

Eletoatividade para peróxido de hidrogênio de um filme de sílica aminofuncionalizada contendo nanoclusters de silicotungstato

Electroactivity toward hydrogen peroxide of an aminofunctionalized silica film containing silicotungstate nanoclusters

Julia Helena de Paula¹ , Victória de Oliveira Margarido¹ ,
Adriano Lopes de Souza¹ 

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação. Campus Araras, Rodovia Anhanguera, Km 174, PO Box 153, 13604-900, Araras, SP, Brasil.
e-mail: julia_depaula@hotmail.com; victoriarmargarido@gmail.com; adrianosouza@ufscar.br

RESUMO

O Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um poderoso agente oxidante usado, por exemplo, em processos oxidativos avançados e biossensores de glicose. Embora a reação de eletroredução de H_2O_2 tenha sido estudada usando nanoclusters de polioxometalatos (POMs) como eletrocatalisadores, não há dados disponíveis na literatura relatando tal estudo usando nanoclusters de POMs imobilizados em materiais híbridos como silicato modificado organicamente (ormosil) pelo processo sol-gel. Neste estudo, as propriedades eletrocatalíticas de um filme de ormosil híbrido contendo 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS) e ácido silicotúngstico (HSiW), um POM do tipo Keggin, para H_2O_2 foram avaliadas. Experimentos de voltametria cíclica verificaram que H_2O_2 foi eletrorreduzido por este filme de ormosil híbrido em $-0,17$ V vs. Ag/AgCl em meio ácido, pH 3,0, e na faixa de concentração de $4,6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} a $2,3 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . O espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P indicou que os clusters de HSiW mantiveram suas estruturas íntegras na rede ormosil. O espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier demonstrou que HSiW e a rede ormosil interagem por meio de interações eletrostáticas. Os resultados apresentados aqui mostram que o ormosil híbrido com APTS e HSiW pode contribuir para o aperfeiçoamento do campo de detecção/identificação de H_2O_2 .

Palavras-chave: Polioxometalato; Processo Sol-Gel; Peróxido de Hidrogênio; Filme Híbrido Orgânico-Inorgânico; Ormosil.

ABSTRACT

Hydrogen peroxide (H_2O_2) is a powerful oxidizing agent used, for example, in advanced oxidative processes and glucose biosensors. Although the electroreduction reaction of H_2O_2 has been studied using polyoxometalate (POM) nanoclusters as electrocatalysts, there are not data available in the literature reporting such study using POM nanoclusters immobilized in hybrid materials as organically modified silicate (ormosil) by sol-gel process. In this study, electrocatalytic properties of a hybrid ormosil film containing 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) and silicotungstic acid (HSiW), a Keggin type POM cluster, toward H_2O_2 have been evaluated. Cyclic voltammetry experiments showed that H_2O_2 was electroreduced by this hybrid ormosil film at $-0,17$ V vs. Ag/AgCl in acidic medium, pH 3,0, and in the concentration range from $4,6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} to $2,3 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance Spectrum indicated that HSiW clusters maintained their structures in the ormosil network. Fourier Transform Infrared Spectrum demonstrated that HSiW and the ormosil network interact through electrostatic interactions. These findings indicate that the hybrid ormosil with APTS and HSiW can contribute to the field of H_2O_2 recognition.

Keywords: Polyoxometalate; Sol-Gel Process; Hydrogen Peroxide; Organic-Inorganic Hybrid Film; Ormosil.

1. INTRODUÇÃO

A melhora ou aprimoramento de uma dada propriedade como resultado da combinação de compostos orgânicos e inorgânicos é a principal motivação para a produção dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos [1]. O processo sol-gel é uma via de síntese utilizada na obtenção destes materiais híbridos, os quais têm se destacado nos últimos anos, por exemplo, no desenvolvimento de biomateriais [2], materiais fotoativos [3] e revestimentos para proteção contra a corrosão [4]. Alcóxidos de silício com a funcionalidade orgânica de interesse podem ser usados como compostos orgânicos no processo. A fase sol é iniciada durante as reações de hidrólise destes alcóxidos para a produção de compostos com grupos $-SiOH$, chamados de silanóis, e prossegue em reações de condensação destes últimos para dar origem a compostos com ligações siloxano, $-Si-O-Si-$ [5, 6]. Reações de condensação sucessivas dão origem à fase gel e também à formação dos poros na rede de silicato ou sílica que, em decorrência do emprego do alcóxido de silício com a função orgânica, recebe o nome de sílica ou silicato organicamente modificada, abreviada por ormosil, do inglês “organically modified silicate” [7, 8].

Polioxometalatos (POMs) são nanoclusters de óxidos de metais de transição, como molibdênio e tungstênio [9], cuja propriedade de manutenção da estrutura molecular mediante reações de transferência eletrônica [10] os tem destinados à produção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos para aplicações em áreas da fotoquímica, fotocatálise, foto(eleto)química e no melhoramento de dispositivos como capacitores e baterias [11–13]. Por serem aniônicos, os POMs quando empregados como compostos inorgânicos na obtenção de materiais híbridos pelo processo sol-gel, comumente produzem híbridos da classe I [14] já que apenas interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações de van der Waals podem estar presentes nesta classe.

