

Performance eletrocatalítica frente a nitrito de um filme híbrido de fosfomolibdato e sílica organomodificada

Electrocatalytic behavior toward nitrite of a hybrid film of fosfomolybdate and organomodified silica

Leonardo Aparecido Correia¹, Victória de Oliveira Margarido¹,
Adriano Lopes de Souza¹

¹ Departamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus Araras, Rodovia Anhanguera, 13604-900, Araras, SP, Brasil.
e-mail: leo_ap@live.com, victoriamargarido@gmail.com, adrianosouza@ufscar.br

RESUMO

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos nanoestruturados são produzidos com a finalidade de desenvolver e/ou aprimorar uma propriedade de interesse. Uma forma de obtenção de materiais híbridos é através da imobilização de um componente inorgânico em uma rede de sílica organicamente modificada (ormosil). Neste trabalho, um polioxometalato do tipo Keggin, ácido fosfomolibdico (HPMo), foi incorporado em uma rede de sílica modificada com 3-(Trimetoxisilil)propil metacrilato (TMPM) e um filme fino deste material híbrido foi depositado em um eletrodo de ouro pelo método dip coating. A reatividade eletroquímica do filme foi explorada frente ao íon nitrito onde a eletroredução catalítica ocorreu em 0.0 V vs. Ag/AgCl. A faixa linear de concentração foi de 0.20 a 1.0 mmol L⁻¹ usando voltametria cíclica em meio ácido pH 1.0. Dados espectroscópicos de Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P mostraram que HPMo permanece íntegro na rede de ormosil. Além disso, HPMo está interagindo com grupos metacrilato através de ligações de hidrogênio conforme mostrado por espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho. O filme híbrido desenvolvido aqui poderia ser usado para o aperfeiçoamento de sistemas capazes de detectar nitrito.

Palavras-chave: sílica organicamente modificada, ácido fosfomolibdico, filme híbrido, nitrito.

ABSTRACT

Nanostructured organic-inorganic hybrid materials are produced for the purpose of developing and / or enhancing a property of interest. One way of obtaining hybrid materials is by immobilizing an inorganic component in an organically modified silica (ormosil) network. In this study, a Keggin type polyoxometalate, phosphomolybdic acid (HPMo), was entrapped into a silica network modified with 3- (Trimethoxysilyl) propyl methacrylate (TMPM) and a thin film of this hybrid material was deposited on a gold electrode by the dip coating method. The electrochemical reactivity of this film was explored toward nitrite ion, where the catalytic electroreduction occurred at 0.0 V vs. Ag / AgCl. The linear concentration range obtained using cyclic voltammetry was 0.20 - 1.0 mmol L⁻¹ in acidic medium pH 1.0. ³¹P Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy showed that HPMo remains intact in the ormosil network. In addition, HPMo is interacting with methacrylate groups through hydrogen bonds as shown by infrared absorption spectroscopy. The hybrid film developed here could be used for the improvement of systems able of detecting nitrite.

Keywords: organically modified silicate, phosphomolybdic acid, hybrid film, nitrite.

1. INTRODUÇÃO

Sílicas ou Silicatos organicamente modificados (ormosils) são materiais híbridos versáteis cujas propriedades os têm destinado à produção de sistemas multifuncionais com aplicações em áreas como óptica, biomateriais e sensores [1-5]. Ormosils são produzidos através do processo sol-gel utilizando alcóxidos de silício como materiais de partida, onde pelo menos um deles possui uma funcionalidade orgânica desejável para que, após as reações de hidrólise e condensação, os poros formados na rede de sílica sejam modificados pela função orgânica do alcóxido de silício utilizado [6, 7].

Compostos inorgânicos podem ser imobilizados dentro dos poros do ormosil, produzindo materiais híbridos orgânico-inorgânicos. A principal vantagem da produção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos é a combinação e/ou aperfeiçoamento de alguma propriedade no material final e que será útil para uma aplicação de interesse [8] como em sensores e materiais fotoativos [9–11].

Polioxometalatos (POMs) são óxidos de metais de transição e oxigênio cujos tamanhos nanométricos os fazem úteis na produção de nanoestruturas híbridas. Uma propriedade dos POMs que os torna atrativos para estudos envolvendo sistemas híbridos para aplicações em sensores ópticos e eletroquímicos [12–14] é a capacidade que eles possuem de manter a estrutura íntegra mesmo após reações sucessivas de transferência de elétrons [15]. A detecção eletroquímica de algumas moléculas como nitrito [16, 17], bromato [18], iodato [19] e herbicidas triazínicos [20, 21] utilizando POMs imobilizados já tem sido reportada na literatura.

