UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Filmes híbridos orgânico-inorgânicos formados pela técnica da automontagem eletrostática camada-por-camada contendo polioxometalatos do tipo Keggin

Adriano Lopes de Souza

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos

2010

"Se você aproveitar o tempo a fim de melhorar-se, o tempo aproveitará você para realizar maravilhas."

"Cada um tem hoje o que desejou ontem e terá amanhã o que deseja hoje."

André Luiz
Psicografia de Francisco Cândido Xavier

**Aos meus pais José M. F. de Souza e Eugênia L. de
Souza pelo exemplo, garra, coragem e fé**

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da Vida e por todas as conquistas.

À minha família: Meus pais (José M. F. de Souza e Eugênia L. de Souza), meus irmãos: Leonor, Valéria, Marcos e Leandro, à minha cunhada Dilma e ao meu sobrinho Lucas pela força, entusiasmo e por entender meus momentos de ausência.

Ao Prof. Dr. Ubirajara P. Rodrigues Filho pela orientação e pelos experimentos realizados na França.

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho pelos auxílios e discussões sobre os experimentos de Eletroquímica.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. (Prof. Chu) (IFSC/USP) pela colaboração, pelas discussões e por sempre estar disposto a ajudar.

Ao Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota (IQ/UNICAMP) e à Dra. Renata Kelly Mendes pelos auxílios e discussões nos experimentos de SPR.

À Profa. Dra. Ana Maria Rego (Instituto Superior Técnico, em Lisboa-Portugal) pela realização e pelas várias discussões sobre os experimentos de XPS.

Aos professores: Prof. Dr. Douglas Wagner Franco, Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto, Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon e Prof. Dr. Daniel Rodrigues Cardoso pelo convívio no Grupo de Química Inorgânica e Analítica.

Aos funcionários da Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI) do IQSC/USP: Carlos Bento, Márcio, Mauro, Paulo e Sylvana pelos auxílios prestados.

Ao funcionário João Tiengo do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME) pela confecção e calibração dos eletrodos utilizados neste trabalho.

Aos amigos e colegas que já estiveram ou que ainda estão no laboratório 48, pela convivência diária: Bruna, César (Buda), Donivaldo (Doni), Elias, Fernando (ET), Flávio (Baixinho), Guilherme, Juliana (Jú Pinga), Lidiane (Lidy), Lílian, Liliane (Lili), Marcella, Marjorie, Paulo, Rafael, Renata, Sarah, Sílvio, Talia e Thomas.

Aos demais colegas do grupo de Química Inorgânica e Analítica, pela convivência e pelos auxílios prestados.

Aos amigos da República: Eurico, Evandro, Haruo, Luis Gustavo (Lafon), Paulino e Yvan pela convivência, churrascos e momentos de descontração.

Aos amigos Ana Paula, Daniela (Rosinha), Fabiano, Jorge e Miriam.

À CAPES pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

1) INTRODUÇÃO.....	01
1.1) Produção e aplicações de filmes.....	01
1.2) Polioxometalatos e filmes.....	06
1.3) Compostos triazínicos: melamina e atrazina.....	14
2) OBJETIVOS.....	17
3) PARTE EXPERIMENTAL.....	18
3.1) Materiais.....	18
3.2) Preparação dos Filmes.....	18
3.2a) Preparação de Bicamadas de PAH e HPW.....	18
3.2b) Pré-camadas de Adsorção (Arquiteturas Iniciais) ao Substrato.....	19
3.3) Síntese do complexo monolacunar com Mn(II).....	20
3.3a) Síntese do Complexo $K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39} \cdot 14H_2O$	20
3.3b) Síntese do complexo $K_5[PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)] \cdot xH_2O$	21
3.3c) Síntese do complexo $(TPA)_5[PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)] \cdot xH_2O$	21
3.3d) Produção de Filmes camada-por-camada usando-se o complexo $(TPA)_5[PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)]$	21
3.4) Técnicas de Caracterização.....	22
3.4 a) Experimentos Eletroquímicos.....	22
3.4 b) Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra-Violeta-Visível.....	22
3.4 c) Espectroscopia de Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR).....	22
3.4 d) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.....	25
3.4 e) Espectroscopia de Absorção-Reflexão na Região do Infra-Vermelho (FT-IRRAS).....	27
3.4 f) Microscopia de Força Atômica e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo.....	29
3.4 g) Análise Elementar.....	29
3.4 h) Espectroscopia de Emissão por Plasma.....	30
3.4 i) Espectroscopia Raman.....	30
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1) Resultados para os filmes contendo HPW.....	31
4.1a) Comportamento Eletroquímico dos filmes contendo HPW avaliado por Voltametria Cíclica.....	31
4.1b) Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra-Violeta-Visível.....	36
4.1c) Espectroscopia de Absorção-Reflexão na Região do Infra-Vermelho (FT-IRRAS).....	38
4.1d) Espectroscopia de Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR)	45
4.1e) Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC).....	47
4.1f) Efeito da Permeabilidade de íons Hexacianoferrato sobre os eletrodos através de Voltametria Cíclica.....	52
4.1g) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....	53
4.1h) Reatividade do filme ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH) ₅ frente a triazinas.....	56

4.2) Resultados para o complexo (TPA)₅PW₁₁O₃₉Mn(OH₂).....	62
4.2a) Análise do Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio para o complexo (TPA)₅PW₁₁O₃₉Mn(OH₂).....	62
4.2b) Espectroscopia de Emissão por Plasma para os elementos W e Mn no complexo (TPA)₅PW₁₁O₃₉Mn(OH₂).....	63
4.2c) Espectroscopia Raman para o complexo K(TPA)₄PW₁₁O₃₉Mn(OH₂).....	64
4.2d) Comportamento Eletroquímico do complexo K(TPA)₄PW₁₁O₃₉Mn(OH₂) em solução.....	65
4.2e) Comportamento Eletroquímico para os filmes contendo 5 bicamadas de PAH e K(TPA)₄PW₁₁O₃₉Mn(OH₂).....	71
4.2f) Reatividade do filme contendo 5 bicamadas de PAH e K(TPA)₄PW₁₁O₃₉Mn(OH₂) frente a triazinas.....	75
4.2g) Espectroscopia de Absorção na região do Ultra-Violeta-Visível (UV-vis).....	77
5) CONCLUSÃO.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Esquema de uma superfície modificada com grupos amino. A cadeia de polissiloxanos está ligada covalentemente ao substrato.....03
- Figura 2:** Esquema de filme formado pela técnica da automontagem eletrostática camada-por-camada. Na figura, as moléculas do cluster metal-óxido estão se alternado com um polímero. Os clusters possuem carga negativa enquanto que o polímero possui carga positiva.....04
- Figura 3:** Esquema de um polieletrólito adsorvido contendo trem, cauda e voltas.....05
- Figura 4:** Representação, na forma de poliedros, da estrutura de um polioxometalato do tipo Keggin.....07
- Figura 5:** Estrutura de um POM do tipo Keggin com a especificação de cada tipo de átomo de oxigênio presente, bem como o heteroátomo central X e o metal M no centro do octaedro.....08
- Figura 6:** Representação, na forma de poliedros, da estrutura de um Polioxometalato do tipo Dawson.....08
- Figura 7:** Representação esquemática da estrutura molecular do lacunar do ácido fosfotúngstico, HPW, no composto $[(CH_3)_4N]_4Na_2H[a-PW_{11}O_{39}] \cdot 8H_2O$. Nesta representação as esferas vermelhas representam o O, as azuis o W, as amarelas o P. Na representação da esquerda é enfatizada a lacuna, enquanto na da direita, o tetraedro central PO_4 é colocado em evidência.....10
- Figura 8:** Representação esquemática do mecanismo de eletrocatalise. O mediador de elétrons oxida o substrato de interesse, reduzindo-se. Em seguida ele é reoxidado pelo eletrodo.....12
- Figura 9:** Fórmulas Estruturais de duas Triazinas: A) Melamina e B) Atrazina.....14
- Figura 10:** Estruturas das pré-camadas utilizadas. PDMS: Polidimetilsiloxano terminado com grupos aminopropil, APTS: 3-aminopropiltrietóxisilano, Quitosana e PAH: Poli(cloreto) de alilamônio.....20
- Figura 11:** Configuração de Kretschmann para a técnica de SPR. A ressonância de plásmons de superfície ocorre quando o ângulo de incidência da luz é tal que a componente x do vetor do campo evanescente (K_x) é igual ao vetor de onda de plásmom de superfície. Extraída de referência 93.....23
- Figura 12:** Representação esquemática do processo de fotoemissão.....25
- Figura 13:** Voltamogramas Cíclicos em função do número de varreduras de potencial para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e HPW, cuja arquitetura iniciou-se com PAH....32

Figura 14: Voltamogramas Cíclicos em função do número de varreduras de potencial para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e HPW, cuja arquitetura iniciou-se com PDMS.....	33
Figura 15: Voltamogramas Cíclicos em função do número de bicamadas para o filme com arquitetura iniciada com PDMS.....	34
Figura 16: Variação da Densidade de Carga Anódica média em função da varredura sucessiva de potenciais para todas as pré-camadas testadas no início da arquitetura dos filmes.....	35
Figura 17: Espectros eletrônicos em função do número de bicamadas de PAH e HPW para o filme cuja arquitetura iniciou-se com PDMS.....	36
Figura 18: Variação do Máximo de Absorbância em Função do Número de bicamadas de PAH e HPW com filme cuja arquitetura iniciou-se com PDMS.....	37
Figura 19: Otimização do tempo de deposição para a primeira camada de HPW sobre um filme PAH previamente depositado sobre PDMS.....	38
Figura 20: Comparação entre os espectros FTIRRAS na faixa de 875 a 1800cm^{-1} para filmes de PDMS crescidos ex-situ sobre substrato de germânio monocristalino oxidado, GeOx/Ge(111) para os tempos de 1 e 60 minutos. Os espectros foram obtidos nas polarizações S e P.....	39
Figura 21: Espectros de FTIRRAS na faixa de 875 a 1800cm^{-1} para filmes de PDMS crescidos ex-situ sobre substrato GeOx/Ge(111) para os tempos de adsorção identificados na legenda. Todos os espectros mostrados foram obtidos com polarização P.....	40
Figura 22: Curva de taxa de crescimento dos filmes mostrando o aumento da intensidade da área dos picos atribuídos à banda de estiramento simétrico do grupo Si-CH ₃ da cadeia principal do PDMS obtidos por espectroscopia FTIRRAS. Foram obtidos dados tanto na Polarização S como na Polarização P.....	41
Figura 23: Espectros de FTIRRAS na faixa de 800 a 1700cm^{-1} para filmes de PAH/PDMS (A) e PDMS (B) crescidos ex-situ sobre GeOx/Ge(111). A linha preta contínua representa o espectro experimental, enquanto, as linhas tracejadas e contínuas verdes, amarelas e azuis representam componentes gaussianas das bandas de absorção e a linha contínua vermelha o espectro calculado para a faixa entre 1000 e 1600cm^{-1}	42
Figura 24: Espectros diferenciais de FTIRRAS para várias bicamadas de PAH e HPW crescidas sobre um filme de PDMS. Foram obtidos espectros de 1 a 4 bicamadas. Os espectros são reportados tomando-se como branco o espectro do filme PDMS/ GeOx/Ge.....	44
Figura 25: Espectros de FTIRRAS para cada estágio de deposição das bicamadas.....	45
Figura 26: Espectro de SPR para a adsorção de PDMS e posterior adsorção de PAH. Os filmes foram depositados sobre ouro.....	46

Figura 27: Espectro de SPR para a adsorção de PAH e posteriormente adsorção de HPW sobre um substrato de ouro previamente modificado com PDMS.....	47
Figura 28: Imagens obtidas por AFM em modo contato, ponta de nitreto de silício, da superfície do filme de ITO (esquerda) e do filme de PDMS depositado a partir de uma solução em isopropanol com tempo de imersão (t) de 30 min (direita).....	48
Figura 29: Imagens obtidas por MEV-EC para: A) Vidro/ITO e B) Vidro/ITO/PDMS...	49
Figura 30: Imagens obtidas por MEV-EC para: A) filme de PDMS sobre vidro/ITO e B) filme de PAH sobre ITO/vidro.....	49
Figura 31: Imagens obtidas por MEV-EC para: A) filme de PAH sobre o filme de PDMS depositados sobre ITO/vidro e B) vidro/ITO puro.....	50
Figura 32: Imagens obtidas por MEV-EC para: A) filme ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH) ₅ e B) filme ITO/PAH/(HPW/PAH) ₅ com ampliação de 3500 vezes.....	50
Figura 33: Imagens obtidas por MEV-EC para: A) e C) ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH) ₅ ; B) e D) ITO/PAH/(HPW/PAH) ₅ com ampliação de 3.500 vezes.....	51
Figura 34: Voltamogramas Cíclicos em solução de K ₃ Fe(CN) ₆ 5,0.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ e NaClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ em pH=1,0 (HClO ₄) para ITO Puro, ITO/PAH/(HPW/PAH) ₅ e ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH) ₅	52
Figura 35: Espectros Exploratórios de XPS para os filmes ITO/PAH/(HPW/PAH) ₅ e ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH) ₅	53
Figura 36: Voltamogramas Cíclicos para o filme ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH) ₅ na ausência (curva preta) e na presença (curva vermelha) de 3,0.10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹ de melamina.....	57
Figura 37: Voltamogramas de Pulso Diferencial para ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH) ₅ em função da concentração de melamina.....	58
Figura 38: Plotagem da Variação da densidade de corrente em função da concentração de melamina.....	58
Figura 39: Voltamogramas Cíclicos para o filme ITO/PDMS/(PAH/HPW/PAH) ₅ na ausência (curva preta) e na presença (curva vermelha) de 5,0.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ de atrazina.....	59
Figura 40: Voltamogramas de Pulso Diferencial para ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH) ₅ em função da concentração de atrazina.....	60
Figura 41: Plotagem da Variação da densidade de corrente em função da concentração de atrazina.....	61
Figura 42: Voltamogramas Cíclicos para o eletrodo de ITO Puro (Curva preta), o eletrodo de ITO Puro na presença de melamina (curva vermelha) e eletrodo de ITO Puro na presença de atrazina.....	62