As propriedades eletrocatalíticas de POMs suportados em uma dada matriz ou em solução, têm sido exploradas e reportadas na literatura há mais de 20 anos [15]. Referente a POMs imobilizados, alguns exemplos de moléculas muito utilizadas nestes estudos são dióxido de carbono, bromato, persulfato, nitrito e peróxido de hidrogênio [16]. Particularmente sobre o peróxido de hidrogênio, podem ser encontrados na literatura trabalhos onde a faixa de potencial para eletroredução do mesmo ocorreu aproximadamente entre $-0,35$ V a $-0,80$ V vs. Ag/AgCl [17–20]. No entanto, um valor elevado de potencial significa que termodinamicamente uma maior energia é necessária para que o processo ocorra [21]. Assim, a busca por materiais capazes de realizar a mesma reação, mas utilizando uma menor energia é extremamente viável, principalmente no caso do peróxido de hidrogênio que é um oxidante importante empregado nos processos oxidativos avançados como Foto-Fenton e Fenton, bem como na quantificação de glicose [22–24]. Além disso, materiais híbridos do tipo ormosil contendo algum POM não foram utilizados no estudo da reação de eletroredução de peróxido de hidrogênio.

Neste trabalho, um filme de ormosil híbrido contendo ácido silicotúngstico (HSiW), um POM do tipo Keggin, e 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS) foi produzido e sua capacidade de eletroredução de peróxido de hidrogênio foi avaliada. A estrutura dos POMs do tipo Keggin possui no centro um tetraedro XO_4 , onde X pode ser P, Si ou As e este está rodeado por 4 grupos de tríades (M_3O_{13}) onde M é ou Mo ou W, resultando na fórmula molecular $[XM_{12}O_{40}]^n$ [25]. A morfologia do filme de ormosil híbrido de APTS e HSiW foi estudada por Microscopia de Força Atômica. O ormosil híbrido em pó (xerogel) foi caracterizado por técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido e de absorção na região do infravermelho para obtenção de informações de caráter estrutural e interações moleculares.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Ácido silicotúngstico hidratado 99,9% (HSiW), (3-aminopropil) triétoxissilano $\geq 98\%$ (APTS) e tetraetilortosilicato 98% (TEOS) foram obtidos da empresa SIGMA-Aldrich e usados sem purificação prévia. Ácido sulfúrico (98%), acetona (99,5%) e peróxido de hidrogênio (35%) foram adquiridos da empresa Synth. Todas as soluções foram preparadas em água deionizada com resistividade $\geq 18,0$ M Ω cm. Gás nitrogênio comercial foi adquirido da empresa (Oxi Araras).

2.2 Preparo do ormosil híbrido de APTS e HSiW e deposição do filme sobre eletrodo de ouro

O procedimento usado para a síntese do ormosil foi similar ao descrito em [26]. Em um béquer de polipropileno de 50 mL, foram adicionados 25 mL de acetona seguido de 0,25 mmol (59 μ L) de APTS, 0,26 mmol (58 μ L) de TEOS, 0,78 mmol (14 μ L) de água deionizada e 100 μ L de uma solução aquosa de ácido sulfúrico (pH 0,80). Esta mistura foi mantida sob agitação magnética por 5 minutos e em seguida, foram adicionados 25 mL de uma solução contendo 0,040 mmol (0,11g) de HSiW em acetona. A agitação magnética permaneceu por mais 15 minutos e a mistura resultante encaminhada para o preparo dos filmes.

A preparação do filme de ormosil híbrido de APTS e HSiW se deu através da imersão de lâminas de ouro de 3 cm² pelo método de “dip coating”, em temperatura ambiente, com auxílio de um elevador vertical, modelo ND-R Rotary Dip Coater da Nadetech Innovations. Em cada filme, foram feitas 20 deposições (20 ciclos de imersão/emersão) com velocidades de imersão e emersão do substrato na mistura de 150 mm min⁻¹. Após cada etapa de deposição, o filme foi mantido ao ar por um minuto para secagem. O filme híbrido produzido foi armazenado em um frasco de polipropileno para secagem e submetido aos experimentos eletroquímicos somente no dia seguinte. Tal prática contribuiu para a obtenção de uma densidade de corrente constante para o filme.

A mistura contendo o ormosil híbrido de APTS e HSiW utilizada na preparação do filme foi mantida ao ar até completa evaporação do solvente. Neste estágio, o pó resultante (xerogel) foi encaminhado para análises espectroscópicas.

2.3 Experimentos eletroquímicos

Experimentos de Voltametria Cíclica foram conduzidos em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos com volume de 25 mL. O eletrodo de referência empregado foi o de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), o contra eletrodo uma placa de platina de 1cm², e a lâmina de ouro modificada com o filme híbrido foi usada como eletrodo de trabalho com área geométrica aproximadamente de 1 cm². Um potenciostato PGSTAT101 Auto Lab da Methrom foi usado para realização dos experimentos. Uma solução aquosa de ácido sulfúrico com pH 3,0 foi empregada como eletrólito suporte. Esta escolha foi feita porque HSiW não é estável em pH acima de 4,0 [27]. Além disso, na janela de potencial de trabalho, menores valores de pH favoreceriam a ocorrência da reação de evolução de hidrogênio, já que HSiW eletrocatalisa esta reação [28]. Antes da realização dos experimentos, gás nitrogênio foi borbulhado no eletrólito suporte dentro da célula eletroquímica por 10 minutos. Durante a realização dos experimentos, um fluxo de gás permaneceu acima da solução do eletrólito suporte para manter a atmosfera inerte. Soluções de peróxido de hidrogênio foram preparadas no momento da análise (em solução aquosa de ácido sulfúrico pH 3,0). Cada experimento foi repetido três vezes.