Embora nitrito já tenha sido detectado eletroquimicamente por POMs suportados em diferentes matrizes [16, 17, 22–24], o uso de ormosil como matriz de imobilização de POMs para posterior detecção de nitrito ainda não foi alvo de estudo. As principais razões para o estudo da detecção de nitrito surgem em decorrência do seu enorme uso na conservação de alimentos [25] e também ao fato de que seu consumo está relacionado com o desenvolvimento de tumores em humanos [26].

Neste trabalho, um POM do tipo Keggin, ácido fosfomolibdico (HPMo), foi imobilizado nos poros de um ormosil, onde um dos alcóxidos de silício possuía a funcionalidade metacrilato. Os POMs do tipo Keggin possuem fórmula geral $[XM_{12}O_{40}]^n$, onde X é um heteroátomo como P ou As, e M é um metal como Mo ou W. No POM do tipo Keggin, quatro tríades M_3O_{13} estão ao redor do tetraedro central, XO_4 . Um filme fino deste material híbrido orgânico-inorgânico foi depositado sobre eletrodos de ouro pelo método dip coating e a reatividade do filme foi testada frente a nitrito. A morfologia do filme foi explorada através de Microscopia de Força Atômica. Espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido foram usadas para caracterizar o ormosil híbrido na forma de pó.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Ácido fosfomolibdico hidratado (HPMo), 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPPM) e tetraetilortosilicato (TEOS) foram adquiridos da Sigma Aldrich e usados como recebidos. Acetona, nitrito de sódio e ácido sulfúrico foram adquiridos da Synth. A Água deionizada utilizada nos experimentos tinha resistividade igual a 18.2 MΩ cm. O gás nitrogênio comercial foi adquirido da Whyte Martins.

2.2 Preparação do ormosil de TPPM e HPMo

A rota sintética utilizada aqui foi similar àquela reportada em [21]. Em 25 mL de acetona, foram adicionados 58 µL de TEOS (0.26 mmol), 60 µL de TPPM (0.25 mmol) e 14 µL de água deionizada (0.78 mmol) onde essa mistura permaneceu sob agitação por 10 minutos. Após esse tempo, 69 mg (0.038 mmol) de HPMo dissolvidos em 25 mL de acetona foram adicionados à mistura e agitação foi mantida por 15 minutos.

2.3 Preparação do filme híbrido do ormosil de TPPM e HPMo

O filme híbrido foi preparado pelo método dip coating conforme mencionado em [27] utilizando um elevador ND-R Rotary Dip Coater da Nadetech Innovations. Lâminas de ouro de dimensões 3 cm x 1 cm foram imersas e retiradas da solução de ormosil de TPPM e HPMo numa velocidade de 150 mm min⁻¹. Após a lâmina ser totalmente imersa na solução, a mesma era imediatamente removida pelo elevador. Este processo foi repetido 20 vezes e durante cada etapa de deposição, a lâmina permaneceu por 60 segundos secando ao ar. Após ser produzido, o filme permaneceu secando por 1 noite antes de ser submetido aos experimentos eletroquímicos.

2.4 Análises Eletroquímicas

Experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um Potenciostato PGSTAT101 da Metrohm. As análises de Voltametria Cíclica foram conduzidas em uma célula eletroquímica convencional de 25 mL constituída por três eletrodos: Eletrodo de trabalho foi a lâmina de ouro modificada com o filme híbrido, o eletrodo de referência de Ag/AgCl e como contra-eletrodo foi utilizada uma placa de platina de 1 cm². O eletrólito suporte usado nos experimentos foi uma solução de ácido sulfúrico de pH ≈ 1.0. O meio ácido é usado para evitar a decomposição do HPMo que ocorre em valores de pH maiores que 1.5, onde compostos lacunares são produzidos [28]. Antes das análises, a solução do eletrólito suporte foi deaerada com nitrogênio comercial.

al por 10 minutos. Durante as análises um pequeno fluxo de nitrogênio foi mantido acima da solução a fim de garantir que a atmosfera fosse mantida inerte. A área geométrica do eletrodo foi de 1 cm². Soluções de nitrito de sódio foram sempre recém-preparadas e usadas imediatamente.