Figura 43: Espectro Raman para o complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$	64
Figura 44: Voltamograma Cíclico mostrando todos os processos redox que ocorrem para o complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$ (via ácido perclórico). O eletrodo de trabalho foi de carbono vítreo, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina. Velocidade de Varredura: 100 mV.s^{-1}	66
Figura 45: Voltamogramas Cíclicos em diferentes velocidades de varredura, mostrando os processos redox para o tungstênio no complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$ (via ácido perclórico). O eletrodo de trabalho foi de carbono vítreo, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.....	67
Figura 46: Correntes de pico anódica para o processo menos negativo do tungstênio em função da raiz quadrada das velocidades de varredura.....	68
Figura 47: Correntes de pico catódica para o processo menos negativo do tungstênio em função da raiz quadrada das velocidades de varredura.....	68
Figura 48: Voltamogramas Cíclicos em diferentes velocidades de varredura, mostrando os processos redox para o manganês no complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$ (via ácido perclórico). O eletrodo de trabalho foi de carbono vítreo, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.....	69
Figura 49: Correntes de pico em I' da figura 48, em função da raiz quadrada das velocidades de varredura.....	70
Figura 50: Voltamograma Cíclico para o complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$ (via ácido perclórico). O eletrodo de trabalho foi de vidro/ITO, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina. Velocidade de Varredura: 20 mV.s^{-1}	71
Figura 51: Voltamogramas cíclicos para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ com o início da arquitetura formado por PAH. O eletrólito suporte utilizado nos experimentos foi uma solução de $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$ (via $HClO_4$). A velocidade de varredura foi de 20 mV.s^{-1}	72
Figura 52: Voltamogramas cíclicos para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ com o início da arquitetura formado por PDMS. O eletrólito suporte utilizado nos experimentos foi uma solução de $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$ (via $HClO_4$). A velocidade de varredura foi de 20 mV.s^{-1}	73
Figura 53: Voltamograma Cíclico para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ com o início da arquitetura formado por PAH. A janela de potencial foi ampliada até $1,0V$ vs. ECS.....	74

Figura 54: Variação da Densidade de Carga Anódica em função da varredura sucessiva de potenciais para os filmes contendo 5 bicamadas de PAH e $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$, cujas arquiteturas iniciais foram PAH e PDMS.....75

Figura 55: Voltamogramas Cíclicos para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ com arquitetura iniciada com PAH na ausência e em concentrações crescentes de melamina.....76

Figura 56: Voltamogramas Cíclicos para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ com arquitetura iniciada com PAH na ausência e em concentrações crescentes de atrazina.....77

Figura 57: Espectro UV-vis em solução para o complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ numa concentração de $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$78

Figura 58: Espectros eletrônicos em função do número de bicamadas de PAH e $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ para um filme cuja arquitetura iniciou-se com PAH.....78

Figura 59: Variação do Máximo de absorbância em função do número de bicamadas de PAH e $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ com filme cuja arquitetura iniciou-se com PAH.....79

Figura 60: Optimização do tempo de deposição para a primeira camada de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ sobre um filme de PAH previamente depositado no substrato de quartzo.....80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores das rugosidades médias (S_a), rugosidades médias quadráticas (S_q), densidades de protuberâncias por micrometro quadrado (S_d) e aumentos percentuais das áreas em função da rugosidade da superfície (S_{dr}) para o vidro recoberto com ITO e ITO/PDMS.....48

Tabela 2: Valores de Porcentagens atômicas para os filmes ITO/PAH/(HPW/PAH)₅ e ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅, antes e após a submissão dos mesmos à etapa de ciclagem de potenciais.....54

Tabela 3: Valores de razões atômicas W4f/In3d_{5/2} para os filmes ITO/PAH/(HPW/PAH)₅ e ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅, antes e após a submissão dos mesmos à etapa de ciclagem de potenciais.....55

Tabela 4: Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio esperados e obtidos para o complexo (TPA)₅PW₁₁O₃₉Mn(OH₂).....63

Tabela 5: Quantidades esperadas e obtidas de W e de Mn para o complexo (TPA)₅PW₁₁O₃₉Mn(OH₂).....63

Tabela 6: Posições e atribuições dos picos do espectro Raman da figura 43.....65

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

HPW-Ácido Fosfotúngstico

PAH-Poli (cloreto de Alilamina)

PDMS-Polidimetilsiloxano terminado com grupos aminopropil

UV-vis-Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra-Violeta Visível

FT-IRRAS-Espectroscopia de Absorção-Reflexão na Região do Infra-Vermelho

SPR-Espectroscopia de Ressonância de Plásmons de Superfície

XPS-Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

ECS-Eletrodo de Calomelano Saturado

POM-Polioxometalato

Vidro/ITO ou **ITO**- Vidro revestido com óxido de índio e estanho

RESUMO

Neste trabalho, filmes híbridos produzidos pela técnica da automontagem eletrostática camada-por-camada foram preparados usando-se Polioxometalatos do tipo Keggin, ácido fosfotúngstico (HPW) e o complexo monolacunar $K(TPA)_4[PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)]$ alternados via um polímero catiônico, poli(cloreto de alilamônio) (PAH). O filme que continha uma pré-camada de adsorção de PDMS, juntamente com 5 bicamadas de PAH e HPW apresentou um melhor comportamento eletroquímico em filmes formados sobre óxido de índio e estanho (ITO). Em função disso, este filme foi caracterizado através de Espectroscopias de Absorção na região do Ultra-Violeta Visível (UV-vis), de Absorção-Reflexão na Região do Infravermelho (FT-IRRAS) e de Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR). Foi constatado por FT-IRRAS que parte da camada de PDMS está se difundindo para a superfície quando as bicamadas de PAH e HPW vão sendo preparadas. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC) confirmam esta hipótese. Espectroscopia de SPR indicou que tanto a adsorção de PAH quanto a de HPW ocorrem em tempos curtos. Experimentos de Voltametria Cíclica com $[Fe(CN)_6]^{3-}$ mostraram que este filme é poroso. Resultados de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) comprovaram que PDMS protege o substrato contra corrosão. Esse mesmo filme pôde ser utilizado numa aplicação de caráter ambiental. Ele foi capaz de detectar melamina e atrazina em concentrações $4.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivamente. Filmes contendo 5 bicamadas de PAH e $K(TPA)_4[PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)]$ mostraram comportamentos similares referentes à queda da eletroatividade para arquiteturas iniciadas com PAH e PDMS. O filme com 5 bicamadas de PAH e $K(TPA)_4[PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)]$ iniciado com PAH não mostrou comportamento eletrocatalítico para a oxidação de triazinas.

ABSTRACT

In this work, self-assembled hybrid layer-by-layer films were prepared using Keggin type polyoxometalates, phosphotungstic acid (HPW) and the monolacunary complex $\text{K}(\text{TPA})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)]$ alternated by a cationic polymer, poly(allylamine hydrochloride) (PAH). The film containing 5 bilayers of PAH and HPW deposited on a PDMS cushion exhibited better electrochemical behavior onto indium tin oxide (ITO) electrodes. So, this film was characterized by UV-vis spectroscopy, Fourier transformed infrared reflection adsorption spectroscopy (FT-IRRAS) and Surface Plasmon Resonance Spectroscopy (SPR). FT-IRRAS results showed that PDMS is going to the top of the bilayers of PAH and HPW when the film is prepared. Images of the Scanning Electronic Microscopy with field emission guns (FEG-SEM) confirm this fact. SPR spectroscopy results showed adsorption times of PAH and HPW short. Cyclic Voltammetry experiments with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ for the film confirm that it is porous. X-Ray Photoelectron spectroscopy (XPS) proved that in this film PDMS is present and it is responsible by protection against corrosion of substrate. This film can be used for environmental application. It was able to detect melamine and atrazine in concentrations of 4.10^{-8} and $1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ respectively. Films containing 5 bilayers of PAH and $\text{K}(\text{TPA})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)]$ exhibited similar electrochemical behaviors for the decrease in the electroactivity for cushions of PAH and PDMS. The film with 5 bilayers of PAH and $\text{K}(\text{TPA})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)]$ with PAH cushion does not exhibited electrocatalytic behavior for oxidation of triazines.

1) INTRODUÇÃO

1.1) Produção e aplicações de filmes

Os campos da nanociência e da nanotecnologia vêm ganhando grande destaque nos últimos anos em várias áreas do conhecimento [1-3]. O prefixo “nano” é derivado da palavra grega *nanos* e significa “anão”. Quando empregado junto a uma determinada grandeza, o mesmo faz referência à bilionésima parte desta. Tanto a nanociência como a nanotecnologia investigam sistemas onde a unidade de interesse é referente à bilionésima parte do metro (nanometro), e cuja notação é dada por *nm* ou $10^{-9} m$. A construção de nanoestruturas a partir de átomos e moléculas tem sido responsável pelo desenvolvimento da *nanotecnologia molecular*. Essa prática ficou conhecida como “bottom-up” (*de baixo para cima*) e vem sendo extensamente utilizada na área de ciência dos materiais.

A produção de filmes está inserida nesse contexto, uma vez que é possível obter-se o controle da arquitetura e das propriedades dos mesmos em escala molecular [4-5]. O desenvolvimento de dispositivos ópticos [6-8], eletro e fotocrômicos [9-10], produção de biomateriais [11] e sensores [12] são alguns exemplos.

Uma das primeiras formas utilizadas para a produção de filmes ultrafinos foi através da técnica conhecida como *Langmuir-Blodgett (LB)*, que foi desenvolvida por Irving Langmuir em 1917 [13] e aperfeiçoada por Katherine Blodgett em 1935 [14]. Nesta técnica, um filme com espessura monomolecular é produzido na interface líquido-ar via compressão por barreiras laterais à cuba. Quando esse filme formado na interface é transferido para um substrato sólido, recebe o nome de filme de Langmuir-Blodgett (LB).

A grande maioria de filmes LB produzidos emprega o uso de moléculas anfifílicas, embora polímeros [15-16], complexos metálicos [17-18] e clusters metal-óxido [19] também sejam usados. Filmes LB têm sido destinados às mais diversas aplicações como em sensores [20], biosensores [21] e em dispositivos ópticos [22] e magnéticos [23].

Em 1980, Sagiv [24] desenvolveu uma técnica de produção de filmes usando alquiltriclorosilanos baseado em reações de *sililação*. O mesmo consistia na imersão do substrato sólido na solução do respectivo agente modificador (organossilano, no caso) por um determinado intervalo de tempo para a produção de uma *monocamada auto-organizada* (abrevia-se por SAM, da expressão inglesa *self-assembled monolayer*).

Um determinado organossilano é representado comumente pela fórmula geral:

Onde Y é o grupo funcional de interesse, R é a cadeia alquílica e X é o grupo hidrolisável.

A presença de grupos hidrolisáveis nos organossilanos (como os grupos alcóxi) propicia a formação dos chamados silanóis. A formação do filme (SAM) ocorre via polimerização destes grupos silanóis, originando estruturas de polissiloxanos na superfície do substrato, além da formação de ligações covalentes Si-O-X, onde X é o substrato.

As reações a seguir mostram a produção dos silanóis a partir de alcóxiorganossilanos e a produção de oligômeros polissiloxanos derivados de grupos silanóis.

A figura 01 ilustra uma superfície modificada com grupos amino via reações de sililação. A adsorção de polissiloxanos à superfície também pode ocorrer via formação de ligações de hidrogênio com grupos -OH do substrato.

A partir de então, a produção de filmes via sililação tornou-se popular e uma ampla série de sistemas têm usado essa técnica para a produção de sensores [25], biosensores [26-27] e imobilização de catalisadores [28-29].

Figura 1: Esquema de uma superfície modificada com grupos amino. A cadeia de polissiloxanos está ligada covalentemente ao substrato.

Uma outra forma de obtenção de filmes foi desenvolvida por Decher et al. nos anos 90 [30-32]. Denominada de técnica da automontagem eletrostática camada por camada (da expressão inglesa *electrostatic layer-by-layer self-assembly*), abreviado por LbL, ela consiste na formação de filmes automontados por adsorção física via interação eletrostática entre moléculas contendo grupos iônicos de cargas contrárias.

A produção dos filmes ocorre através da imersão de um substrato sólido numa solução de um agente modificador com carga contrária à sua, onde se obtém uma monocamada. Em seguida, o conjunto é lavado, a fim de eliminar o excesso de material, seco e então imerso em uma outra solução com material de carga oposta ao anteriormente depositado. Após a formação dessa segunda camada, o material é novamente lavado e seco. Desta forma, obtém-se uma bicamada tipo “sanduíche” formada por camadas moleculares catiônicas e aniônicas alternadamente adsorvidas. A repetição desse processo leva à obtenção de filmes multicamadas com elevado grau de uniformidade e homogeneidade. A figura 02 mostra a representação de um filme construído por esta técnica.

Figura 2: Esquema de filme formado pela técnica da automontagem eletrostática camada-por-camada. Na figura, as moléculas do cluster metal-óxido estão se alternado com um polímero. Os clusters possuem carga negativa enquanto que o polímero possui carga positiva.

Polieletrólitos [33], complexos metálicos [34], nanopartículas metálicas [35], clusters metal-óxido [36] e biomoléculas [37] também já foram largamente usados no preparo de filmes pela técnica camada-por-camada em função de sua versatilidade e praticidade. Dentre as principais aplicações dos materiais, destacam-se as áreas de sensores [38] e biosensores [39-40].

No entanto, podem ocorrer outros tipos de interação entre as espécies que constituem o filme camada-por-camada além da puramente eletrostática. Stockton e Rubner [41] constataram que ligações de hidrogênio eram responsáveis pela formação de filmes multicamadas entre a polianilina e polímeros não iônicos como o poli(óxido etileno) e o álcool poli(vinílico). Raposo e Oliveira Jr. [42] também comprovaram a evidência da formação de ligações de hidrogênio em filmes formados por poli(o-metoxianilina) e o ácido poli(etenosulfônico) além da interação eletrostática entre os polímeros. Interações específicas como as de antígeno-anticorpo também foram exploradas para a produção de filmes camada-por-camada e podem ser aprimoradas para a construção de imunossensores [43].

Condições experimentais como pH e força iônica da solução dos polímeros podem influenciar diretamente a produção de filmes camada-por-camada.