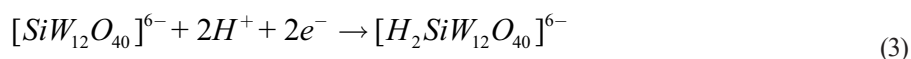
2.4 Análises espectroscópicas e de microscopia de força atômica

Experimentos de Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alta resolução no estado sólido e de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizados com o xerogel do ormosil híbrido de HSiW e APTS. As imagens de Microscopia de Força Atômica do filme de ormosil híbrido de APTS e HSiW sobre o eletrodo de ouro foram obtidas em um equipamento da Bruker através do método de contato intermitente usando uma ponteira de silício com constante elástica de 40 N m⁻¹ e frequência de ressonância de 330 kHz.

O espectro de RMN do núcleo de ²⁹Si foi obtido através de um espectrômetro da Bruker com campo magnético de 9,4 T e rotação de ângulo mágico de 15 KHz. O espectro de FTIR foi obtido utilizando pastilha de KBr contendo o xerogel do ormosil híbrido em um equipamento da Bruker.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento eletroquímico para o filme de ormosil híbrido de APTS e HSiW depositado sobre uma lâmina de ouro está mostrado na Figura 1A. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na janela de potencial de -0,20 a +0,20 V vs. Ag/AgCl usando como eletrólito suporte uma solução aquosa de ácido sulfúrico com pH 3,0 e nas velocidades de varredura de 10 mV s⁻¹, 20 mV s⁻¹, 50 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹ e 200 mV s⁻¹. O potencial formal (E⁰) para o processo eletroquímico obtido foi de E⁰ = -0,077 ± 0,012 V vs. Ag/AgCl. E⁰ é definido como a média aritmética dos potenciais de pico: E⁰ = (E_{p_a} + E_{p_c})/2, onde E_{p_a} é o potencial de pico anódico e E_{p_c} é o potencial de pico catódico. De acordo com Keita e Nadjo [29] e Sadakane e Steckhan [15], o comportamento eletroquímico do HSiW em solução, obtido através de experimentos de voltametria cíclica, exibiu três potenciais de pico de redução em -0.220 V, -0.420 V and -0.580 V vs. eletrodo de calomelano saturado (ECS), onde o eletrólito suporte foi uma solução de ácido perclórico 1 mol L⁻¹. Os dois primeiros picos foram atribuídos a reações de redução envolvendo apenas 1 elétron, enquanto que ao terceiro foi atribuído uma reação de redução envolvendo 2 elétrons, conforme as equações químicas a seguir:



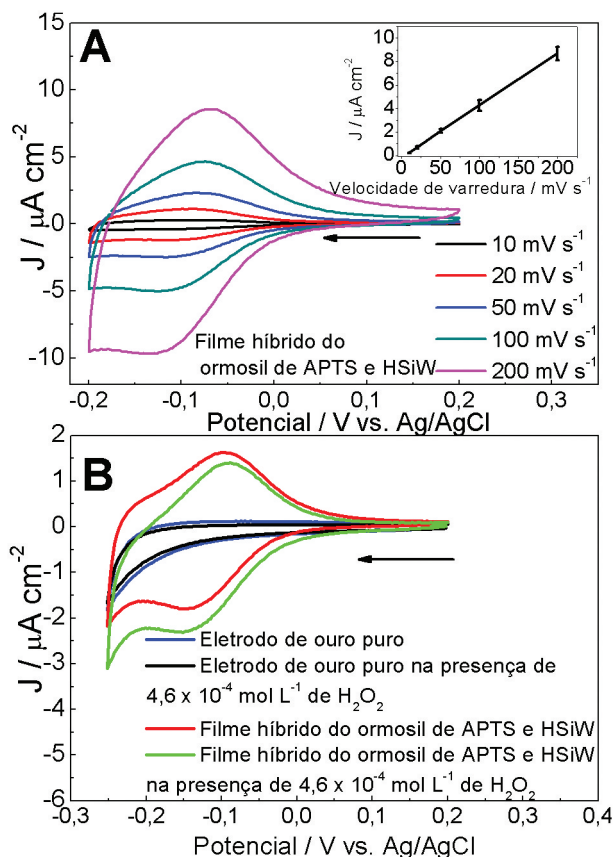


Figura 1: A) Voltamogramas cíclicos para o filme do ormosil híbrido de APTS e HSiW sobre eletrodo de ouro nas velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} , 20 mV s^{-1} e 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} e 200 mV s^{-1} . O eletrólito suporte utilizado foi uma solução aquosa de ácido sulfúrico pH 3,0. O encarte desta Figura exhibe a variação da densidade de corrente (J) do processo eletroquímico em função das velocidades de varredura. B) Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de ouro puro e para o mesmo filme da Figura 1A) na ausência e na presença de uma solução aquosa de H_2O_2 $4,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, empregando como eletrólito suporte uma solução aquosa de ácido sulfúrico pH 3,0. A velocidade de varredura foi de 20 mV s^{-1} .