2.5 Análises espectroscópicas e microscópicas

Experimentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alta resolução foram realizados em um espectrômetro da Bruker com campo magnético de 9.4 T e rotação de ângulo mágico de 15 KHz. Análise de Espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada usando-se um equipamento da Bruker onde o ormosil híbrido foi usado para preparar uma pastilha de KBr. Análises de Microscopia de Força Atômica foram realizadas em um equipamento da Bruker usando o método do contato intermitente através de uma ponteira de silício com constante elástica de 40 N m⁻¹ e frequência de ressonância de 330 kHz.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1A mostra os voltamogramas cíclicos para o filme de TMPM ormosil contendo HP Mo em diferentes velocidades de varredura utilizando como eletrólito suporte uma solução de ácido sulfúrico pH ≈ 1.0. Três processos eletroquímicos foram observados e os seus valores de potenciais formais ($E^{0'}$) foram respectivamente 0.3733±0.0058 V, 0.2216±0.0029 V e 0.0202±0.0021 V vs. Ag/AgCl. Cada valor de $E^{0'}$ foi calculado através da expressão: $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$, onde E_{pa} é o potencial de pico anódico e E_{pc} é o potencial de pico catódico. Conforme reportado em [29] os três processos eletroquímicos do HP Mo correspondem a três reações envolvendo dois elétrons cada uma. Os valores de $E^{0'}$ obtidos aqui estão em conformidade com aqueles encontrados na literatura para HP Mo adsorvido em eletrodos como ouro, grafite e carbono vítreo [21, 30, 31]. Para os três processos eletroquímicos mostrados na figura 1A os valores de ΔE_p ($E_{pa} - E_{pc}$) estão próximos de zero. O encarte da figura 1A mostra os valores de densidade de corrente (J) para o segundo processo eletroquímico em função da velocidade de varredura. A linearidade observada no encarte juntamente com valores de $\Delta E_p \approx 0$ para os processos eletroquímicos são fatores que comprovam que HP Mo está imobilizado na superfície do eletrodo [32].

A figura 1B mostra os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de ouro puro e para o eletrodo de ouro modificado com o filme híbrido de ormosil de TMPM contendo HP Mo na ausência e na presença de nitrito na concentração de 2×10^{-3} mol L⁻¹ usando como eletrólito suporte uma solução de ácido sulfúrico pH ≈ 1.0. É possível observar que para o eletrodo modificado com o filme de ormosil de TMPM e HP Mo houve aumento da densidade corrente de redução e uma diminuição da densidade de corrente de oxidação para os três processos eletroquímicos, onde um maior valor de densidade de corrente de redução foi constatado no potencial menor. Tal comportamento comprova que o eletrodo modificado com o filme híbrido realizou a redução electrocatalítica de nitrito [33] no potencial próximo de 0.0 V vs. Ag/AgCl quando comparado com o eletrodo puro onde não houve a evidência para a eletroredução nas mesmas condições.