Já foi constatado por Choi e Rubner [44] que se um dos polieletrólitos utilizado no preparo do filme for um polieletrólito fraco (sua densidade de carga depende do pH do meio), a espessura da bicamada formada é dependente do estado de carregamento do mesmo. Este fato está relacionado à conformação adotada pelo polieletrólito fraco em determinado pH. Por exemplo, em um meio onde todos os grupos amino de um determinado polieletrólito fraco estiverem protonados, a conformação adotada pelo mesmo em virtude da repulsão eletrostática entre as cargas será uma conformação esticada ou estendida e isto acarretará na produção de filmes finos. Já em um meio onde a densidade de grupos amino protonados não seja tão abundante, o mesmo adota uma conformação tal que o número de voltas e caudas é suficiente para promover a produção de filmes mais espessos. A figura 03 ilustra este último caso, com o esquema de um polieletrólito adsorvido em um dado substrato.

Figura 3: Esquema de um polieletrólito adsorvido contendo trem, cauda e voltas.

A adição de sais na solução do polieletrólito, ou seja, a alteração da força iônica da solução do mesmo, também influencia na espessura do filme formado. Os íons do sal adicionado ajudam a minimizar a repulsão entre as cargas presentes nas cadeias dos polieletrólitos, favorecendo a ocorrência de uma conformação enovelada aleatória e assim aumentam a espessura do filme de polieletrólito adsorvido [31, 45-46]. McAloney et al. [47] verificaram o aumento da espessura de filmes camada-por-camada de cloreto de poli(dialildimetilamônio) e ácido poli(estirenosulfônico) através de experimentos de

Microscopia de Força Atômica. Eles constataram que para um filme de 10 bicamadas há uma mudança brusca na morfologia a partir de uma concentração de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de sódio. A alteração da morfologia refletiu o aumento tanto da espessura quanto da rugosidade do filme em decorrência da alteração da conformação dos polieletrólitos em solução na presença do sal.

Além das condições experimentais, o tipo de arquitetura molecular utilizada na produção de filmes camada-por-camada gera diferenças tanto na morfologia quanto na espessura dos mesmos. Um estudo desenvolvido por Kolasinska et al. [48] relatando sobre a adsorção de filmes camada-por-camada constituídos por poli(cloreto de alilamônio) (PAH) e poli(estireno sulfonato) (PSS), mostrou que quando filmes de PAH e PSS eram adsorvidos sobre uma pré-camada de poli(etilenoimina) (PEI), a morfologia dos mesmos se alterava. Filmes formados diretamente pela a adsorção de PAH mostravam-se mais rugosos que aqueles onde a adsorção era realizada sobre uma pré-camada de PEI. Além disso, estes últimos mostraram-se também mais espessos.

1.2) Polioxometalatos e filmes

Polioxometalatos (POMs) constituem uma classe de nanoclusters formados por oxigênio e metais de transição cujas variações em tamanho e composição os têm destinado a aplicações principalmente em campos como a catálise, produção de dispositivos eletro-ópticos, desenvolvimento de sensores e revestimentos anti-corrosão [49].

Historicamente, o primeiro polioxometalato foi preparado por Berzelius em 1826 e era um fosfomolibdato $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. A estrutura de um composto bem similar, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, foi determinada aproximadamente 100 anos mais tarde através de difração de raios-X por Keggin. A estrutura era nova e mostrou-se tão complexa que o nome “Keggin” para esse fosfotungstato e para as séries $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ foi adotada. Na fórmula, X pode ser B, Si, Ge, P^{v} , As^{v} , enquanto que M pode ser tanto molibdênio quanto tungstênio. A presença do

heteroátomo “X” faz com que muitas vezes esses compostos sejam conhecidos também como heteropolioxometalatos ou heteropolimetalatos [50].

A estrutura com simetria global T_d é baseada num tetraedro central XO_4 rodeado por 12 octaedros MO_6 arranjados em quatro grupos de três octaedros cada um, resultando em quatro grupos M_3O_{13} . Cada um dos grupos M_3O_{13} é chamado de tríade. Esses grupos compartilham vértices entre si e com o tetraedro central, originando a estrutura representada na figura 04.

Figura 4: Representação, na forma de poliedros, da estrutura de um polioxometalato do tipo Keggin.

Há quatro tipos distintos de átomos de oxigênio na estrutura de um POM do tipo Keggin, conforme se pode constatar na figura 05. O átomo O_a que faz a ponte entre o heteroátomo X e os octaedros, O_t que está no ápice externo dos octaedros da superfície do heteropolioxoânion e cuja distância de ligação com M é mais curta, O_{2c1} que faz a ponte entre dois centros M no mesmo grupo M_3O_{13} , e O_{2c2} que faz a ponte entre dois centros M de dois grupos M_3O_{13} .

Em virtude da complexidade da estrutura, a nomenclatura IUPAC para estes compostos não é frequentemente usada. Os compostos Keggin têm sido nomeados por outras formas mais usuais. Por exemplo, $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ é chamado tanto de silicotungstato, tungstosilicato, ou ainda 12-tungstosilicato [50]. É mais conveniente usar o final tungstato, porque se trata de um polioxometalato, isto é, um polioxotungstato. Além disso, o heteroátomo pode não existir em alguns POMs, o que é característico dos chamados isopoliânions.

Figura 5: Estrutura de um POM do tipo Keggin com a especificação de cada tipo de átomo de oxigênio presente, bem como o heteroátomo central X e o metal M no centro do octaedro.

Outra classe de POMs, semelhante à do tipo keggin, tem como principal representante um composto com fórmula molecular $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. Esse composto é conhecido como POM do tipo “Dawson” e surge a partir da fusão de duas unidades XM_9O_{34} . Esta última se forma com a remoção de três átomos metálicos da estrutura de um POM do tipo Keggin convencional. A figura 06 representa a estrutura de um POM do tipo Dawson.

Figura 6: Representação, na forma de poliedros, da estrutura de um Polioxometalato do tipo Dawson.

O método mais comumente usado na síntese de POMs, baseia-se na preparação a partir da acidificação de soluções aquosas de oxoânions mais simples e, conforme o caso, faz-se a inclusão do(s) heteroátomo(s) necessário(s) [51]. A equação química a seguir mostra a síntese do POM ácido 12-tungstofosfórico (HPW) a partir de seus componentes:

A conversão dos grupos $[\text{WO}_4]^{2-}$ para WO_6 na rede do POM ocorre via reações de condensação acompanhadas da extensão da coordenação do tungstênio. A reação é denominada de reação de oxolação e ocorre através de um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular ou mecanismo associativo. O caráter básico do grupo $[\text{WO}_4]^{2-}$ aliado ao valor de uma razão dos raios iônicos do metal e do oxigênio similar ao valor encontrado em ambientes de coordenação octaédricos contendo átomos de oxigênio são responsáveis pela ocorrência das reações de condensação.

Como o meio reacional é ácido, a protonação dos grupos $[\text{WO}_4]^{2-}$ pode gerar tanto espécies $[\text{MO}_3(\text{OH})]^-$ como $[\text{MO}_2(\text{OH})_2]^0$. Em ambos os casos, a condensação dos grupos produz pontes M-O-M e a liberação de moléculas de água. Para um POM do tipo Keggin, as condensações ocorrem ao redor de um grupo fosfato tetraédrico que ocupa a região central do POM [52]. A síntese é favorecida por uma variação de entalpia negativa [53].

Analisando o caso de um POM do tipo Keggin, HPW, a distância de ligação Metal-Oxigênio terminal (M-O_t) é menor (1,69 Å) do que as distâncias de outras ligações Metal-Oxigênio central (1,91-2,4 Å) [54]. Isto faz com que a ligação W-O_t tenha caráter de dupla ligação, que é atribuído à superposição dos orbitais **d** do metal e os orbitais **p** do átomo de oxigênio, ou seja, uma ligação $\text{Md}\pi\text{-Op}\pi$. Isto faz com que o W^{6+} se dirija para fora do centro geométrico do octaedro, distorcendo-o e fazendo com que a simetria local em torno do W seja C_{4v} . O caso ocorre para todos os POMs do tipo Keggin.

POMs freqüentemente sofrem reações de hidrólise parcial com perda de um grupo MO^{n+} (no local M-O_t) para gerarem as então chamadas *estruturas lacunares*. A espécie $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ é um exemplo de estrutura monolacunar oriunda da hidrólise parcial de POMs do tipo Keggin. Para o POM monolacunar do HPW, por exemplo, há um aumento dos ângulos de ligação O-P-O do tetraedro central de $93,5^\circ$ (HPW íntegro) para $109,2^\circ$ (valores médios), e um ligeiro aumento das distâncias de ligação W-O_t (de $1,70 \text{ \AA}$ para $1,73 \text{ \AA}$) [55]. Assim, no POM monolacunar a estrutura global está sob menor tensão do que naquela do POM íntegro. Este relaxamento na estrutura justifica a facilidade com que POMs sofram reações de hidrólise para a produção de espécies lacunares. A figura 07 mostra a estrutura de um POM monolacunar do tipo Keggin.

Figura 7: Representação esquemática da estrutura molecular do lacunar do ácido fosfotúngstico, HPW, no composto $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{Na}_2\text{H}[\text{a-PW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Nesta representação as esferas vermelhas representam o O, as azuis o W, as amarelas o P. Na representação da esquerda é enfatizada a lacuna, enquanto na da direita, o tetraedro central PO_4 é colocado em evidência.

Os ânions lacunares funcionam como ligantes e reagem com uma enorme variedade de íons metálicos para formarem complexos. A fórmula geral para complexos do tipo 1:1 é $[\text{XM}_{11}\text{Z}(\text{L})\text{O}_{39}]^{n-}$, onde Z é um heteroátomo secundário (um metal que coordenou-se à espécie lacunar) e L é um ligante terminal sobre Z. Comumente, a posição L permanece lábil, o que

permite reações de substituição de ligantes quando L for, por exemplo, uma molécula de água [56].

As propriedades redox dos POMs são fortemente influenciadas pela sua estrutura eletrônica. A substituição do heteroátomo central não metálico por um metal altera a estrutura eletrônica da molécula e por consequência, suas propriedades redox. Esta troca diminui a energia do orbital vazio de menor energia (LUMO), aumentando a afinidade eletrônica da molécula e, portanto deslocando o potencial formal do processo do tungstênio para valores mais negativos. López et al. chegaram a tais conclusões estudando as moléculas $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{FeW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ e $[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ [57].

No caso de um POM lacunar do tipo Keggin, a saída de um dos tungstênios da estrutura global para a entrada de um outro metal de transição provoca uma queda de simetria e um desdobramento dos orbitais moleculares de simetria “e” (LUMO) [58-59]. Este desdobramento provoca uma diminuição da energia dos orbitais LUMO e por consequência promove uma maior afinidade eletrônica para a molécula, como mencionado anteriormente. Portanto, POMs lacunares possuem menores potenciais formais para os processos do tungstênio comparados àqueles do POM do tipo Keggin íntegro.

O fato de poderem submeter-se a reações reversíveis de transferência de elétrons sem perda de estrutura [60] faz com que os POMs destaquem-se nas áreas de eletrocatalise [61] e de desenvolvimento de dispositivos foto e eletrocromicos [62]. Além disso, o caráter ácido apresentado por POMs têm sido explorado em aplicações na área de catálise [63].

Trabalhos envolvendo o estudo de filmes pela técnica camada-por-camada utilizando POMs evoluíram consideravelmente depois do ano 2000. Complexos metálicos [64-65], nanopartículas metálicas [66] e polímeros como poli(cloreto de alilamônio), poli(etilenoimina), quitosana e o dendrímero poli(amidoamina) [67-71] são exemplos de matrizes catiônicas que foram utilizadas como suporte para a imobilização dos POMs.

Estudos de espectroscopia de absorção nas regiões do Ultra Violeta-Visível e na Região do Infravermelho e análise do comportamento eletroquímico através da técnica de voltametria cíclica realizadas nos filmes camada-por-camada confirmam a imobilização e a manutenção das propriedades dos POMs ancorados.

Dispositivos Fotocrômicos, eletrocrômicos e luminescentes têm sido algumas das aplicações nas quais filmes camada-por-camada com POMs têm se destacado. Além disso, a imobilização de POMs tem sido explorada para a produção de eletrodos modificados. Eletrodos de ouro, carbono vítreo e de vidro revestido com óxido de índio e estanho (Vidro/ITO) são os mais comumente usados para este propósito [68, 72-73].

De acordo com Murray [74], o intuito de se realizar a modificação de um eletrodo é permitir a imobilização de um mediador da reação de transferência de elétrons entre o próprio eletrodo e um determinado substrato de interesse. O papel do mediador é acelerar a reação eletroquímica entre o eletrodo puro e o substrato, diminuindo o sobrepotencial necessário para que a reação ocorra. Esse processo é denominado de eletrocatalise via modificação de eletrodo e está esquematizado na figura 08.

Figura 8: Representação esquemática do mecanismo de eletrocatalise. O mediador de elétrons oxida o substrato de interesse, reduzindo-se. Em seguida ele é reoxidado pelo eletrodo.

Na figura 08 está representado o mecanismo para o processo de eletrooxidação. O mediador adsorvido na superfície do eletrodo oxida quimicamente um substrato de interesse gerando uma espécie oxidada particular, ocasionando simultaneamente sua redução. Em seguida, o mediador reduzido é reoxidado eletroquimicamente pelo eletrodo. Assim, para que

ocorra a eletrooxidação, o potencial do processo redox do mediador suportado deve ser menor que o potencial onde o substrato de interesse é eletroquimicamente oxidado pelo eletrodo puro.

O mecanismo de transporte de carga que ocorre no interior de um filme multicamada tem sido explorado por Laurent e Schlenoff. Eles constataram que dentro do filme multicamada contendo dibrometo de poli (butanilviologênio) e poli (estireno sulfonato) de sódio, o mecanismo de transporte de carga ocorre via salto de elétrons, também conhecido como *electron hopping*. Assim, a troca eletrônica entre locais redox vizinhos resulta na “difusão” dos elétrons através do material [75].

A manutenção da intensidade de corrente faradaica em função do número de varreduras sucessivas de potencial é um fator importante em sistemas baseados em eletrodos modificados, uma vez que esta característica confere ao sistema em estudo maior reprodutibilidade para a aplicação à qual o mesmo se destina. No caso de eletrodos com POMs imobilizados via técnica da automontagem camada-por-camada, um fato que dificulta esta manutenção é a alta solubilidade dos mesmos. Isto favorece a difusão destas espécies para o seio da solução que contém o eletrólito suporte. Outro enfoque a ser considerado é a avaliação da estabilidade do eletrodo nas condições experimentais utilizadas, bem como na janela de potencial aplicada. Poucos trabalhos enfatizam sobre esse aspecto da estabilidade de eletrodos modificados com POMs [68, 72, 76].