Desta forma, o processo eletroquímico mostrado na Figura 1A é atribuído à reação que ocorre na equação 1. O potencial formal para HSiW immobilizado em um eletrodo de carbono vítreo encontrado por KEITA *et al.* [29] foi de $-0,090 \text{ V vs. ECS}$, e obtido através de voltametria cíclica usando uma solução aquosa de ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Portanto, um valor menor do que o encontrado aqui para HSiW immobilizado no filme de ormosil híbrido com APTS sobre eletrodo de ouro. O encarte da Figura 1A mostra o comportamento linear da densidade de corrente de pico anódico de cada voltamograma cíclico em função da sua respectiva velocidade de varredura, o que comprova que HSiW está adsorvido na superfície do eletrodo [30].

A Figura 1B mostra os voltamogramas cíclicos realizados em uma solução aquosa de ácido sulfúrico pH 3,0 como eletrólito suporte tanto para o eletrodo de ouro puro na ausência e na presença de H_2O_2 na concentração de $4,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, quanto para o filme híbrido do ormosil de APTS e HSiW nas mesmas condições. Todos os voltamogramas cíclicos da Figura 1B foram obtidos na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Para o filme híbrido na presença de H_2O_2 , há uma queda na densidade de corrente de oxidação e um aumento na densidade de corrente de redução. Este comportamento é atribuído à eletroredução do H_2O_2 pelo filme híbrido. Quando o comportamento do eletrodo de ouro puro na presença de H_2O_2 é analisado, não foi observada nenhuma variação significativa no voltamograma cíclico, o que torna inconclusiva a ocorrência da eletroredução da molécula pelo eletrodo puro.

A Figura 2A mostra os voltamogramas cíclicos para o filme híbrido do ormosil de APTS e HSiW na presença de H_2O_2 , em concentrações variando de $4,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Esses voltamogramas foram obtidos em uma solução aquosa de ácido sulfúrico pH 3,0 e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Observa-se que em todos os casos, a eletroredução de H_2O_2 pelo filme ocorreu no potencial de $-0,17 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. A eletroatividade para H_2O_2 de outros filmes contendo POMs mostra que os resultados obtidos aqui estão termodinamicamente mais favoráveis pois foram obtidos em um valor de potencial menor. Recentemente, BERBÉC *et al.* [31] produziram um filme de óxido de grafeno reduzido com nanopartículas de prata (AgNP) e

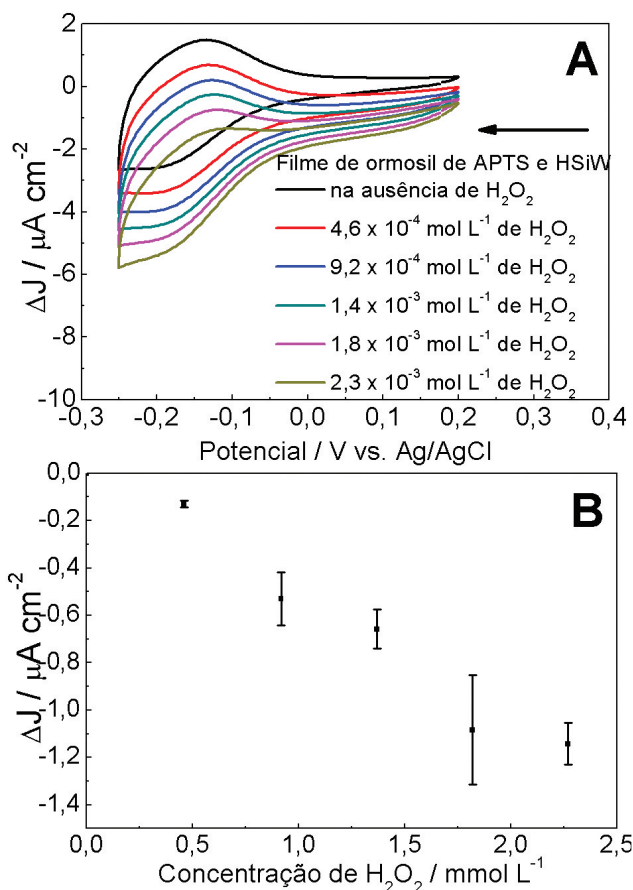


Figura 2: A) Voltamogramas cíclicos para o filme de ormosil híbrido de APTS e HSiW sobre eletrodo de ouro na presença de H₂O₂ em concentrações entre 4,6 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ a 2,3 x 10⁻³ mol L⁻¹ e na velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. O eletrólito suporte utilizado nos experimentos foi uma solução aquosa de ácido sulfúrico pH 3,0. B) Variação da densidade de corrente (ΔJ) do filme de ormosil híbrido de APTS e HSiW em função da concentração de H₂O₂.