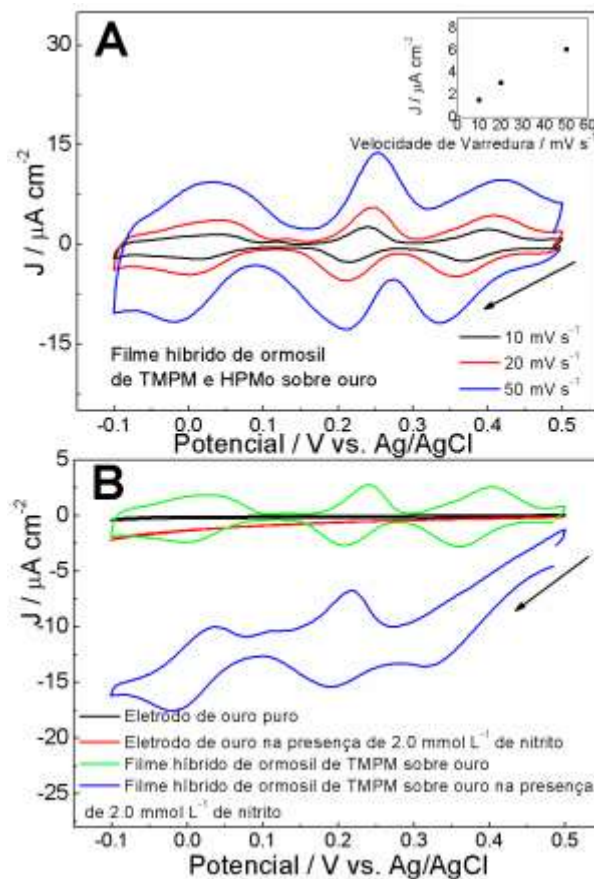


Figura 1: A) Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para o filme híbrido de ormosil de TPM e HPMo sobre eletrodo de ouro. O eletrólito suporte foi uma solução de ácido sulfúrico $\text{pH} \approx 1.0$. B) Voltamogramas cíclicos na ausência e na presença de nitrito de sódio 2.0 mmol L^{-1} para o eletrodo de ouro puro e para o eletrodo de ouro modificado com o filme híbrido de ormosil de TPM e HPMo usando como eletrólito suporte uma solução de ácido sulfúrico $\text{pH} \approx 1.0$. Velocidade de Varredura: 20 mV s^{-1} .

A figura 2A mostra os voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado com o filme de ormosil de TPM e HPMo na presença de nitrito em concentrações variando de 0.20 mmol L^{-1} até 1.0 mmol L^{-1} em ácido sulfúrico $\text{pH} \approx 1.0$. A diferença entre as densidades de corrente do eletrodo modificado na ausência e na presença de nitrito em cada concentração no potencial de $0.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ é representada por ΔJ . A figura 2B mostra a variação de ΔJ em função da concentração de nitrito. Mesmo embora a faixa de concentração de nitrito detectada aqui não seja tão baixa quando comparada a outros estudos na literatura, o potencial de detecção encontrado aqui foi de $0.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, que é consideravelmente menor do que outros valores encontrados na literatura. Esta descoberta faz com que a atividade eletrocatalítica do filme de ormosil de TPM e HPMo seja termodinamicamente mais favorável quando comparada a outros estudos onde os potenciais de detecção de nitrito foram extremamente altos chegando a valores superiores a $+0.8 \text{ V}$ [34-36]. A sensibilidade frente a nitrito obtida a partir da figura 2B foi de $5.66 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mmol}^{-1} \text{ L}$ enquanto o limite de detecção, calculado como três vezes o desvio padrão da densidade de corrente para o filme de ormosil de TPM e HPMo na ausência de nitrito, foi de $7.8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Os principais produtos oriundos da eletroredução de nitrito em meio neutro foram amônia, hidrazina e hidroxilamina [16], enquanto que em meio ácido, o mecanismo proposto sugere que o produto seja óxido nítrico [17].

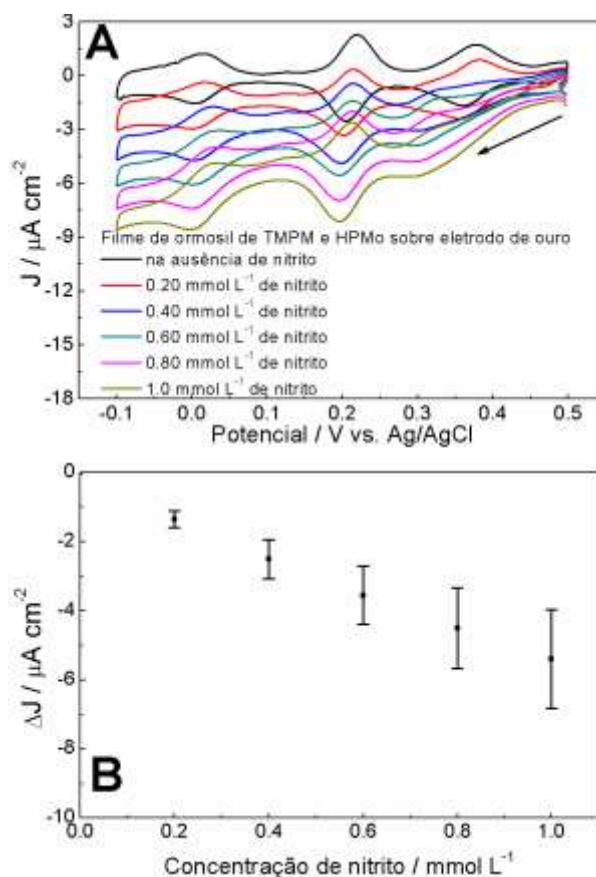


Figura 2: A) Voltamogramas cíclicos para o filme híbrido de ormosil de TPM e HPMo sobre eletrodo de ouro na presença de nitrito de sódio em concentrações variando de 0.20 a 1.0 mmol L⁻¹ na velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. Eletrólito suporte: solução de ácido sulfúrico pH≈1.0. B) Variação da densidade de corrente (ΔJ) em função da concentração de nitrito.