A reatividade de eletrodos modificados por POMs pela técnica da automontagem camada-por-camada tem sido explorada, na maioria das vezes, com moléculas como nitrito, bromato, iodato, oxalato, água oxigenada e NO [64-66, 69, 72, 77-78].

1.3) Compostos triazínicos: melamina e atrazina

As triazinas são compostos orgânicos N-heterocíclicos cujos principais representantes têm sido utilizados como herbicidas na agricultura. Dois compostos pertencentes à classe das triazinas são a melamina e a atrazina. A figura 09 traz a fórmula estrutural das duas moléculas.

Figura 9: Fórmulas Estruturais de duas Triazinas: A) Melamina e B) Atrazina.

A melamina é um composto freqüentemente usado na produção de colas e plásticos. No final de 2008 e início de 2009 foi amplamente divulgado nos meios de comunicação o escândalo da contaminação do leite na China por melamina. O composto era adicionado ao leite para dar a impressão de que este continha um alto teor de proteínas.

Amostras de leite em pó na China chegaram a apresentar níveis de melamina extremamente altos. Para se ter uma idéia, uma pessoa adulta que consumisse o leite contaminado na China estaria ingerindo em média, 5000 vezes o valor diário estipulado pela legislação européia, onde a concentração consumida não deve ultrapassar a marca de 0,5 mg de melamina/Kg de peso corpóreo. Quando ingerida em excesso, a melamina causa danos principalmente nos rins. O episódio ocorrido na China chegou a provocar a hospitalização de quase 295 mil bebês e a morte de outros seis [79].

A atrazina é um herbicida utilizado no controle de plantas daninhas que infestam a cultura do milho e da cana de açúcar. O extenso uso provoca a contaminação do solo e de cursos d'água [80-81]. No Brasil, um decreto do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

de 2005 estabelece que a concentração máxima de atrazina em águas não deve ultrapassar 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Em algumas regiões dos Estados Unidos, o uso de atrazina como herbicida foi extinto em função de sua provável relação com sérios danos à saúde humana como o desenvolvimento de câncer.

Uma das formas de detecção de melamina e de atrazina tem sido realizada via utilização de polímeros molecularmente impressos (PMIs) [82-83]. Nesta técnica, realiza-se uma polimerização ao redor do analito ou da molécula molde. Os monômeros utilizados possuem grupos funcionais complementares àqueles da molécula molde. Após a polimerização, esta molécula é removida (por dissolução ou evaporação) revelando sítios de ligação que são complementares em forma e em tamanho do analito. Assim, cria-se uma memória molecular específica para o reconhecimento do analito no polímero impresso [84]. O intervalo de resposta linear na detecção de melamina ficou entre $8,0 \cdot 10^{-7}$ e $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, enquanto que para a atrazina o mesmo foi de $1,0 \cdot 10^{-6}$ a $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. O uso de bicamadas lipídicas formadas por fosfatidilcolina e ácido dipalmitoilfosfatídico depositadas sobre prata chegou a detectar concentrações de atrazina de até $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ [85].

A presença de um átomo de cloro na estrutura da triazina provoca um aumento do potencial de oxidação da mesma comparada às demais triazinas somente com a presença de grupos metóxi, por exemplo. Assim, estas últimas são mais facilmente oxidadas em meio de acetonitrila com perclorato de sódio. O potencial de oxidação da atrazina nestas condições é de +2,02V vs. ECS [86].

Neste trabalho, dois tipos distintos de filmes híbridos orgânico-inorgânicos formados através da técnica da automontagem eletrostática camada - por - camada foram preparados. Em cada um deles usou-se um POM do tipo Keggin. No primeiro tipo de filme, foi o usado o ácido 12-tungstofosfórico (HPW) e no outro um complexo monolacunar contendo Mn(II) como heteroátomo secundário. Ambos os tipos de filmes foram construídos via alternância

com um polieletrólito fraco: o poli(cloreto de alilamônio) (PAH). Variações na arquitetura inicial dos filmes com intuito de se buscar melhor estabilidade eletroquímica nas condições de trabalho foram realizadas. Estudos sobre a reatividade dos filmes frente aos compostos triazínicos melamina e atrazina foram obtidos.

2) OBJETIVOS

Neste trabalho serão exploradas as condições sob as quais filmes híbridos orgânico-inorgânicos formados pela técnica da automontagem eletrostática camada - por - camada apresentam comportamento eletroquímico estável. O intuito é avaliar estabilidades eletroquímicas dos filmes em função do início da arquitetura inicial dos mesmos e através disso, testar a reatividade eletroquímica frente às triazinas (melamina e atrazina). Para tal, algumas moléculas serão utilizadas na arquitetura inicial do filme para estudar-se a estabilidade. Dois tipos de filmes serão produzidos utilizando-se em cada um deles um determinado POM do tipo Keggin. São eles: ácido 12 tungstofosfórico (HPW) e o complexo monolacunar de HPW contendo Mn(II) como heteroátomo secundário, undecatungstomanganato(5-) . Um polieletrólito fraco, poli(cloreto de alilamônio), será usado como matriz catiônica em ambos os tipos de filmes. Eletrodos de vidro recoberto com óxido de índio e estanho (vidro/ITO) serão os substratos utilizados para os estudos dos comportamentos eletroquímicos dos filmes.

3) PARTE EXPERIMENTAL

3.1) Materiais

Ácido 12-tungstofosfórico (HPW), poli(cloreto) de alilamônio (PAH), 3-aminopropiltrietóxisilano (APTS), Polidimetilsiloxano terminado com grupos 3-aminopropil (PDMS), Álcool Isopropílico, Quitosana de Peso Molecular Médio, Melamina, Atrazina (Pestanal), Cloreto de Potássio, Hexacianoferrato(II) de Potássio, Hexacianoferrato(III) de Potássio e Brometo de Tetrapropilamônio foram adquiridos da *SIGMA-Aldrich*. Tungstato de Sódio, Ácido Acético e Ácido Fosfórico foram adquiridos da *Vetec*. Vidro/ITO com $R_s \leq 10 \Omega$ foi adquirido da *Delta Technologies*. Água Deionizada tinha resistividade de $18,5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Ácido Perclórico e perclorato de Sódio foram adquiridos da *Vetec*. Hidróxido de Amônio, Água Oxigenada, Acetona e Ácido Sulfúrico foram adquiridos da *Synth*. Gás Nitrogênio Comercial foi adquirido da *AGA*.

3.2) Preparação dos Filmes

Antes da preparação, toda a vidraria foi limpa com uma solução 3:1 (v/v) de Ácido sulfúrico e Água Oxigenada (Solução Piranha).

Placas de Vidro/ITO e de Quartzo foram previamente submetidos a um tratamento denominado de *RCA*, conforme relatado na literatura [87].

3.2 a) Preparação de Bicamadas de PAH e HPW

Soluções aquosas (em $\text{pH}=1,0$ via HClO_4) de PAH $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e HPW $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ alternaram-se no processo de adsorção. Inicialmente o substrato de interesse era imerso na solução de PAH por 10 minutos, em seguida era lavado numa solução de HClO_4 em $\text{pH}=1,0$ por 30s, seco (sob fluxo de nitrogênio) e imerso na solução de HPW também por 10 minutos. Novamente o substrato era lavado em solução de HClO_4 $\text{pH}=1,0$ por 30s e seco. O processo foi repetido quantas vezes fossem desejáveis. A concentração molar da solução polimérica foi calculada tomando-se como base a massa molecular da respectiva unidade monomérica.

3.2b) Pré-camadas de Adsorção (Arquiteturas Iniciais) ao Substrato

Em alguns casos, antes da etapa descrita no item 3.2 a), uma pré-camada foi depositada ao substrato limpo.

3.2 b1) O primeiro caso foi a modificação prévia do substrato com polidimetilsiloxano terminado com grupos aminopropil (PDMS) em álcool isopropílico. A concentração do PDMS foi de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, e o tempo de deposição igual a 30 minutos. Na sequência, seguia-se o procedimento do item 3.2a).

3.2b2) O segundo caso consistia na imersão do substrato numa solução de 3-aminopropiltrietóxisilano (APTS) 0,1% (v/v) em acetona por 50 minutos, conforme relatado em [88]. Na sequência, seguia-se o procedimento do item 3.2a).

3.2b3) No terceiro caso, a modificação do substrato foi feita, utilizando-se uma solução de Quitosana com peso Molecular Médio e concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ em solução aquosa de ácido acético 2%. Neste caso, a etapa posterior foi a adsorção do substrato modificado na solução de HPW e na sequência, na solução de PAH quantas vezes foram necessárias.

3.2b4) No último caso, os filmes iniciavam sua arquitetura diretamente com PAH, como descrito no item 3.2a).

A figura 10 mostra as estruturas das pré-camadas usadas em cada caso.

Figura 10: Estruturas das pré-camadas utilizadas. PDMS: Polidimetilsiloxano terminado com grupos aminopropil, APTS: 3-aminopropiltietóxissilano, Quitosana e PAH: Poli(cloreto) de alilamônio.

3.3) Síntese do Complexo Monolacunar com Mn(II)

Inicialmente, realizou-se a síntese do complexo monolacunar, $K_7[PW_{11}O_{39}].14H_2O$ a partir de seus constituintes e posteriormente o mesmo foi utilizado em uma segunda síntese para a obtenção do complexo desejado.

3.3a) Síntese do Complexo $K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39}.14H_2O$

O procedimento seguido foi o utilizado por Contant [89] com modificações. A uma solução de 90,75 g de tungstato de sódio dihidratado em 150 mL de água, adicionou-se 25 mL de ácido fosfórico 1mol.L^{-1} e 44 mL de ácido acético glacial. A mistura foi posta em refluxo por 1 hora. Após esse tempo, adicionou-se 30 g de cloreto de potássio sólido. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente, onde se obteve um precipitado branco que foi filtrado a vácuo, e seco ao ar. A proporção de sódio pode variar de uma amostra para outra após

recristalizações, utilizando-se KCl. O precipitado foi recristalizado em uma solução de KCl 1.10^{-3} mol.L⁻¹ em pH=3,0 (via ácido perclórico).

3.3b) Síntese do complexo $K_5[PW_{11}O_{39} Mn(OH_2)].xH_2O$

O procedimento seguido foi análogo ao reportado por Tourné et al. [90]. 0,5 mmol de $K_7[PW_{11}O_{39}].14H_2O$ (1,60 g) foi dissolvido em 5 mL de água e aquecido até 60°C. Após a dissolução total, 0,5 mmol de sulfato de manganês (II) monohidratado (0,1 g) foi adicionado à solução e a mistura foi aquecida por mais 5 minutos. O resfriamento da solução à temperatura ambiente garante a formação de um precipitado marrom após 6 a 7 dias.

3.3c) Síntese do complexo $(TPA)_5[PW_{11}O_{39} Mn(OH_2)].xH_2O$

O procedimento seguido foi análogo ao reportado em [91]. 0,5 mmol de $K_5[PW_{11}O_{39} Mn(OH_2)].xH_2O$ (1,47 g) foram dissolvidos em 10 mL de água e aquecidos até 70°C. Em seguida, um excesso de brometo de tetrapropilamônio (TPABr) (3 mmols - 0,80 g) foi adicionado ao meio e a mistura aquecida por mais 5 minutos. O precipitado $(TPA)_5[PW_{11}O_{39} Mn(OH_2)].xH_2O$ foi filtrado e seco ao ar. O mesmo foi posteriormente recristalizado em acetonitrila, onde um precipitado marrom é obtido após 5 a 6 dias. O intuito de se substituir o cátion de potássio por tetrapropilamônio foi melhorar a solubilidade do complexo em água.

3.3d) Produção de Filmes camada - por - camada usando-se o complexo $(TPA)_5[PW_{11}O_{39} Mn(OH_2)]$

A forma de preparação dos filmes foi análoga àquela reportada nos itens 3.2a) e 3.2b1). Soluções de PAH e de $(TPA)_5[PW_{11}O_{39} Mn(OH_2)]$ foram utilizadas nas concentrações de $1,0.10^{-3}$ mol.L⁻¹ e $2,0.10^{-4}$ mol.L⁻¹ respectivamente, ambas em pH=5,0 (via HClO₄).

3.4) Técnicas de Caracterização

3.4 a) Experimentos Eletroquímicos

O potenciostato utilizado nos experimentos foi o PGSTAT30 AutoLab da Ecochemie. Experimentos de Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial foram conduzidos numa célula eletroquímica convencional constituída por três eletrodos: Eletrodo de Trabalho (Vidro ITO modificado), eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e contra-eletrodo (fio de platina). Para estudos eletroquímicos em solução do complexo $(\text{TPA})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)]$, um eletrodo de trabalho de carbono vítreo foi utilizado. Este eletrodo de carbono vítreo foi polido com alumina ($0,3\ \mu\text{m}$) sobre uma flanela antes dos experimentos e após cada velocidade de varredura realizada. Neste caso e nos estudos com o mesmo complexo imobilizado nos filmes, uma solução aquosa de NaClO_4 $0,1\ \text{mol.L}^{-1}$ em $\text{pH}=5,0$ (via HClO_4) foi utilizada como eletrólito suporte. Nos estudos onde o HPW estava imobilizado, a solução de eletrólito suporte foi HClO_4 $0,1\ \text{mol.L}^{-1}$. Soluções aquosas de melamina e atrazina sempre foram recentemente preparadas para o uso e nas mesmas condições experimentais para cada caso.

As áreas dos eletrodos de vidro/ITO foram determinadas através de voltametria cíclica, usando-se uma solução de hexacianoferrato (II) de potássio na concentração de $6.10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$ em $0,1\ \text{mol.L}^{-1}$ de KCl. O coeficiente de difusão desta espécie nessas condições é de $6,32.10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. As áreas eram obtidas com o auxílio da equação de Randles Sevcik [92]. Todas as soluções de eletrólito suporte eram previamente deaeradas com nitrogênio por 20 minutos, e um pequeno fluxo do gás era mantido acima da solução durante as análises.

3.4 b) Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra-Violeta-Visível

Foi usado um espectrofotômetro da Marca *Jasco* da Central de Análises Químicas e Instrumentais do IQSC/USP.

