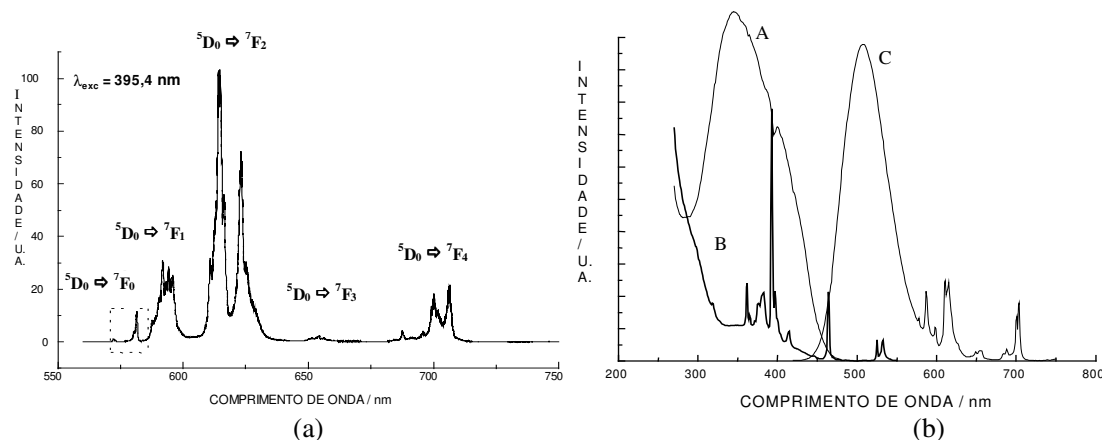


Figura 1 – (a) Espectro de emissão da amostra de Ba₂SiO₄:Eu preparada em atmosfera inerte, com excitação fixa em 395 nm; (b) Espectros de excitação e de emissão da amostra Ba₂SiO₄:Eu preparada em atmosfera redutora com comprimentos de onda de emissão fixos em 505 nm (A) e 611 nm (B) e comprimento de onda de excitação fixo em 395 nm (C), respectivamente. Todos os espectros foram medidos a temperatura ambiente.

Fica evidente então, que o sistema apresentado possui uma sensibilidade muito alta quanto à presença ou não de atmosfera redutora. A facilidade de detecção da espécie Eu(II) quando esta é gerada, também deve ser ressaltada. Desta forma, verifica-se que o material luminescente Ba₂SiO₄:Eu é muito promissor para futuros testes como modificador de superfície de eletrodos na identificação de analitos com natureza redutora. Como perspectivas deste projeto tem-se como prioridade o recobrimento de superfícies de eletrodos utilizando inicialmente o luminóforo Ba₂SiO₄:Eu³⁺ preparado via síntese de estado sólido e estudo do seu comportamento frente à presença de analitos com caráter redutor. Paralelamente deve-se buscar rotas sintéticas alternativas, como sol-gel, que proporcionem a obtenção deste material na forma de partículas finas, de preferência nanométrica, o que vai certamente otimizar o desempenho do eletrodo modificado em questão.

Referências Bibliográficas

¹ http://www.iq.unesp.br/acontece/reportagem/anterior/05_11_2002a.htm, acessado dia 14 de Setembro de 2006.

-
- ² PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R.; MALTA, O. M. L.; **Journal of Luminescence**, v.72-74, p.244-246, 1997.
- ³ CALEFI, P. S. et al. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.247, p.120-123, 1999.
- ⁴ CIUFFI, K. J. et al. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.304, p.126-133, 2002.
- ⁵ NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; **Materials Chemistry and Physics**, v.74, p.19-22, 2002.
- ⁶ TEIXEIRA, M. F. S.; DOCKALB E. R.; CAVALHEIRO E. T. G., **Sensors and Actuators B**, v.106, p.619-625, 2005.
- ⁷ WANG, J.; **Electroanalysis**, v.3, p.255-259, 1991.
- ⁸ http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000300016, acessado dia 15 de Setembro de 2006.
- ⁹ www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf, acessado dia 3 de Outubro de 2006.
- ¹⁰ LERAY, I.; VERNIÈRES, M. C.; CHARRETON, C. B.; **Sensors and Actuator B**, v.54, p.243-251, 1999.
- ¹¹ LOBNIK, A. et al. **Analytica Chimica Acta**, v.367, p.159-165, 1998.
- ¹² D'AMICO, A. et al. **Sensors and Actuators B**, v.65, p.209-215, 2000.
- ¹³ NASSAR, E. J. et al. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, p.221-225, 2002.
- ¹⁴ NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; **Química Nova**, v.25, p.27-31, 2002.
- ¹⁵ LIVAGE, J.; **Materials Fórum**, v.43, p.152-153, 1994.
- ¹⁶ PIRES, A. M. **Obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de ortossilicato de bário e zinco dopado com európio e manganês**. 1995. 147f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.