A figura 3 mostra o espectro de FTIR do ormosil de TPM e HPMo incorporado em uma pastilha de KBr. As bandas em torno de 800-900 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações Mo-O-Mo nas tríades Mo₃O₁₃ do HPMo. A banda em 965 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Mo-O_t, onde O_t é o átomo de oxigênio terminal na estrutura do HPMo. Os modos vibracionais relacionados ao acoplamento de estiramentos assimétricos P-O do tetraedro central e Mo-O_t surgem na mesma região dos estiramentos assimétricos das ligações da rede de silicato Si-O-C e Si-O-Si em torno de 1000 – 1200cm⁻¹ [21, 37]. Portanto, não é possível identificar com exatidão esses modos vibracionais, pois eles estão sobrepostos. O estiramento referente à dupla ligação C=C na rede de ormosil surgiu em 1621 cm⁻¹ [38]. O grupo carbonila do éster apareceu em 1711 cm⁻¹ e este valor de número de onda está ligeiramente deslocado para um valor menor, o que sugere que a interação entre o HPMo e a rede de silicato ocorre via ligações de hidrogênio.

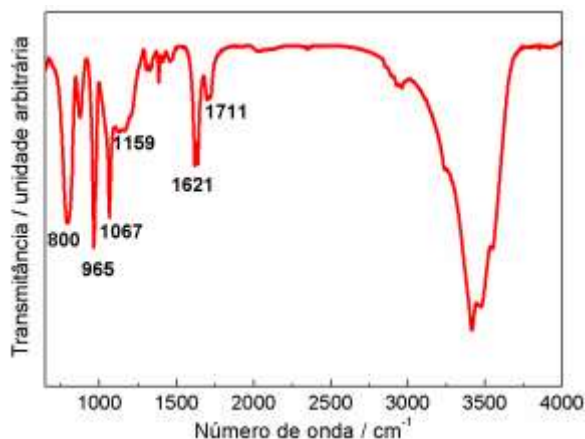


Figura 3: Espectro de FTIR de uma pastilha de KBr contendo o ormosil híbrido de TPM e HPMo.

A figura 4A mostra os espectros de RMN no estado sólido de ^{31}P para o HPMo puro com um sinal a -3.3 ppm e para o ormosil de TPM e HPMo com sinal a -2.8 ppm. Este resultado comprova que o HPMo está íntegro na rede de ormosil pois o valor de deslocamento químico não muda significativamente com relação ao valor encontrado na literatura para o HPMo que é de -3.1 ppm [28]. O espectro de RMN de ^{29}Si para o ormosil de TPM e HPMo está mostrado na figura 4B. O número de ligações siloxano (Si-O-Si) no ambiente tetraédrico de silicato é representado por Q^n , onde n é o número de ligações siloxano. Os sinais referentes às espécies Q^3 e Q^4 surgem com deslocamentos químicos em torno de -100 ppm e -110 ppm respectivamente indicando que nas reações do processo sol gel houve predominância de ambientes com 3 e 4 ligações siloxano. Sinais atribuídos às espécies T^3 e T^2 são referentes ao átomo de silício ligado diretamente a um átomo de carbono nomeado como “R” e estes surgiram respectivamente em -66 ppm e -57 ppm. O sinal de T^3 é referente a $(\text{SiO})_3\text{Si}^*\text{R}$ e o sinal de T^2 a $(\text{SiO})_2\text{Si}^*\text{OHR}$ [11].

A morfologia do filme de ormosil de TPM e HPMo foi examinada através de microscopia de força atômica como ilustrado na figura 5. Há a presença de agregados distribuídos pela superfície do filme cuja rugosidade média quadrática foi de 35 ± 9.8 nm, maior do que valores encontrados para outros filmes de ormosil contendo HPMo [21], e foi obtida a partir de duas imagens na mesma escala. Uma análise apenas dos aglomerados mostrou uma altura média de 67 ± 9.8 nm com comprimento médio de 2.0 ± 0.0042 μm . Não foi possível associar a presença dos aglomerados com as propriedades eletroquímicas do filme. No entanto, essa característica se mostrou importante na reatividade de um filme de ormosil de HPMo com cianopropiltrióxido frente ao herbicida ametrina [21]. A espessura do filme da figura 5 foi calculada através da ruptura transversal do filme com uma ponteira de silício e medindo-se a profundidade obtida. O valor encontrado foi de 71.8 ± 6.13 nm, também maior que para outros filmes de ormosil [21] e foi calculado a partir de 4 rupturas em diferentes regiões da amostra.