3.4 c) Espectroscopia de Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR)

O instrumento utilizado nos experimentos foi da AutoLab da EcoChimie do Laboratório do Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota do IQ/UNICAMP com o auxílio da Dra. Renata Kelly Mendes. O comprimento de onda do feixe de luz incidente foi de 670 nm. Um disco de ouro previamente limpo via solução Piranha e RCA foi usado nos experimentos.

Ondas de plásmons de superfície são ondas eletromagnéticas que se propagam na interface entre um metal e um dielétrico. Para que ocorra a excitação dos plásmons da superfície, é necessária a utilização de uma configuração óptica que permita a ocorrência da reflexão total atenuada. A configuração de Kretschmann [93] é a mais comumente usada em aparelhos de SPR e está representada na figura 11.

Figura 11: Configuração de Kretschmann para a técnica de SPR. A ressonância de plásmons de superfície ocorre quando o ângulo de incidência da luz é tal que a componente x do vetor do campo evanescente (K_x) é igual ao vetor de onda de plásmon de superfície. Extraída de referência 93.

A reflexão interna total ocorre quando a luz p-polarizada (radiação incidente) atravessa um meio (por exemplo, vidro) e alcança uma interface entre este e um meio com menor índice de refração (por exemplo, ar), e em seguida é refletida de volta para o meio com índice de refração maior. Uma parte da radiação incidente penetra no meio com menor índice de refração e gera um campo magnético evanescente (ou onda evanescente) e, portanto, sua intensidade decai rapidamente a uma distância curta. A componente x do vetor do campo evanescente (K_x) é dada por:

$$K_X = (v_o/c) \cdot n_g \cdot \sin\theta \quad (4)$$

Onde v_o é a freqüência da luz incidente, n_g é o índice de refração do vidro, θ é o ângulo de incidência da luz e c é a velocidade da luz.

Já o vetor de onda de plásmom de superfície (K_{SP}) é dado por:

$$K_{SP} = (v_o/c) \cdot [(\epsilon_m \cdot n_s^2)/(\epsilon_m + n_s^2)]^{1/2} \quad (5)$$

Onde ϵ_m é a constante dielétrica do metal e n_s é o índice de refração do meio dielétrico (molécula que é adsorvida sobre a superfície do filme metálico).

Quando o ângulo da radiação incidente assume um valor onde K_X é igual a K_{SP} , ocorre a ressonância de plásmons de superfície. Portanto, neste estágio, tem-se:

$K_X = K_{SP}$ e então,

$$\theta_i = \arcsen \left(\frac{\sqrt{\frac{\epsilon_{mr} n_{filme}^2}{\epsilon_{mr} + n_{filme}^2}}}{n_p} \right) \quad (6)$$

Assim, se o índice de refração acima da superfície do filme metálico sofre alguma alteração (pela adsorção de um filme, por exemplo), uma mudança no ângulo de incidência da radiação é necessária para que a excitação dos plásmons de superfície seja mantida. Desta forma, o monitoramento da variação desse ângulo de ressonância em função do tempo pode ser utilizado para estudarem-se processos de adsorção [93]. A profundidade de penetração (α) da onda evanescente no filme depositado sob a superfície do metal pode ser estimada através da equação [94]:

$$\alpha = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\epsilon}} \quad (7)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e ϵ é a constante dielétrica da molécula que constitui o filme. Nas equações acima, utiliza-se somente a componente real do índice de refração, de tal modo que o valor do mesmo pode ser obtido por $n = \epsilon^{(1/2)}$.

A técnica de SPR tem sido extensamente utilizada para estudos de processos interfaciais e superficiais em sistemas utilizando-se moléculas orgânicas e biológicas [93-95].

3.4 d) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Os experimentos foram realizados pela Profa. Dra. Ana Maria Rego do Instituto Superior Técnico (IST) de Lisboa, em Portugal. As amostras foram analisadas num espectrômetro de fotoelétrons de Raios-X, modelo XSAM (KRATOS) em modo de transmissão fixa (FAT), com uma energia de passagem de 20 eV e radiação não monocromatizada (linhas MgK_{α} com energia de 1253.6 eV). A potência de trabalho da fonte foi de 120 W (12 kV×10 mA). As análises foram feitas em Ultra-Alto Vácuo (UHV), com pressão na câmara igual a 10^{-7} Pa. O ajuste das curvas, perfis de pseudo-Voigt (produtos de Gaussiana e Lorentziana), foi feito por um método de mínimos quadrados não linear usando um programa comercial – o XPSPEAK41. Para a correção dos efeitos de carregamento eletrostático foi usada a energia de ligação do W $4f_{7/2}$ igual a 36.7 eV.

A espectroscopia de XPS é uma técnica cujo princípio básico é o efeito fotoelétrico. Assim, a incidência de radiação eletromagnética (raios-X) sob uma amostra provoca a fotoemissão de elétrons (fotoelétrons) dos orbitais de nível de caroço. A figura 12 mostra a representação esquemática do processo de fotoemissão de elétrons estimulado por raios-X.

Figura 12: Representação esquemática do processo de fotoemissão.

A energia cinética dos fotoelétrons emitidos pode ser descrita pela equação:

$$E_c = h\nu - E_L - \Phi - \delta E \quad (8)$$

Onde $h\nu$ é a energia de radiação incidente dos raios-X, E_L é a energia de ligação dos fotoelétrons emitidos e Φ é a função trabalho do espectrômetro. Uma vez que $h\nu$ e Φ são conhecidos, a energia de ligação dos fotoelétrons emitidos pode ser facilmente calculada por esta equação. Assim, um espectro exploratório de XPS é comumente apresentado pelos valores de energias de ligação em função do número (contagem) de fotoelétrons que chega ao detector.

O parâmetro δE da equação 08 surge quando amostras isolantes são analisadas, o que provoca um carregamento eletrostático da amostra. A consequência imediata dessa situação é uma redução das energias cinéticas dos fotoelétrons, proporcionando um pequeno aumento nas posições dos picos de energia de ligação. Estas últimas podem ser corrigidas baseando-se na posição padrão de um pico conhecido que é então tomado como referência. Uma das formas mais comumente usadas é tomar-se como referência a linha de fotoemissão do C1s, embora outras linhas de fotoemissão também possam ser utilizadas como referência dependendo da amostra.

O valor de energia de ligação de um fotoelétron emitido está relacionado com os números quânticos de um dado orbital de determinado átomo ao qual ele se encontrava. Portanto, identificação dos elementos presentes na superfície da amostra é feita diretamente pelos valores de energia de ligação dos picos dos fotoelétrons. A energia de ligação sofre influência de efeitos de estado inicial e de efeitos de estado final.

Os efeitos de estado final tendem a diminuir o valor da energia de ligação e dependem da capacidade do material, íon ou molécula em diminuir o efeito da carga positiva induzida no sistema pela ionização. Assim, eles dependem da permissividade dielétrica a altas frequências e da polarizabilidade da superfície do material ou molécula. Os efeitos de estado inicial estão relacionados à energia do orbital onde o elétron se encontra e ao potencial de Madelung do átomo. Este potencial é gerado por cargas pontuais ao redor do átomo a ser ionizado [96].

Com o valor da energia de ligação de um dado pico fotoeletrônico, é possível obter-se informações sobre o ambiente químico ao qual o seu átomo emissor se situa além do estado de oxidação do mesmo [97].

Elétrons que ocupam orbitais p, d e f possuem momento angular orbital (L) igual a 1, 2 e 3 respectivamente. A combinação do momento angular orbital (L) com o momento angular de spin (S) resulta no momento angular total (J) do elétron. Este último assume valores iguais a $|L \pm S|$. Os valores de J obtidos resultam na formação de novos estados que possuem energias diferentes. Para um orbital 2p, por exemplo, J assume valores iguais a 1/2 e 3/2, uma vez que S pode ser somente +1/2 ou -1/2. Portanto, este orbital tem dois componentes nomeados como $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ que estão representados na figura 12. Os dois componentes resultam em dois picos distintos no espectro de XPS, com intensidades relativas dadas pela razão das degenerescências. A degenerescência para cada estado é dada por $2J+1$ [98].

Com os valores das áreas dos picos de fotoemissão, é possível obter-se valores de *razões atômicas*. Esses valores são fórmulas mínimas e podem ser calculados conforme equação a seguir:

$$N_a/N_b = (A_a/A_b) \times (\sigma_b/\sigma_a) \quad (9)$$

Onde A_a e A_b são as áreas dos picos de fotoemissão, e σ_a e σ_b são as seções de choque de fotoionização (valores tabelados). A razão N_a/N_b representa a razão estequiométrica entre “a” e “b” [97].

3.4 e) Espectroscopia de Absorção-Reflexão na Região do Infra-Vermelho (FT-IRRAS)

As análises foram realizadas pelo Prof. Dr. Ubirajara P. Rodrigues Filho e pelo Dr. Jean-Noël Chazalviel no Laboratoire de Physique de la Matière Condensée da École Polytechnique na França. Os aparelhos utilizados foram um BOMEM MB-102 e um Bruker EQUINOX. Foram realizadas 100 aquisições em cada espectro numa resolução de 4 cm^{-1} . Foram usadas câmaras de Reflexão Total Atenuada (ATR) externas construídas no próprio laboratório,

contendo um sistema de polarização eletromecânico. Os cristais de ATR usados nos experimentos foram feitos a partir de monocristais de Ge(111) (UGG OPTics). Os cristais foram polidos para adquirir a forma trapezoidal com ângulos laterais de 54,5° e 2,5 cm de largura. Os trapezóides foram limpos por imersões sucessivas em soluções aquosas de HF 5% por 10 s e solução sulfocrômica (mistura de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ com ácido sulfúrico concentrado) por 5 minutos até que o sinal da deformação axial do grupo CH_3 e CH_2 desaparecessem do espectro de infravermelho. O detector externo usado foi HgCdTe (MCT) resfriado com nitrogênio líquido. Foram adquiridos espectros em polarizações S e P sequencialmente em cada etapa de deposição dos filmes. A câmara de ATR foi purgada com N_2 por 30 minutos antes do uso e durante a aquisição dos espectros.

A intensidade dos modos de vibração permitidos na região do Infravermelho pode ser modulada pela polarização do campo elétrico da radiação incidente e da orientação molecular quando a espécie em estudo está adsorvida sobre uma determinada superfície. Esses modos de vibração permitidos são detectados com uma intensidade de absorção proporcional ao quadrado da expressão $|E| \cdot |\mu| \cdot \cos\theta$. Onde θ é o ângulo entre a direção da polarização do vetor campo elétrico da radiação incidente ($|E|$) e a direção do momento de dipolo ($|\mu|$) para cada vibração.

Na espectroscopia de reflexão, para um determinado plano de incidência da onda o vetor campo elétrico pode ser paralelo (“p”) ou perpendicular (“s”, de *senkrecht*, em alemão) com relação a este plano de incidência. Em função disso, as ondas eletromagnéticas são comumente denotadas como “p-polarizadas” ou “s-polarizadas”.

Desta forma, polarizando-se a radiação incidente paralelamente ao plano de incidência tem-se θ igual a zero e intensidade de absorção máxima. Em contrapartida, quando a radiação incidente é polarizada perpendicularmente ao plano de incidência, tem-se θ igual a 90° e a intensidade de absorção é nula. Portanto, a espectroscopia FT-IRRAS é empregada como

ferramenta importante na determinação de orientações de grupos funcionais de moléculas adsorvidas sobre uma superfície [99].

Em alguns casos, os espectros de FT-IRRAS foram ajustados usando-se o software *Winspec*, gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Jean-Jacques Pireaux do Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique da Facultes Universitaire Notre-Dame de La Paix em Namur, na Bélgica. Os espectros foram ajustados usando-se uma linha base linear somada a componentes gaussianos que simulam os picos de absorção dos modos vibracionais dos grupos funcionais dos filmes. O número de componentes gaussianos foi escolhido inicialmente usando-se a informação dos modos dos grupos funcionais possíveis de serem encontrados nos filmes a partir dos componentes usados. A qualidade do ajuste foi verificada usando-se critérios estatísticos como a soma dos mínimos quadrados, o parâmetro de Auto-correlação e o parâmetro de Durbin-Watson.

3.4 f) Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)

As análises de AFM foram realizadas também no Laboratoire de Physique de la Matière Condensée da École Polytechnique na França, pelo Prof. Dr. Ubirajara P. Rodrigues Filho e pela Dra. Catherine Henry-de-Villeneuve. As imagens de MEV-EC foram obtidas pelo Dr. Fouad Maroun com o Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo, modelo JSM-7001F JEOL, usando-se potência aplicada de 5 a 8 kV. As amostras não foram metalizadas antes da realização das medidas.

3.4 g) Análise Elementar

O complexo $(\text{TPA})_5[\text{Mn}(\text{OH}_2)\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ foi submetido à análise de C, H e N com um equipamento de modelo *CE Instruments/EA 1110* pertencente à Central de Análises Químicas e Instrumentais do IQSC/USP. As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 100°C por 1 hora.

3.4 h) Espectroscopia de Emissão por Plasma

O complexo $(\text{TPA})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)]$ teve sua composição química analisada (para elementos de Mn e W) através de experimentos de Espectroscopia de Emissão por Plasma. Foi utilizado um equipamento da marca *Hitachi/Z8100* e Modelo *Perkin Elmer/ Optima 3000 DV*, instalado na Central de Análises Químicas e Instrumentais do IQSC/USP.

Nos estudos realizados através desta técnica, o complexo foi submetido a um processo de “digestão”, conforme descrito a seguir.

a) Inicialmente, a massa de 10 mg do complexo $(\text{TPA})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)]$ foi dissolvida numa solução de hidróxido de amônio (pH entre 9 e 10) dentro de um digestor de Teflon. O mesmo foi mantido fechado e submetido a um aquecimento (via banho de areia) entre 80 e 90°C por duas horas.

b) Em seguida, o digestor era retirado do banho de areia, e resfriado à temperatura ambiente. Logo após, o seu conteúdo interno era transferido para um béquer de vidro/borossilicato, adicionava-se certo volume de água deionizada (perto do valor necessário para a obtenção da concentração desejada) e em seguida o pH dessa solução era abaixado até em torno de 7,0 via adição de ácido clorídrico.

c) Após este estágio, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e encaminhado para a análise. Os padrões utilizados para a construção da curva de calibração foram usados como recebidos, somente efetuando-se as devidas diluições necessárias.

3.4 i) Espectroscopia Raman

O espectro foi obtido para o complexo sólido, empregando-se um espectrofotômetro HR P2 785 (LAMBDA SOLUTIONS, EUA) acoplado a um acessório Micro-Raman disponível na Central de Análises Químicas e Instrumentais do IQSC/USP. A amostra foi irradiada a 785 nm, com uma potência de 180 mW.