HSiW sobre eletrodo de carbono vítreo (ECV) e constataram que H₂O₂ foi reduzida no potencial de -0,40 V vs. ECS em uma solução tampão fosfato pH 6,0. Já a faixa de concentração obtida pelos autores foi similar àquela encontrada aqui. De forma análoga, ZHANG *et al.* [18] produziram um filme de óxido de grafeno reduzido com nanopartículas de ouro (AuNP) e um POM do tipo Dawson, representado por P₈W₄₈, sobre eletrodos de óxido de índio e estanho (ITO). Os autores constataram que o eletrodo eletroreduziu H₂O₂ no potencial de -0,60 V vs. Ag/AgCl em tampão fosfato pH 7,0 e em concentrações de H₂O₂ maiores que as obtidas aqui. POURBEYRAM [32] produziu filmes camada-por-camada sobre eletrodos de ouro contendo ácido mercaptopropiônico, íons zircônio e o POM ácido fosfomolibdico (HPMo). O potencial de eletroredução de H₂O₂ foi de +0,050 V vs. Ag/AgCl e a faixa de concentração de 0,10 a 20 μmol L⁻¹ em pH 1,0. Outros trabalhos onde filmes contendo POMs foram empregados para a eletroredução de H₂O₂, também mostraram valores de potenciais de eletroredução maiores e faixas de concentração similares aos obtidos aqui [33–35]. A Tabela 1 mostra o tipo de eletrodo e o respectivo potencial de eletroredução de H₂O₂ para alguns trabalhos da literatura. É importante destacar que o potencial padrão para o ECS a 25°C é +0,244 V com relação ao eletrodo normal de hidrogênio. Já o potencial padrão para o eletrodo de Ag/AgCl saturado é +0,199V também com relação ao eletrodo normal de hidrogênio, também a 25°C [36]. Embora o mecanismo da reação de eletroredução não tenha sido estudado aqui, espera-se que ela ocorra entre HSiW reduzido e H₂O₂ para produzir H₂O, O₂ e HSiW reoxidado, de maneira similar àquela reportada por TOTH *et al.* [37] na eletroredução de H₂O₂ em meio ácido por um POM do tipo Keggin monossubstituído contendo Fe (III). A Figura 2B mostra os valores de ΔJ, diferença das densidades de corrente para o filme de ormosil de APTS e HSiW na presença e na ausência de H₂O₂, para os voltamogramas cíclicos da Figura 2A. Nota-se que a faixa de linearidade ficou entre 4,6 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ a 1,4 x 10⁻³ mol L⁻¹.

As Figuras 3A e 3B mostram respectivamente o espectro de RMN para o núcleo de ²⁹Si e o espectro de FTIR para o xerogel do ormosil híbrido de APTS e HSiW. Na Figura 3A, foram identificadas regiões atribuídas como Q³ e Q⁴, respectivamente em -101 ppm e -109 ppm. Nestas regiões descritas como Qⁿ, o “n” indica a quantidade de ligações Si-O-Si presentes no ambiente tetraédrico do silício no ormosil híbrido. Assim,

Tabela 1: Comparação dos valores de potenciais de eletroredução de H₂O₂ para alguns filmes contendo POMs.

Eletrodo/Filme	Potencial de Eletroredução de H ₂ O ₂	Referência
ECV/Óxido Grafeno Reduzido/AgNP/HSiW	-0,40 V vs. ECS	31
ITO/Óxido Grafeno Reduzido/AuNP/P8W48	-0,60 V vs. Ag/AgCl	18
Au/Zr/HPMo	+0,050 V vs. Ag/AgCl	32
ECV/polipirrol/POMs Dawson	-0,30 V vs. Ag/AgCl	33
ECV/[Ru(bpy) ₃] ²⁺ /PW ₁₈	-0,40 V vs. Ag/AgCl	34
Pt/SiO ₂ /HPMo	0,0 V vs. ECS	35
Au/ormosil de APTS e HSiW	-0,17 V vs. Ag/AgCl	Este trabalho

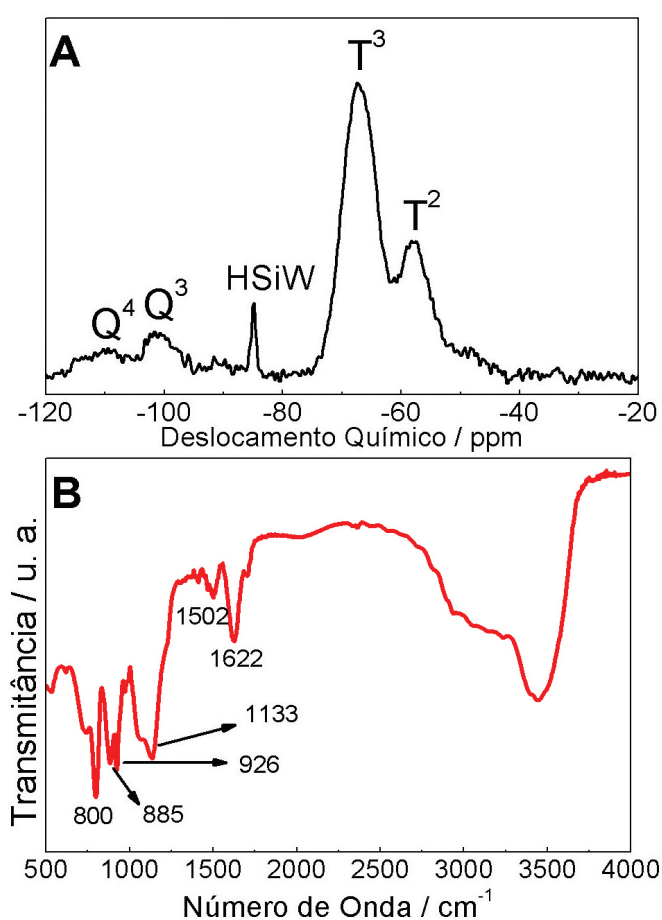


Figura 3: A) Espectro de RMN no estado sólido do núcleo de ²⁹Si para o ormosil híbrido de APTS e HSiW. B) Espectro de FTIR para o ormosil híbrido de APTS e HSiW.