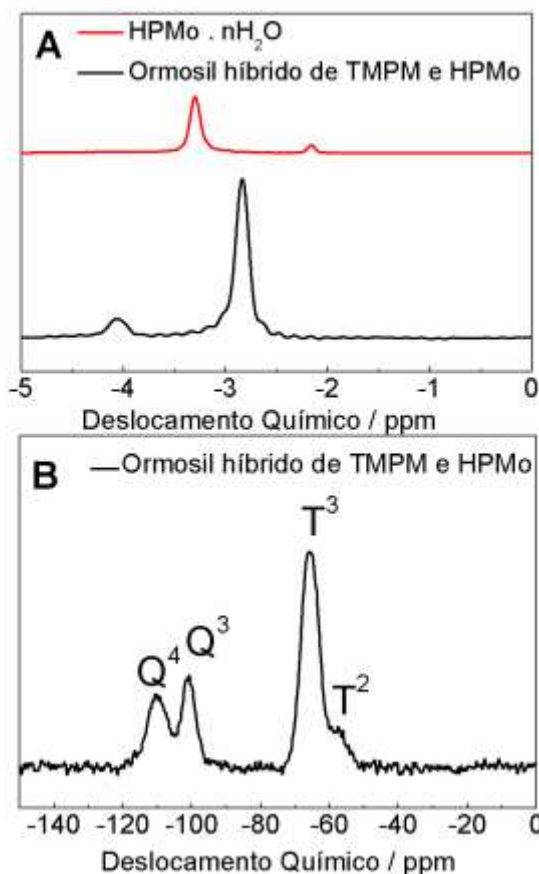


Figura 4: A) Espectros de RMN no estado sólido de ³¹P para HPMo e para o ormosil híbrido de TPM e HPMo. B) Espectro de RMN no estado sólido de ²⁹Si para o ormosil híbrido de TPM e HPMo.

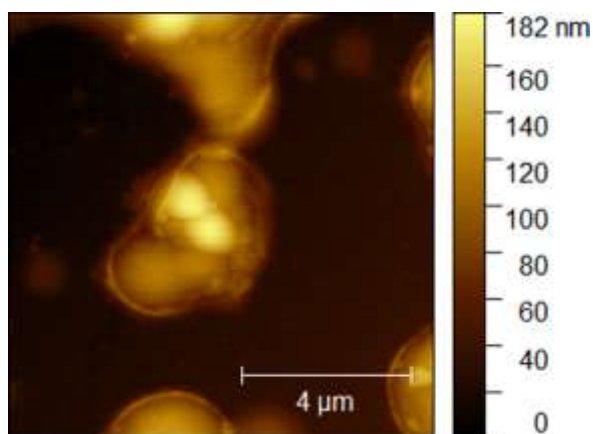


Figura 5: Imagem de Microscopia de Força Atômica para o filme de ormosil híbrido de TPM e HPMo.

4. CONCLUSÃO

O filme de ormosil de TPM contendo o nanocluster HPMo foi capaz de eletroreduzir nitrito na faixa de concentração de 0.20 a 1.0 mmol L⁻¹ em meio ácido (pH ≈ 1) no potencial de 0.0 V vs. Ag/AgCl. O potencial de eletroredução obtido aqui foi consideravelmente menor do que outros valores de potenciais encontrados na literatura. O filme apresentou uma superfície rugosa com a presença de agregados conforme mostrado nas análises de AFM. Espectroscopia de RMN ³¹P no estado sólido indicou que HPMo manteve sua estrutura Keggin intacta na rede de ormosil. A provável interação entre o POM e os grupos metacrilato do ormosil ocorre através de ligações de hidrogênio conforme identificado por espectroscopia FTIR. Em conjunto, os resultados aqui apresentados poderão contribuir para o aprimoramento de sistemas capazes de detectar nitrito, por exemplo, em águas de rios ou lagos e em alimentos.