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) Resultados para os filmes contendo HPW

4.1a) Comportamento Eletroquímico dos filmes contendo HPW avaliado por Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico do ácido fosfotúngstico (HPW) em solução aquosa ácida (H_2SO_4 1 mol.L⁻¹) exibe dois processos redox reversíveis a -0,023 e -0,28 V vs. ECS [100]. Esses dois processos, nessa ordem, estão descritos nas equações 1 e 2 a seguir. Ambos envolvem a participação de apenas 1 elétron:

Há ainda a presença de mais um par redox reversível e outros dois processos irreversíveis. Este terceiro processo consome dois elétrons e os outros dois últimos consomem mais do que dois elétrons [61]. A solução de HPW é estável somente a pH < 1,5. Valores de pH mais altos proporcionam a hidrólise do POM, originando estruturas lacunares.

Na figura 13 são apresentados voltamogramas cíclicos em função do número de varreduras de potencial para um filme contendo 5 bicamadas de PAH e HPW, cuja arquitetura iniciou-se com PAH. Já a figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos em função do número de varreduras de potencial para o filme contendo o mesmo número de bicamadas, porém, sua arquitetura iniciou-se com PDMS. Os voltamogramas foram realizados numa velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹ e numa solução de HClO_4 em pH=1,0. Nota-se inicialmente que, na janela de potencial de trabalho, os dois pares redox do HPW foram observados para ambas as arquiteturas. Observa-se ainda que a diferença entre os potenciais de pico ($\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c}$) para ambos os processos está bem próxima de zero, o que é esperado quando se trata de espécies suportadas numa matriz [74].

Constata-se também que o filme cuja arquitetura foi iniciada com PAH exibiu uma queda pronunciada na densidade de corrente à medida que varreduras sucessivas de potencial foram sendo realizadas. A densidade de corrente em média caiu mais de 45% da 10^a até a 100^a varredura.

Figura 13: Voltamogramas Cíclicos em função do número de varreduras de potencial para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e HPW, cuja arquitetura iniciou-se com PAH.

Já para o filme que continha uma pré-camada de PDMS, também se observou uma queda na densidade de corrente até perto da 50^a varredura. Da 10^a até a 100^a varredura, a queda média na densidade de corrente ficou em torno de 25 a 30%. Após isso, o filme demonstrou uma resposta aproximadamente constante até próximo da 120^a varredura de potencial. Estendendo-se o número de varreduras acima disso, há uma tendência de nova queda na densidade de corrente. No entanto, a eletroatividade do filme iniciado com PDMS é menor. Esse percentual de queda na resposta eletroquímica foi similar ao exibido em filmes multicamadas compostos por $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ eletrodepositados com 4 poli(vinilpiridina) sobre eletrodo de ouro [72].

Figura 14: Voltamogramas Cíclicos em função do número de varreduras de potencial para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e HPW, cuja arquitetura iniciou-se com PDMS.

Conforme mencionado na Introdução, um fator que contribui para a queda na resposta eletroquímica para filmes multicamadas é a alta solubilidade de POMs no solvente de trabalho. Outro fator importante é a verificação da estabilidade do eletrodo utilizado nas condições experimentais.

No caso de vidro revestido com óxido de índio e estanho (vidro/ITO), Senthilkumar et al. [101], estudaram o comportamento da estabilidade do eletrodo em baixos valores de pH e aplicação de potenciais catódicos. Foi verificado que a estrutura do eletrodo fica comprometida nestas condições, o que interfere consequentemente na estabilidade ou na formação de um filme que possa a vir a ser produzido sobre o mesmo. Numa janela de potencial de -1,2 a +0,2 V (vs. ECS), há aumento da resistividade do eletrodo, bem como um escurecimento da sua superfície até a mesma tornar-se opaca. De fato, analisando-se o Diagrama de Pourbaix [102] para o óxido de índio, In_2O_3 , nota-se que o mesmo converte-se para In^{3+} em $\text{pH}=1,0$ independente da faixa de potencial. O diagrama de Pourbaix para o

óxido de estanho, SnO_2 , também mostra uma tendência similar nesse pH, apresentando uma situação mais problemática na presença de cloretos.

Contudo, os resultados apresentados dão conta de que quando PDMS é usado como uma pré-camada adsorvida na superfície do vidro/ITO, o filme contendo 5 bicamadas de PAH e HPW mostra uma resistência à decomposição. Esse fato sugere que o filme de PDMS protege a superfície do vidro/ITO de sofrer dissolução ou corrosão nessas condições, agindo como uma “barreira de proteção”.

Testes adicionais contendo maior número de bicamadas não foram realizados, uma vez que o voltamograma cíclico para um filme com 10 bicamadas de PAH e HPW não mostra aumento significativo na densidade de corrente e os pares redox não estão mais definidos, conforme se pode observar na figura 15.

Figura 15: Voltamogramas Cíclicos em função do número de bicamadas para o filme com arquitetura iniciada com PDMS.

Outras duas pré-camadas foram testadas na tentativa de melhorar os resultados apresentados quando PDMS foi usado para esta função. O organossilano 3-

aminopropiltrietóxisilano (APTS) e o polissacarídeo quitosana também não foram capazes de manter a resposta eletroquímica do filme em função do número de ciclagens de potencial. A figura 16 traz as densidades de carga anódicas médias em função do número de varreduras sucessivas de potencial para os quatro compostos usados como pré-camada de adsorção para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e HPW. Nota-se que quando APTS, PAH e Quitosana iniciam a arquitetura do filme, há uma queda nítida dos valores de densidade de carga, e uma baixa reprodutibilidade na construção do mesmo principalmente para PAH e APTS. Já quando PDMS é usado no início da produção do filme, há uma tendência de maior reprodutibilidade e estabilidade provisória próxima da 50ª até a 120ª varredura de potencial, frente às outras pré-camadas testadas.

Uma característica que pode explicar o fato do filme iniciado com PDMS resistir mais à decomposição, é o fato de PDMS ser pouco solúvel em água.

Figura 16: Variação da Densidade de Carga Anódica média em função da varredura sucessiva de potenciais para todas as pré-camadas testadas no início da arquitetura dos filmes.

4.1b) Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra-Violeta-Visível

Uma vez que o filme com 5 bicamadas de PAH e HPW com a pré-camada de PDMS mostrou-se mais estável frente ao número sucessivo de varreduras de potencial, o mesmo foi caracterizado via técnicas espectroscópicas. O espectro eletrônico do HPW em solução aquosa ácida exibe uma banda de transição de transferência de carga metal-ligante (LMCT) em torno de 266 nm [60].

A figura 17 mostra os espectros eletrônicos em função do número de bicamadas para o filme de PAH e HPW cuja arquitetura iniciou-se com PDMS.

Figura 17: Espectros eletrônicos em função do número de bicamadas de PAH e HPW para o filme cuja arquitetura iniciou-se com PDMS.

Pode-se perceber que em todos os casos, há a presença da banda LCMT do HPW, confirmando a ocorrência da incorporação do mesmo nas bicamadas produzidas.

A figura 18 mostra os valores de absorbância máximos em 268 nm em função do número de bicamadas. Constata-se que o crescimento das mesmas só se torna linear a partir da 3ª camada. O fato do crescimento não linear do filme para as primeiras bicamadas também já tem sido constatado em outros materiais [103]. A ocorrência dessa situação tem sido atribuída

a efeitos do substrato sobre a adsorção dessas primeiras bicamadas, conforme estudado por Raposo et al. [104].

Figura 18: Variação do Máximo de Absorbância em Função do Número de bicamadas de PAH e HPW com filme cuja arquitetura iniciou-se com PDMS.

O tempo de adsorção necessário para a formação da primeira camada de HPW também foi averiguado por espectroscopia UV-vis. A figura 19 mostra os espectros eletrônicos em função do tempo para a primeira camada de HPW formada sobre filmes pré-produzidos de PDMS e PAH. Nota-se que após 8 minutos, não há mais incorporação do POM na camada. Portanto, esse tempo foi o necessário para a produção da 1ª camada de HPW.

Figura 19: Otimização do tempo de deposição para a primeira camada de HPW sobre um filme PAH previamente depositado sobre PDMS.

4.1c) Espectroscopia de Absorção-Reflexão na Região do Infravermelho (FT-IRRAS)

A figura 20 mostra os espectros de FT-IRRAS para tempos de adsorção de PDMS de 1 e 60 minutos tanto para polarização S como para polarização P. Nota-se a presença dos picos característicos do PDMS, indicando a manutenção da estrutura do polímero na superfície. Os picos de deformação simétrica e assimétrica do grupo Si-O-Si surgem respectivamente em 1087 e 1023 cm^{-1} . Já o estiramento simétrico do grupo Si-CH₃ ocorre em 1260 cm^{-1} [105].

Analisando-se os espectros nota-se que não há diferença entre os mesmos em ambos os tipos de polarizações. As formas das bandas atribuídas aos modos vibracionais de deformação axial assimétrica e simétrica dos grupos siloxano Si-O-Si e do grupo Si-CH₃ são independentes do tipo de polarização da radiação. Desta forma, comprova-se que não há orientação preferencial para a adsorção do polímero na superfície.

Figura 20: Comparação entre os espectros FTIRRAS na faixa de 875 a 1800cm⁻¹ para filmes de PDMS crescidos ex-situ sobre substrato de germânio monocristalino oxidado, GeOx/Ge(111) para os tempos de 1 e 60 minutos. Os espectros foram obtidos nas polarizações S e P.

A orientação preferencial para PDMS foi evidenciada por Soga e Granick [106]. A deposição realizada via meio de CCl₄ mostrou uma orientação paralela do PDMS à superfície. Alguns fatores exercem influência importante nesse processo. Um deles seria a quantidade de grupos siloxano do polímero que interage com grupos polares da superfície, o que favorece uma maior energia de adsorção. O PDMS usado para a obtenção dos espectros da figura 20 possui grupos aminopropil e tem massa molar média de 2500 u, ao passo que o composto utilizado no trabalho de Soga possui massa molar média de 100000 u. Outro aspecto a ser enfocado é o solvente usado no processo. Tetracloreto de carbono e isopropanol têm parâmetros de solubilidade de Hansen [107-108] muito distintos. Isso reflete em diferenças na capacidade de interação via ligações de hidrogênio e consequentemente nas interações superfície-solvente, solvente-solvente e soluto-solvente. Por exemplo, uma maior energia de adsorção via ligação de hidrogênio do solvente no substrato leva a uma maior competição pelos sítios de adsorção da superfície e isto acarreta em uma não orientação preferencial do polímero na superfície, causando uma heterogeneidade de adsorção do mesmo.

A figura 21 exibe espectros de FT-IRRAS para o filme de PDMS crescido *ex situ* sobre substrato de germânio monocristalino oxidado, $\text{GeO}_x/\text{Ge}(111)$ em função do tempo. O intuito é poder-se avaliar a cinética de adsorção do polímero na superfície. Todos os espectros foram obtidos via polarização do tipo P.

Figura 21: Espectros de FTIRRAS na faixa de 875 a 1800 cm^{-1} para filmes de PDMS crescidos *ex-situ* sobre substrato $\text{GeO}_x/\text{Ge}(111)$ para os tempos de adsorção identificados na legenda. Todos os espectros mostrados foram obtidos com polarização P.

Na figura 22 mostra-se a evolução das áreas dos picos referentes ao estiramento simétrico do grupo Si-CH_3 em função do tempo de adsorção. Constata-se que o tempo de deposição necessário para que ocorra a adsorção do PDMS é de 185s, tanto na polarização S como na polarização P.

Figura 22: Curva de taxa de crescimento dos filmes mostrando o aumento da intensidade da área dos picos atribuídos à banda de estiramento simétrico do grupo Si-CH₃ da cadeia principal do PDMS obtidos por espectroscopia FTIRRAS. Foram obtidos dados tanto na Polarização S como na Polarização P.

Na figura 23 estão apresentados, na forma de linhas pretas, os espectros de FT-IRRAS para os filmes de PAH depositado sobre PDMS (fig. 23 a)) e somente para o filmes de PDMS (fig. 23 b)), ambos formados sobre um substrato de GeO_x/Ge. Cada um dos espectros foi submetido a um tratamento de deconvolução onde as componentes gaussianas estão representadas na forma de linhas verdes, amarelas e azuis. No espectro da fig. 23 a) elas estão sob a forma de linhas tracejadas e no espectro da fig. 23 b) elas estão sob a forma de linhas contínuas. Espectros teóricos para ambos os filmes foram obtidos e estão apresentados na forma de linhas vermelhas.

Figura 23: Espectros de FTIRRAS na faixa de 800 a 1700 cm^{-1} para filmes de PAH/PDMS (A) e PDMS (B) crescidos ex-situ sobre GeOx/Ge(111). A linha preta contínua representa o espectro experimental, enquanto, as linhas tracejadas e contínuas verdes, amarelas e azuis representam componentes gaussianas das bandas de absorção e a linha contínua vermelha o espectro calculado para a faixa entre 1000 e 1600 cm^{-1} .

Analisando-se os espectros, nota-se que há uma diferença tanto na intensidade como na área da banda atribuída ao grupo Si-CH₃ em 1260 cm^{-1} . Para o filme de PDMS (fig. 23 b)), esta banda está mais intensa e mais estreita comparada à mesma banda onde o filme de PAH foi posteriormente formado ao de PDMS (fig. 23 a)).

A queda da área desta banda pode estar relacionada a dois fatores. O primeiro deles seria atribuído a uma dessorção irreversível do PDMS. O segundo poderia referir-se a uma difusão do PDMS para a interface solução-filme e uma redeposição do mesmo sobre a camada de PAH. As duas hipóteses justificariam uma queda da intensidade do sinal atribuído ao grupo δ Si-CH₃ no espectro FT-IRRAS.