ambientes com três (Q³) e quatro (Q⁴) ligações Si-O-Si estão presentes na matriz. Além disso, regiões descritas como T³ e T², que surgiram respectivamente em -67 ppm e -57 ppm, correspondem a um átomo de silício ligado a três e a dois grupos (Si-O), com ambientes químicos (SiO)₃Si*C e (SiO)₂Si*OHC [38]. O átomo de Si presente no HSiW apareceu em -85 ppm e está de acordo com o reportado em [39]. Na Figura 3B, o espectro de FTIR mostrou bandas surgindo na região entre 800-885 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos assimétricos das tríades W₃O₁₃ e uma banda em 926 cm⁻¹, atribuída ao estiramento assimétrico W-O_t, onde O_t é um átomo de oxigênio terminal do cluster HSiW. As bandas em torno de 1014-1190 cm⁻¹ estão sobrepostas e poderiam ser atribuídas aos seguintes modos: a) acoplamento entre estiramentos assimétricos de W-O_t e P-O, e b) vibrações de estiramentos assimétricos dos grupos Si-O-C e Si-O-Si [40–42]. Já as bandas em 1502 cm⁻¹ e 1622 cm⁻¹ são

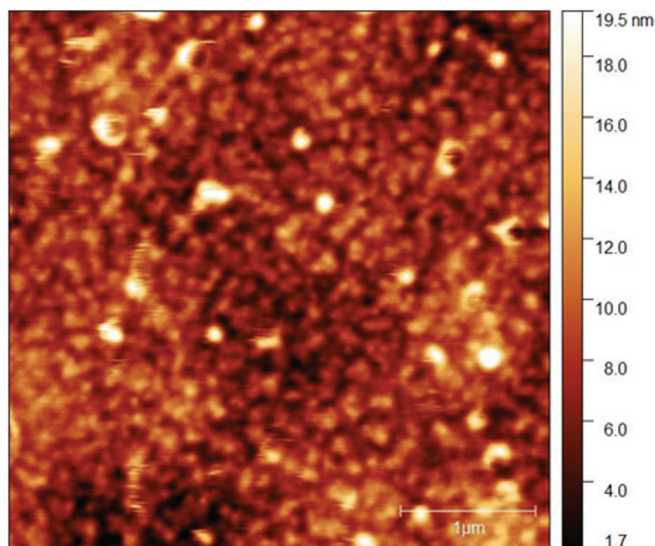


Figura 4: Micrografia obtida por Microscopia de Força Atômica na escala de 4 μm x 4 μm do filme de ormosil híbrido de APTS e HSiW sobre eletrodo de ouro.

atribuídas respectivamente às deformações simétrica e assimétrica dos grupos amino protonados [41]. A partir dos resultados de RMN e FTIR, pode-se afirmar que o HSiW manteve-se íntegro na matriz e interage com a rede de ormosil via interações eletrostáticas, conforme também encontradas entre o POM ácido fosfotúngstico e poli(cloreto de alilamônio) [43].

A Figura 4 mostra uma micrografia obtida por AFM na escala de 4 μm x 4 μm para o filme de ormosil híbrido de APTS e HSiW sobre uma lâmina de ouro. A rugosidade média quadrática (RMS) para este filme foi de 3,23 nm, e o mesmo apresentou uma morfologia com agregados menores e em menor proporção quando comparada às morfologias de outros filmes de ormosil híbridos contendo outro POM, o HPMo. Filmes de ormosil contendo 3-cianopropiltrióxissilano e 3-(trimetoxysilyl)propil metacrilato, ambos com HPMo, apresentaram agregados dispersos nas superfícies e valores de RMS de 22 nm e 35,8 ±9,8 nm, respectivamente [26, 38].