5. AGRADECIMENTOS

ALS agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Processo: 2015/24136-4) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Processo: 427243/2016-0) pelo suporte financeiro. LAC e VOM agradecem à FAPESP por suas bolsas de Iniciação Científica (Processos: (2016/21603-3) e (2018/05200-1) respectivamente. Os autores agradecem o Laboratório de Microfabricação (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela confecção dos eletrodos de ouro.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SANCHEZ, C., BOISSIERE, S., CASSAIGNON, C., *et al.*, “Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials”, *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 1, pp. 221–238, 2013.
- [2] GAO, T., QUE, W., WANG, Y., “A matrix based on germanium/ormosil system for all-optical applications”, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 122, n. 5, pp. 1–6, 2016.
- [3] GONÇALVES, M., FORTES, L., PIMENTA, A., *et al.*, “Silica/Ormosil SPIONs for Biomedical Applications”, *Current Nanoscience*, v. 9, n. 5, pp. 599–608, 2013.
- [4] CALDARA, M., COLLEONI, C., GUIDO, E., *et al.*, “Optical monitoring of sweat pH by a textile fabric wearable sensor based on covalently bonded litmus-3-glycidoxypropyltrimethoxysilane coating”, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 222, pp. 213–220, 2016.
- [5] CAPELETTI, L.B., RADTKE, C., DOS SANTOS, J.H.Z., *et al.*, “On the interaction of encapsulated pH indicator species within a silica matrix produced by three sol-gel routes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 392, n. 1, pp. 256–263, 2011.
- [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] JOSÉ, N.M., SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, L.A. “Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações”, *Química Nova*, v. 28, n. 2, pp. 281–288, 2005.
- [8] HE, T., YAO, J., “Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates”, *Progress in Materials Science*, v. 51, n. 6, pp. 810–879, 2006.
- [9] MONTON, M.R.N., FORSBURG, E.M., BRENNAN, J.D., “Tailoring sol – gel-derived silica materials for optical biosensing”, *Chemistry of Materials*, v. 24, pp. 796–811, 2012.
- [10] FERREIRA-NETO, E.P., ULLAH, S., DE CARVALHO, F.L.S., *et al.*, “Preparation, characterization and photochromic behavior of phosphotungstic acid-ormosil nanocomposites”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 153, pp. 410-421, 2015.
- [11] DE OLIVEIRA, M., LOPES DE SOUZA, A., SCHNEIDER, J., *et al.*, “Local structure and photochromic response in ormosils containing dodecatungstophosphoric acid”, *Chemistry of Materials*, v. 23, n. 4, pp. 953–963, 2011.
- [12] DOLBECQ, A., DUMAS, E., MAYER, R., *et al.*, “Hybrid Organic - Inorganic Polyoxometalate Compounds From Structural: From Structural Diversity to Applications”, *Chemical Reviews*, v. 110, pp. 6009–6048, 2010.
- [13] 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.
- [14] SONG, Y.F., LONG, D.L., RITCHIE, C., *et al.*, “Nanoscale polyoxometalate-based inorganic/organic hybrids”, *Chemical Record*, v. 11, n. 3, pp. 158–171, 2011.
- [15] HISKIA, A., MYLONAS, A., PAPAConstantinou, E., “Comparison of the photoredox properties of polyoxometalates and semiconducting particles”, *Chemical Society Reviews*, v. 30, n. 1, pp. 62–69, 2001.
- [16] GARCÍA, M., HONORES, J., QUEZADA, D., *et al.*, “Nitrite reduction on a multimetallic porphyrin/polyoxotungstate layer-by-layer modified electrodes”, *Electrochimica Acta*, v. 192, pp. 61–71, 2016.
- [17] LI, X., WEI, C., SONG, Y., *et al.*, “Novel NO₂ – Sensor Using PW 12 O 40 3– /Chitosan-Graphene Nanocomposites/Cysteamine/Gold Electrode”, *Environmental Engineering Science*, v. 32, n. 3, pp. 185–192, 2015.
- [18] SHI, E., ZOU, X., LIU, J., *et al.*, “Electrochemical fabrication of copper-containing metal–organic framework films as amperometric detectors for bromate determination”, *Dalton Transactions*, v. 45, n. 18, pp. 7728–7736, 2016.