No entanto, a segunda hipótese torna-se mais coerente quando o processo de reflexão interna ou reflexão total atenuada é analisado. Neste caso, o campo elétrico da radiação infravermelha sofre atenuação, ou seja, queda de intensidade na medida em que aumenta a distância sobre a superfície do substrato, portanto, na medida em que uma maior quantidade

de material é depositada sobre a mesma. A profundidade máxima de penetração do campo elétrico da radiação infravermelha é dada por [109]:

$$d_p = \left(\frac{\lambda}{2\pi [n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2]^{1/2}} \right) \quad (12)$$

Onde d_p é a profundidade de penetração do campo elétrico da radiação infravermelha evanescente no meio (ou seja, o campo elétrico decai exponencialmente a uma distância curta). O termo λ é o comprimento de onda da radiação infravermelha, n_1 é o índice de refração do Ge (igual a 4,0 para esta faixa do infravermelho) e n_2 é o índice de refração do meio (igual a 1,410 para o PDMS utilizado). O ângulo de incidência (θ) foi de 45°.

Com os valores substituídos na equação anterior, constata-se que a profundidade máxima de penetração da onda evanescente é cerca de 407 nm para a banda δ Si-CH₃ em 1260 cm⁻¹. Segundo Suëtaka [110], 63% da intensidade total da radiação medida vem da interface e 86% de uma espessura de $d_p/2$. Assim, bastaria um distanciamento de cerca de 200 nm da interface com o Ge para que um decréscimo significativo desta banda fosse observado. Desta forma, fica qualificada a segunda hipótese para descrever os resultados experimentais observados na figura 23.

A queda da intensidade da banda δ Si-CH₃ é mais clara na figura 24, onde são mostrados os espectros diferenciais de FTIRRAS para várias bicamadas de PAH e HPW construídas sobre um filme de PDMS. Foram obtidos espectros de 1 até 4 bicamadas de PAH e HPW.

Figura 24: Espectros diferenciais de FTIRRAS para várias bicamadas de PAH e HPW crescidas sobre um filme de PDMS. Foram obtidos espectros de 1 a 4 bicamadas. Os espectros são reportados tomando-se como branco o espectro do filme PDMS/ GeOx/Ge.

Nesta figura, o espectro do PDMS é tomado como referência e notam-se bandas negativas na região característica do modo vibracional δ Si-CH₃. Uma vez que os grupos funcionais na imediata interface sempre vão sentir um campo elétrico mais forte do que aqueles mais distanciados, chegam-se às mesmas hipóteses descritas anteriormente para explicar os espectros da figura 23. A difusão do PDMS seguida pela sua redeposição pode ser usada como justificativa para tal efeito em virtude também da baixa solubilidade do mesmo em água juntamente com sua baixa tensão superficial.

Na figura 25, estão apresentados os espectros FTIRRAS para cada estágio de deposição dos filmes multicamadas. À medida que as bicamadas de PAH e HPW vão sendo depositadas no substrato, fica nítido o desaparecimento da banda em 1260 cm⁻¹ e o aparecimento de bandas na região entre 1450 e 1700 cm⁻¹, características do PAH protonado, e outras bandas na região entre 800 e 1100 cm⁻¹ que são características dos grupos P-O, W=O e W-O-W do HPW. A forma alargada das bandas é função da forte interação dos grupos amônio do PAH

com os grupos W-O-W e W=O da superfície do HPW. Não foi possível conferir a taxa de crescimento das bicamadas de PAH e HPW em função da grande sobreposição na região de interesse.

Figura 25: Espectros de FTIRRAS para cada estágio de deposição das bicamadas.

4.1d) Espectroscopia de Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR)

A figura 26 exibe um espectro de SPR para as adsorções de PDMS e de PAH sobre um filme metálico de ouro. Observa-se que a adsorção de PDMS leva a uma variação no ângulo de ressonância de 125 miligraus em 2315 s. A adsorção posterior de PAH sobre o filme previamente formado de PDMS resulta numa intensa variação do ângulo de ressonância, comparada àquela observada na adsorção de PDMS, de 610 miligraus em 439s. Desta forma, pode-se afirmar que os tempos de adsorção para a formação dos filmes de PDMS e de PAH foram respectivamente de 2315 e 439 s.

Figura 26: Espectro de SPR para a adsorção de PDMS e posterior adsorção de PAH. Os filmes foram depositados sobre ouro.

A ocorrência de um maior tempo de adsorção para a formação do filme de PDMS sobre a superfície do ouro comparado ao obtido na adsorção sobre a superfície do GeO_x/Ge é fruto de diferenças de reatividade destas superfícies. No entanto, GeO_x/Ge simula melhor a superfície do ITO que foi o substrato de interesse utilizado neste trabalho.

Como forma de comparação, realizou-se um experimento no qual o substrato que continha o filme metálico de ouro foi utilizado para o crescimento de um filme ex-situ de PDMS mantendo-se o tempo de adsorção de 30 minutos utilizado na preparação. Esse substrato modificado foi utilizado para monitorarem-se os comportamentos sucessivos de adsorção de PAH e HPW in situ. O resultado pode ser conferido na figura 27.

Nota-se que a adsorção de PAH continua refletindo numa variação abrupta do ângulo de ressonância como aquela exibida na figura 26 e com o patamar sendo atingido em torno de 140s. Constata-se também que com a adição subsequente de HPW, o processo de adsorção novamente é marcado por uma variação brusca do ângulo de ressonância, cerca de 820 miligraus, com a adsorção sendo concluída em cerca de 73s.

Figura 27: Espectro de SPR para a adsorção de PAH e posteriormente adsorção de HPW sobre um substrato de ouro previamente modificado com PDMS.

Os valores dos índices de refração para PDMS e PAH são respectivamente de 1,41 e 1,383 (informações do fabricante). Assim, os valores das variações de ângulo de ressonância observados não podem ser justificados somente pelos valores dos índices de refração de cada componente.

4.1e) Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)

A figura 28 mostra imagens de AFM para substratos de ITO puro e ITO modificado com PDMS por um intervalo de tempo de 30 minutos.

Figura 28: Imagens obtidas por AFM em modo contato, ponta de nitreto de silício, da superfície do filme de ITO (esquerda) e do filme de PDMS depositado a partir de uma solução em isopropanol com tempo de imersão (t) de 30 min (direita).

Uma análise quantitativa das imagens pôde ser realizada usando-se o Software SPIP[®] (Image Metrology). Após o tratamento das imagens, parâmetros superficiais foram extraídos, conforme exposto na tabela 01.

Tabela 1: Valores das rugosidades médias (S_a), rugosidades médias quadráticas (S_q), densidades de protuberâncias por micrometro quadrado (S_{ds}) e aumentos percentuais das áreas em função da rugosidade da superfície (S_{dr}) para o vidro recoberto com ITO e ITO/PDMS.

Parâmetro de Rugosidade	ITO	ITO/PDMS
S_a	1,70 nm	2,03 nm
S_q	2,21 nm	2,70 nm
S_{ds}	$1413 \mu\text{m}^{-2}$	$2042 \mu\text{m}^{-2}$
S_{dr}	1,34%	3,60%

Nota-se que praticamente não há diferenças nos valores de Rugosidade Média (S_a) e de Rugosidade Média Quadrática (S_q) em ambas as superfícies. Já para os parâmetros de densidade de protuberâncias por micrometro quadrado (S_{ds}) e aumento percentual da área em função da rugosidade da superfície (S_{dr}), há um crescimento significativo. Para efeito de comparação, análises de MEV-EC também foram obtidas para estas mesmas superfícies e estão expostas na figura 29 .

Figura 29: Imagens obtidas por MEV-EC para: A) Vidro/ITO e B) Vidro/ITO/PDMS.

Não há diferença significativa que possa ser identificada visualmente para ambas as superfícies, conforme foi constatado pelas análises de AFM. Assim, conclui-se que o filme de PDMS acompanha a morfologia do substrato. Portanto, a sua espessura estimada deve ser inferior às depressões mais salientes do ITO, ou seja, próximo de 15 nm.

A figura 30 traz as imagens de MEV-EC para os filmes de ITO/PDMS e ITO/PAH. Percebe-se que não há diferença entre as imagens e que ambos os filmes seguem a morfologia do substrato em todas as ampliações examinadas.

Figura 30: Imagens obtidas por MEV-EC para: A) filme de PDMS sobre vidro/ITO e B) filme de PAH sobre ITO/vidro.

A figura 31 mostra as imagens de MEV-EC para os filmes vidro ITO/PDMS/PAH e vidro ITO. Mais uma vez nenhuma diferença pode ser observada em todas as escalas analisadas.

Figura 31: Imagens obtidas por MEV-EC para: A) filme de PAH sobre o filme de PDMS depositados sobre ITO/vidro e B) vidro/ITO puro.

A figura 32 exibe imagens de MEV-EC para filmes constituídos por 5 bicamadas de PAH e HPW, com arquiteturas iniciadas com PDMS e com PAH. A diferença é bem nítida entre as imagens. Nota-se claramente que o filme cuja arquitetura iniciou-se com PDMS, há a presença de uma sobrecamada rugosa mais clara, enquanto que o filme cuja arquitetura iniciou-se com PAH mostrou uma morfologia globular.

Figura 32: Imagens obtidas por MEV-EC para: A) filme ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)5 e B) filme ITO/PAH/(HPW/PAH)5 com ampliação de 3500 vezes.

A figura 33 mostra ampliações das imagens anteriores. Observa-se que no filme cuja arquitetura foi iniciada com PDMS, há uma tendência de manutenção da morfologia do substrato, ao passo que para o filme que teve sua arquitetura iniciada com PAH, a morfologia continua globular. Para este último, nota-se que o crescimento ocorre via deposições de glóbulos, ao passo que para o filme iniciado com PDMS, o mecanismo de deposição é mais complexo, levando a uma morfologia mais compacta embora seja também porosa.

Figura 33: Imagens obtidas por MEV-EC para: A) e C) ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅; B) e D) ITO/PAH/(HPW/PAH)₅ com ampliação de 3.500 vezes.

Com base nos resultados morfológicos apresentados é possível fazer-se uma interpretação mais detalhada a respeito dos resultados obtidos via espectroscopia FT-IRRAS. O fato da possível difusão de parte do PDMS para a interface parece viável a partir das análises de MEV-EC expressas na fig. 33. Como a morfologia do filme com a pré-camada de PDMS difere-se daquela exibida pelo filme que se inicia com PAH pela presença de uma sobrecamada rugosa na forma de rendas, essa característica reforça o indício de que há uma reestruturação do filme e que essa camada rugosa na superfície surge em função da acomodação do PDMS. Isto poderia justificar também o fato desse filme com 5 bicamadas apresentar uma resposta eletroquímica mais bem comportada em relação às demais pré-camadas testadas. Caso houvesse perda irreversível de PDMS, notar-se-ia a desorganização do filme. No entanto, o mesmo continua seguindo a morfologia do substrato.

4.1f) Efeito da Permeabilidade de íons Hexacianoferrato (III) sobre os eletrodos através de experimentos de Voltametria Cíclica

A figura 34 exibe voltamogramas cíclicos para eletrodos de ITO puro, ITO/PAH/(HPW/PAH)₅ e ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅ com eletrólito suporte sendo uma solução de K₃Fe(CN)₆ 5,0 .10⁻³ mol.L⁻¹ em NaClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ em pH 1,0 (via HClO₄). Observa-se que as 5 bicamadas de PAH e HPW praticamente não bloqueiam o processo difusional da espécie [Fe(CN)₆]³⁻ até a superfície do eletrodo, independentemente do filme iniciar-se com PDMS ou PAH em comparação com a resposta obtida pelo eletrodo puro. Assim, pode-se afirmar que ambos os filmes apresentam uma morfologia rica em poros, como se pôde observar pelas imagens de MEV-EC.

Figura 34: Voltamogramas Cíclicos em solução de K₃Fe(CN)₆ 5,0.10⁻³ mol.L⁻¹ e NaClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ em pH=1,0 (HClO₄) para ITO Puro, ITO/PAH/(HPW/PAH)₅ e ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅.

4.1g) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

A figura 35 mostra os espectros exploratórios de XPS para dois filmes contendo 5 bicamadas de PAH e HPW, sendo que um deles a arquitetura teve início com PAH e no outro a arquitetura teve início com PDMS. Ambos foram produzidos sobre vidro/ITO antes da execução da ciclagem sucessiva de varredura de potenciais. A atribuição das principais linhas de fotoemissão é realizada a partir das energias de ligação [97] e podem ser conferidas nos espectros apresentados.

Comprova-se a ocorrência da imobilização do POM em ambos os filmes, em virtude do surgimento de linhas de fotoemissão associadas ao HPW, como W4f, W4d e W4p. Apesar do pequeno sinal referente ao N1s, ele existe e confirma a presença do PAH em ambos os filmes. Uma característica peculiar pode ser extraída do espectro para o filme que se iniciou com PDMS. Este espectro exhibe linhas de fotoemissão que não estão presentes no caso do filme que se iniciou com PAH, como Si 2s e Si 2p. Isto confirma a presença de PDMS neste filme.

Figura 35: Espectros Exploratórios de XPS para os filmes ITO/PAH/(HPW/PAH)₅ e ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅.

Na tabela 02 estão apresentadas as porcentagens atômicas de alguns dos elementos presentes nos dois tipos de filmes: ITO/PAH/(HPW/PAH)₅ e ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅.

Na obtenção dos valores de porcentagens atômicas o ângulo entre a superfície da amostra e a posição do detector que efetua a coleta dos fotoelétrons emitidos foi de 90°.

Tabela 2: Valores de Porcentagens atômicas para os filmes ITO/PAH/(HPW/PAH)₅ e ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅, antes e após a submissão dos mesmos à etapa de ciclagem de potenciais.

Filme	Antes da Ciclagem de Potenciais				Após a Ciclagem de Potenciais			
	%N	%W	%In	%Si	%N	%W	%In	%Si
ITO/PAH/(HPW/PAH) ₅	2,8	3,3	1,9	0	5,3	2,5	0,2	0
ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH) ₅	1,7	1,8	0,3	12,3	9,3	5,1	0,9	1,1

Comparando-se as porcentagens atômicas de In e de W em cada tipo de filme antes e depois da ciclagem de potenciais, constatam-se características importantes. No caso do filme que teve sua arquitetura iniciada com PAH, nota-se uma queda brusca nestas porcentagens, indicando que após a submissão do filme às condições experimentais houve uma enorme perda do substrato (In₂O₃) acompanhada de uma diminuição de W.