4. CONCLUSÕES

O trabalho realizado aqui produziu um filme de ormosil híbrido orgânico inorgânico de APTS e HSiW sobre eletrodo de ouro e o mesmo eletrodeuziu H₂O₂ em um valor de potencial de -0,17 V vs. Ag/AgCl e em uma faixa de concentração entre 4,6 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ e 2,3 x 10⁻³ mol L⁻¹. Estudos espectroscópicos indicaram que interações eletrostáticas estão presentes entre HSiW e a rede de ormosil e que o POM permaneceu com sua estrutura intacta no material. As contribuições obtidas aqui podem auxiliar no aprimoramento de dispositivos eficazes na identificação de H₂O₂.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo Auxílio Regular à Pesquisa (Processo nº 2015/24136-4) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Processo: 427243/2016-0) pelo auxílio financeiro. JHP e VOM agradecem à FAPESP por suas bolsas de Iniciação Científica, Processo nº 2016/21616-8 e Processo nº 2018/05200-1, respectivamente. Os autores agradecem também ao Laboratório de Microfabricação (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela produção dos eletrodos de ouro utilizados neste trabalho.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SANCHEZ, C., BOISSIERE, C., CASSAIGNON, S., *et al.*, “Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials”, *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 1, pp. 221–238, 2013.
- [2] CATAURO, M., CIPRIOTI, S.V., “Characterization of hybrid materials prepared by sol-gel method for biomedical implementations. A critical review”, *Materials*, v. 14, n. 7, pp. 1–23, 2021.
- [3] PARDO, R., ZAYAT, M., LEVY, D., “Photochromic organic–inorganic hybrid materials”, *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 2, pp. 672–687, 2011.

- [4] FIGUEIRA, R.B., FONTINHA, I.R., SILVA, C.J.R., *et al.*, “Hybrid sol-gel coatings: Smart and green materials for corrosion mitigation”, *Coatings*, v. 6, n. 1, pp. 1–19, 2016.
- [5] HENCH, L.L., WEST, J.K., “The Sol-Gel Process”, *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, pp. 33–72, 1990.
- [6] ALFAYA, A.A.S., KUBOTA, L.T., “A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores”, *Química Nova*, v. 25, n. 5, pp. 835–841, 2002.
- [7] KARAMIKAMKAR, S., NAGUIB, H.E., PARK, C.B., “Advances in precursor system for silica-based aerogel production toward improved mechanical properties, customized morphology, and multifunctionality: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 276, 102101, 2020.
- [8] JOSÉ, N.M., PRADO, L.A.S.A., “Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações”, *Química Nova*, v. 28, n. 2, pp. 281–288, 2005.
- [9] SONG, Y.F., TSUNASHIMA, R., “Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials”, *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 22, pp. 7384–7402, 2012.
- [10] HISKIA, A., MYLONAS, A., PAPAConstantinou, E., “Comparison of the photoredox properties of polyoxometallates and semiconducting particles”, *Chemical Society Reviews*, v. 30, n. 1, pp. 62–69, 2001.
- [11] WALSH, J.J., BOND, A.M., FORSTER, R.J., *et al.*, “Hybrid polyoxometalate materials for photo (electro-) chemical applications”, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 306, pt.1, pp. 217–234, 2016.
- [12] LAI, S.Y., NG, K.H., CHENG, C.K., *et al.*, “Photocatalytic remediation of organic waste over Keggin-based polyoxometalate materials: A review”, *Chemosphere*, v. 263, 128244, pp. 1–23, 2021.
- [13] HORN, M.R., SINGH, A., ALOMARI, S., *et al.*, “Polyoxometalates (POMs): From electroactive clusters to energy materials”, *Energy and Environmental Science*, v. 14, n. 4, pp. 1652–1700, 2021.
- [14] DOLBECQ, A., DUMAS, E., MAYER, C.R., *et al.*, “Hybrid organic-inorganic polyoxometalate compounds: From structural diversity to applications”, *Chemical Reviews*, v. 110, n. 10, pp. 6009–6048, 2010.
- [15] SADAKANE, M., STECKHAN, E., “Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts”, *Chemical Reviews*, v. 2665, n. 96, pp. 219–237, 1998.
- [16] WANG, D., LIU, L., JIANG, J., *et al.*, “Polyoxometalate-based composite materials in electrochemistry: State-of-the-art progress and future outlook”, *Nanoscale*, v. 12, n. 10, pp. 5705–5718, 2020.
- [17] GONG, L.G., QI, X.X., YU, K., *et al.*, “Covalent conductive polymer chain and organic ligand ethylenediamine modified MXene-like- $\{AlW_{12}O_{40}\}$ compounds for fully symmetric supercapacitors, electrochemical sensors and photocatalysis mechanisms”, *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 11, pp. 5709–5720, 2020.
- [18] ZHANG, X., BAO, Y., BAI, Y., *et al.*, “In situ electrochemical reduction assisted assembly of a graphene-gold nanoparticles@polyoxometalate nanocomposite film and its high response current for detection of hydrogen peroxide”, *Electrochimica Acta*, v. 300, pp. 380–388, 2019.
- [19] MUJICA, M.L., SOTOMAYOR-SANTANDER, I., HERMOSILLA-IBÁÑEZ, P., *et al.*, “MWCNT-organaimido Polyoxomolybdate Hybrid Material: Analytical Applications for Amperometric Sensing of Hydrogen Peroxide”, *Electroanalysis*, pp. 1–11, 2021.
- [20] LIU, R., LUO, Y., ZHENG, Y., *et al.*, “Polyoxometalate-like sub-nanometer molybdenum(vi)-oxo clusters for sensitive, selective and stable H₂O₂ sensing”, *Chemical Communications*, v. 56, n. 66, pp. 9465–9468, 2020.
- [21] ANDERSON, A.B., ALBU, T.V., “Ab initio determination of reversible potentials and activation energies for outer-sphere oxygen reduction to water and the reverse oxidation reaction”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, n. 50, pp. 11855–11863, 1999.
- [22] NOGUEIRA, R.F.P., TROVÓ, A.G., SILVA, M.R.A., *et al.*, “Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes”, *Química Nova*, v. 30, n. 2, pp. 400–408, 2007.
- [23] MA, D., YI, H., LAI, C., *et al.*, “Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment”, *Chemosphere*, v. 275, 130104, pp. 1–27, 2021.
- [24] LEE, I., PROBST, D., KLONOFF, D., *et al.*, “Continuous glucose monitoring systems - Current status and future perspectives of the flagship technologies in biosensor research -”, *Biosensors and Bioelectronics*, v. 181, 113054, 2021.
- [25] JEANNIN, Y.P., “The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure”, *Chemical reviews*, v. 98, n. 1, pp. 51–76, 1998.