- [19] FERNANDES, D.M., TEIXEIRA, A., FREIRE, C. “Multielectrocatalysis by layer-by-layer films based on pararosaniline and vanadium-substituted phosphomolybdate”, *Langmuir*, v. 31, n. 5, pp. 1855–1865, 2015.
- [20] 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, 2014.
- [21] OLÍVIO, P.H.P., CORREIRA, L.C., 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.
- [22] YAQUB, M., IMAR, S., LAFFIR, F., *et al.*, “Investigations into the electrochemical, surface, and electrocatalytic properties of the surface-immobilized polyoxometalate, TBA3K[SiW10O36(PhPO)2]”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 7, n. 2, pp. 1046–1056, 2015.
- [23] IMAR, S., MACCATO, C., DICKINSON, C., *et al.*, “Enhancement of nitrite and nitrate electrocatalytic reduction through the employment of self-assembled layers of nickel- and copper-substituted crown-type heteropolyanions”, *Langmuir*, v. 31, n. 8, pp. 2584–2592, 2015.
- [24] IMAR, S., YAQUB, M., MACCATO, C., *et al.*, “Nitrate and Nitrite Electrocatalytic Reduction at Layer-by-Layer Films Composed of Dawson-type Heteropolyanions Mono-substituted with Transitional Metal Ions and Silver Nanoparticles”, *Electrochimica Acta*, v. 184, pp. 323–330, 2015.
- [25] CAMMACK, R., JOANNOU, C.L., CUI, X.Y., *et al.*, “Nitrite and nitrosyl compounds in food preservation”, *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*, v. 1411, n. 2–3, pp. 475–488, 1999.
- [26] XIE, L., MO, M., JIA, H.X., *et al.*, “Association between dietary nitrate and nitrite intake and sitespecific cancer risk: evidence from observational studies”, *Oncotarget*, v. 7, n. 35, pp. 56915–56932, 2016.
- [27] FERREIRA-NETO, E.P., DE CARVALHO, F.L.S., ULLAH, S., *et al.*, “Surface structure and reactivity study of phosphotungstic acid-nitrogenated ormosils”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 66, n. 3, pp. 363–371, 2013.
- [28] MCGARVEY, G.B., MOFFAT, J.B., “A study of solution species generated during the formation of 12-heteropoly oxometalate catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis*, v. 69, n. 1, pp. 137–155, 1991.
- [29] TANAKA, N., UNOURA, K.E.I., ITABASHI, E., “Voltammetric and Spectroelectrochemical Studies of 1 2-Molybdophosphoric Acid in Aqueous and Water-Dioxane Solutions at a Gold-Minigrad Optically Transparent Thin-Layer Electrode”, *Inorganic Chemistry*, n. 1, pp. 1662–1666, 1982.
- [30] LI, Z., CHEN, J., PAN, D., *et al.*, “A sensitive amperometric bromate sensor based on multi-walled carbon nanotubes/phosphomolybdic acid composite film”, *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 20, pp. 4255–4261, 2006.
- [31] RAHMAN, M.A., WON, M.S., WEI, P.H., *et al.*, “Electrochemical detection of ClO₃⁻, BrO₃⁻, and IO₃⁻ at a phosphomolybdic acid linked 3-aminopropyl-trimethoxysilane modified electrode”, *Electroanalysis*, v. 18, n. 10, pp. 993–1000, 2006.
- [32] ROHLFING, D.F., RATHOUSKY, 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.
- [33] DONG, S., XI, X., TIAN, M., “Study of the electrocatalytic reduction of nitrite with silicotungstic heteropolyanion”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 385, n. 2, pp. 227–233, 1995.
- [34] BALASUBRAMANIAN, P., SETTU, R., CHEN, S.M., *et al.*, “A new electrochemical sensor for highly sensitive and selective detection of nitrite in food samples based on sonochemical synthesized Calcium Ferrite (CaFe₂O₄) clusters modified screen printed carbon electrode”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 524, pp. 417–426, 2018.
- [35] LIU, D., GUO, Q., ZHANG, X., *et al.*, “PdCo alloy nanoparticle-embedded carbon nanofiber for ultrasensitive nonenzymatic detection of hydrogen peroxide and nitrite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 450, pp. 168–173, 2015.
- [36] ZHANG, D., MA, H., CHEN, Y., *et al.*, “Amperometric detection of nitrite based on Dawson-type vanadotungstophosphate and carbon nanotubes”, *Analytica Chimica Acta*, v. 792, pp. 35–44, 2013.
- [37] BRIDGEMAN, A.J., “Density functional study of the vibrational frequencies of a -Keggin heteropolyanions”, *Chemical Physics*, v. 287, pp. 55–69, 2003.
- [38] SOCRATES, G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, 3 ed., New York, John Wiley & Sons, 2001.



ORCID

Leonardo Aparecido Correia <https://orcid.org/0000-0001-7637-9043>
Viktória de Oliveira Margarido <https://orcid.org/0000-0002-7100-9868>
Adriano Lopes de Souza <https://orcid.org/0000-0001-6593-8399>