- [26] CORREIA, L.A., MARGARIDO, V. de O., SOUZA, A.L., “Performance eletrocatalítica frente a nitrito de um filme híbrido de fosfomolibdato e sílica organomodificada”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 24, n. 4, e-12491, 2019.
- [27] JÜRGENSEN, A., MOFFAT, J.B., “The stability of 12-molybdosilicic, 12-tungstosilicic, 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids in aqueous solution at various pH”, *Catalysis Letters*, v. 34, n. 1–2, pp. 237–244, 1995.
- [28] KEITA, B., NADJO, L., “Surface modifications with heteropoly and isopoly oxometalates. Part I. Qualitative aspects of the activation of electrode surfaces towards the hydrogen evolution reaction”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 243, n. 1, pp. 87–103, 1988.
- [29] KEITA, B., NADJO, L., “New aspects of the electrochemistry of heteropolyacids”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 227, n. 1–2, pp. 77–98, 1987.
- [30] ROHLFING, D.F., RATHOUSKÝ, J., ROHLFING, Y., *et al.*, “Functionalized mesoporous silica films as a matrix for anchoring electrochemically active guests”, *Langmuir*, v. 21, n. 24, pp. 11320–11329, 2005.
- [31] BERBEĆ, S., ŻOŁĄDEK, S., WASILEWSKI, P., *et al.*, “Electrochemically Reduced Graphene Oxide – Noble Metal Nanoparticles Nanohybrids for Sensitive Enzyme-Free Detection of Hydrogen Peroxide”, *Electrocatalysis*, v. 11, n. 2, pp. 215–225, 2020.
- [32] POURBEYRAM, S., “Electrocatalytic determination of H₂O₂ on the electrode modified by LBL assembly of polyoxometalates via zirconium ion glue”, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 192, pp. 105–110, 2014.
- [33] ANWAR, N., VAGIN, M., LAFFIR, F., *et al.*, “Transition metal ion-substituted polyoxometalates entrapped in polypyrrole as an electrochemical sensor for hydrogen peroxide”, *Analyst*, v. 137, n. 3, pp. 624–630, 2012.
- [34] AMMAM, M., EASTON, E.B., “Novel organic-inorganic hybrid material based on tris(2,2'-bipyridyl) dichlororuthenium(II) hexahydrate and Dawson-type tungstophosphate K₇[H₄PW₁₈O₆₂]·18H₂O as a bifunctional hydrogen peroxide electrocatalyst for biosensors”, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 161, n. 1, pp. 520–527, 2012.
- [35] SONG, W., LIU, Y., LU, N., *et al.*, “Application of the sol-gel technique to polyoxometalates: Towards a new chemically modified electrode”, *Electrochimica Acta*, v. 45, n. 10, pp. 1639–1644, 2000.
- [36] SAWYER, D.T., SOBKOWIAK, A., ROBERTS JR., J.L., *Electrochemistry for Chemists*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [37] TOTH, J.E., MELTON, J.D., CABELLI, D., *et al.*, “Electrochemistry and redox chemistry of aquaferrotungstosilicate, H₂OFeIII₃SiW₁₁O₃₉5- in the presence of hydrogen peroxide and hydroxyl”, *Inorganic Chemistry*, v. 29, n. 10, pp. 1952–1957, 1990.
- [38] OLÍVIO, P.H.P., CORREIA, L.A., PAULA, J.H., *et al.*, “Exploring electrochemical reactivity toward ametryn of hybrid silicate films with phosphomolybdic acid”, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 229, pp. 13–19, 2018.
- [39] BERRY, F.J., DERRICK, G.R., MORTIMER, M., “Identification and characterisation of stable phases of silicotungstic acid, H₄SiW₁₂O₄₀·nH₂O”, *Polyhedron*, v. 68, pp. 17–22, 2014.
- [40] ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C., FOURNIER, M., FRANCK, R., *et al.*, “Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure”, *Inorganic Chemistry*, v. 22, n. 2, pp. 207–216, 1983.
- [41] BRIDGEMAN, A.J., “Density functional study of the vibrational frequencies of a -Keggin heteropolyanions”, *Chemical Physics*, v. 287, pp. 55–69, 2003.
- [42] SOCRATES, G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.
- [43] SOUZA, A.L., TREMILIOSI FILHO, G., KUBOTA, L.T., *et al.*, “Poly(dimethylsiloxane) as a pre-coating in layer-by-layer films containing phosphotungstate nanoclusters electrochemically sensitive toward s-triazines”, *RSC Advances*, v. 4, n. 56, pp. 29612–29621, 2014.