Uma vez que na amostra não ciclada o PDMS está se difundindo e se depositando novamente na extrema superfície com provável formação de uma sobrecamada conforme mostraram os resultados de FT-IRRAS e de MEV-EC, este fato se reflete nos valores de porcentagem atômica. Um menor teor de In para este filme frente ao que se iniciou diretamente com PAH significa que o substrato de In₂O₃ está menos exposto em decorrência da sobrecamada de PDMS formada. Após a ciclagem, nota-se um “aumento” da porcentagem de In, que a princípio, é um fato estranho. No entanto, isto pode ser atribuído em função de uma possível perda de PDMS ou agregação do mesmo ocasionando uma maior exposição do substrato e das próprias bicamadas de PAH e HPW refletindo em um aumento nas

porcentagens atômicas de todos os elementos em virtude desta queda da porcentagem atômica de Si.

Assim, quando PDMS não é utilizado como material de partida na construção das bicamadas de PAH e HPW há uma maior vulnerabilidade do substrato à ocorrência de dissolução ou decomposição quando submetido às ciclagens sucessivas de varredura de potenciais em meio ácido. Esta situação justifica o fato do filme iniciado com PDMS apresentar um melhor comportamento eletroquímico comparado ao filme que se inicia diretamente com PAH.

Uma avaliação direta das porcentagens atômicas de W e N em ambos os tipos de filmes mostra um maior teor de W para o filme que se iniciou com PAH comparado àquele que se iniciou com PDMS na etapa anterior à ciclagem. Isto está diretamente relacionado à quantidade de N apresentada pelos filmes. Uma vez que a porcentagem atômica de N é menor no filme que se iniciou com PDMS, este apresentará um menor teor de W. Esta situação justifica uma maior resposta eletroquímica apresentada pelo filme que se iniciou com PAH comparado àquele que também continha 5 bicamadas de PAH e HPW, mas iniciou sua arquitetura com PDMS.

Uma análise eficaz sobre o comportamento eletroquímico dos filmes é obtida quando se compara os valores das razões atômicas $W_{4f}/In_{3d_{5/2}}$. A tabela 03 apresenta esses valores de razão atômica para os dois tipos de filmes antes e após a etapa de varredura sucessiva de ciclos de potenciais.

Tabela 3: Valores de razões atômicas $W_{4f}/In_{3d_{5/2}}$ para os filmes ITO/PAH/(HPW/PAH)₅ e ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅, antes e após a submissão dos mesmos à etapa de ciclagem de potenciais.

Filme	Razão Atômica $W_{4f}/In_{3d_{5/2}}$	
	Antes da Ciclagem de Potenciais	Após a Ciclagem de Potenciais
ITO/PAH/(HPW/PAH) ₅	2,5	12,5
ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH) ₅	6,0	5,7

O aumento do valor da razão atômica W4f/In 3d_{5/2} após a varredura de potenciais para o filme cuja arquitetura inicia-se com PAH é reflexo da perda de In. Assim, a eletroatividade do filme é fatalmente comprometida pela enorme perda de substrato. Já para o filme cuja arquitetura iniciou-se com PDMS, uma pequena diminuição deste valor é fruto da perda ou agregação do PDMS que torna a superfície do ITO mais exposta, fazendo com que a razão atômica diminua.

As análises de XPS auxiliam, portanto, na comprovação da difusão e redeposição do PDMS à superfície do filme que contém as cinco bicamadas de PAH e HPW e por consequência, no entendimento da eletroatividade do eletrodo que teve sua arquitetura iniciada pelo mesmo. E, além disso, a queda da eletroatividade do eletrodo onde a arquitetura inicia-se com PAH pôde ser justificada pela perda do substrato In₂O₃ quando submetido às varreduras sucessivas de potenciais em meio ácido, conforme indicado também pelo diagrama de Pourbaix.

4.1h) Reatividade do filme ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅ frente a triazinas

Antes dos testes de reatividade, os filmes recentemente preparados foram submetidos a 50 ciclos sucessivos de varredura de potenciais.

A figura 36 mostra os voltamogramas cíclicos para o filme ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅ na ausência e na presença de melamina.

Figura 36: Voltamogramas Cíclicos para o filme ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅ na ausência (curva preta) e na presença (curva vermelha) de $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ de melamina.

Percebe-se que há uma mudança brusca no comportamento eletroquímico do filme quando melamina foi adicionada à célula eletroquímica. Nessa situação, houve um aumento dos picos de oxidação e uma diminuição do pico de redução. Este fato comprova a ocorrência da eletrooxidação da melamina em virtude desse aumento de densidade de corrente.

Experimentos de Voltametria de pulso diferencial foram realizados com o intuito de se determinar qual a faixa linear de resposta de densidade de corrente em função da concentração de melamina. A faixa de potencial usada nos experimentos foi aquela onde a densidade de corrente foi ligeiramente maior, ou seja, entre -0,15V e +0,15 V.

A figura 37 mostra os voltamogramas de pulso diferencial para concentrações de melamina variando entre $4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Observa-se que a eletrocatalise ocorre em um potencial de +0,02 V vs. ECS. Constata-se que o intervalo linear de resposta de densidade de corrente ocorre na faixa de concentração de melamina entre $4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $9,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, conforme exibido na figura 38. Concentrações de melamina maiores que

$9,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, levam à saturação da resposta eletroquímica. Concentrações de melamina inferiores a $4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ não interferiram na resposta eletroquímica do filme.

Figura 37: Voltamogramas de Pulso Diferencial para ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅ em função da concentração de melamina.

Figura 38: Plotagem da Variação da densidade de corrente em função da concentração de melamina.

Na figura 39 estão representados os voltamogramas cíclicos para o filme ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)₅ na ausência e na presença de atrazina. Nota-se também uma grande mudança no voltamograma após a adição de atrazina. Observa-se um aumento nas intensidades dos picos de oxidação e uma diminuição das intensidades dos picos de redução do HPW adsorvido.

Figura 39: Voltamogramas Cíclicos para o filme ITO/PDMS/(PAH/HPW/PAH)₅ na ausência (curva preta) e na presença (curva vermelha) de 5,0.10⁻⁶ mol.L⁻¹ de atrazina.

Esse fato comprova a ocorrência da eletrooxidação da atrazina. A faixa de potencial escolhida para a realização de experimentos de voltametria de pulso diferencial foi a mesma utilizada nos experimentos de eletrocatalise com melamina, ou seja, de -0,15 a +0,15 V (vs. ECS).

Assim, nota-se que quando qualquer das triazinas é adicionada à solução, esta é quimicamente oxidada pelo HPW adsorvido e simultaneamente este fica reduzido. Em seguida, o mesmo é eletroquimicamente reoxidado pelo eletrodo.

Na figura 40 são apresentados voltamogramas de pulso diferencial para concentrações de atrazina variando entre $1,0 \cdot 10^{-6}$ e $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹. Nota-se que o potencial no qual ocorreu a eletrocatalise foi também de +0,02 V (vs. ECS).

Figura 40: Voltamogramas de Pulso Diferencial para ITO/PDMS/PAH/(HPW/PAH)5 em função da concentração de atrazina.

Constata-se que a faixa de intervalo linear de resposta de densidade de corrente em função da concentração de atrazina ocorreu entre $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ e $4,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹, conforme exibido na figura 41. Concentrações de atrazina inferiores a $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ não alteraram a resposta eletroquímica do filme, e em concentrações superiores a $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹, há saturação da resposta eletroquímica do mesmo.

Figura 41: Plotagem da Variação da densidade de corrente em função da concentração de atrazina.

Na figura 42 estão apresentados voltamogramas cíclicos para o eletrodo de ITO puro na ausência e nas presenças de melamina e atrazina. Nota-se que quando as triazinas estão presentes, há um pico de oxidação irreversível indicando a eletrocatalise nos dois casos. No entanto, esses processos ocorrem em potenciais maiores e em intensidades de densidades de corrente menores do que aqueles observados quando HPW está imobilizado no eletrodo. Assim, comprova-se que o filme ITO/PDMS/PAH(HPW/PAH)₅ mostrou-se eficaz para a detecção das triazinas testadas.

Figura 42: Voltamogramas Cíclicos para o eletrodo de ITO Puro (Curva preta), o eletrodo de ITO Puro na presença de melamina (curva vermelha) e eletrodo de ITO Puro na presença de atrazina.

O fato de a eletrocatalise ocorrer no mesmo potencial para as duas triazinas seria um indício de que a remoção do elétron esteja ocorrendo num mesmo sítio em ambos os casos. Supostamente este sítio seria o do anel triazínico. A diferença nas faixas de detecções de melamina e atrazina pode estar relacionada a questões difusionais, uma vez que a estrutura da atrazina contém grupamentos adicionais à da estrutura da melamina, o que justificaria sua faixa de detecção mais alta.

4.2) Resultados para o complexo $(\text{TPA})_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$

4.2a) Análise do Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio para o complexo $(\text{TPA})_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$

A tabela 04 apresenta os valores de porcentagens esperadas e obtidas para os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o complexo $(\text{TPA})_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$.

Tabela 4: Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio esperados e obtidos para o complexo $(\text{TPA})_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$.

Elemento	Valor Esperado (%)	Valor Obtido (%)
C	19,6	16,5
H	3,9	3,9
N	1,9	1,8

Com base nos resultados, pode-se constatar que a etapa do processo na qual o complexo foi submetido à troca dos cátions K^+ pelos cátions tetrapropilamônio (TPA) não foi realizada completamente. Os valores teóricos onde quatro dos cinco cátions K^+ tenham sido substituídos por cátions TPA mostram teores de C, H e N respectivamente iguais a 16,5%; 3,3% e 1,6%. Estes últimos valores estão mais condizentes com os resultados obtidos e, portanto chega-se à conclusão de que no complexo em questão há a presença de quatro cátions TPA e um cátion K.

4.2b) Espectroscopia de Emissão por Plasma para os elementos W e Mn no complexo $(\text{TPA})_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$

Para a realização desta análise, a amostra foi previamente submetida ao processo de digestão, conforme descrito na seção 3.4 h) da Parte Experimental desta tese.

A tabela 05 mostra os valores das quantidades esperadas (em número de mols) para os elementos W e Mn com provável fórmula molecular do complexo igual a $(\text{TPA})_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$. Os valores experimentais obtidos também estão apresentados na mesma tabela.

Tabela 5: Quantidades esperadas e obtidas de W e de Mn para o complexo $(\text{TPA})_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$.

Quantidades Esperadas (em mols)		Quantidades Obtidas (em mols)	
W	Mn	W	Mn
$2,99 \cdot 10^{-5}$	$2,71 \cdot 10^{-6}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$2,43 \cdot 10^{-6}$

Como os valores das quantidades esperadas são referentes ao complexo onde a troca iônica foi totalmente efetiva e a partir dos valores de análise elementar comprovou-se que a

mesma substituiu quatro cátions potássio dos cinco presentes por cátions TPA, os valores esperados para as quantidades de W e Mn são ligeiramente maiores que os obtidos. A partir dos cálculos chega-se a conclusão de que as quantidades esperadas de W e Mn para o complexo $\text{K(TPA)}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn(OH}_2\text{)}$ seriam respectivamente iguais a $3,15 \cdot 10^{-5}$ mol e $2,86 \cdot 10^{-6}$ mol.

4.2c) Espectroscopia Raman para o complexo $\text{K(TPA)}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn(OH}_2\text{)}$

A figura 43 mostra o espectro Raman para o complexo $\text{K(TPA)}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn(OH}_2\text{)}$. As atribuições dos picos estão descritos na tabela 06 e foram identificadas conforme mencionado na literatura [111-113]. Observa-se que os picos oriundos dos estiramentos dos cátions TPA surgem acima de 1000 cm^{-1} , enquanto que os picos referentes aos sinais do POM surgem abaixo de 1000 cm^{-1} .

Figura 43: Espectro Raman para o complexo $\text{K(TPA)}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn(OH}_2\text{)}$.

Tabela 6: Posições e atribuições dos picos do espectro Raman da figura 43.

Posições dos Picos (cm^{-1})	Atribuição
968	Estiramento Simétrico W-O _t
899-845	Estiramento Assimétrico W-O _{2c1} -W
808	Estiramento Assimétrico W-O _{2c2} -W
508 e abaixo	“Bending” W-O _{2c1} -W e W-O _{2c2} -W
1454	Deformação do CH ₂ no TPA
1318	“Wag” do CH ₂ no TPA
1141-1100	“Torção” do CH ₂ no TPA
1034	Estiramento C-C no TPA

O deslocamento dos picos dos modos do tungstênio para menores números de onda em comparação ao $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ pode ser justificado em função da distância de ligação W-O_t no lacunar ser maior do que no $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Esta distância maior provoca uma diminuição na constante de força da molécula, fazendo com que os números de onda se desloquem para valores menores.

4.2d) Comportamento Eletroquímico do complexo $\text{K}(\text{TPA})_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$ em solução

A figura 44 mostra o voltamograma cíclico do complexo $\text{K}(\text{TPA})_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$ na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Observa-se a presença de dois processos redox em potenciais negativos e outros dois processos redox em potenciais positivos. Eles são atribuídos respectivamente a processos referentes ao tungstênio e ao manganês, conforme tem sido relatado na literatura [61].

Figura 44: Voltamograma Cíclico mostrando todos os processos redox que ocorrem para o complexo $\text{K}(\text{TPA})_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$ na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em NaClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{pH}=5,0$ (via ácido perclórico). O eletrodo de trabalho foi de carbono vítreo, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina. Velocidade de Varredura: 100 mV.s^{-1} .

Para uma melhor análise em cada caso, eles serão considerados separadamente a seguir.

Na figura 45 estão apresentados os voltamogramas cíclicos para os processos redox do tungstênio para o mesmo complexo em diferentes velocidades de varredura. As condições experimentais são as mesmas e os voltamogramas mostrados são oriundos da primeira varredura de potenciais.

Figura 45: Voltamogramas Cíclicos em diferentes velocidades de varredura, mostrando os processos redox para o tungstênio no complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$ (via ácido perclórico). O eletrodo de trabalho foi de carbono vítreo, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.

Nota-se que os potenciais de pico para ambos os processos são independentes da velocidade de varredura. Os potenciais médios ($E_{1/2}$) ocorrem respectivamente a $-1,08$ e $-0,91$ V vs. ECS e são atribuídos a processos de redução do tungstênio como $W(VI)-W(V)$. Os valores de $E_{1/2}$ são as médias aritméticas dos potenciais de pico anódico e catódico em cada processo.

As figuras 46 e 47 mostram as intensidades das correntes de pico anódica e catódica para o processo redox menos negativo do tungstênio em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. As correntes de pico são proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura, o que demonstra que o processo é controlado por difusão.

Figura 46: Correntes de pico anódica para o processo menos negativo do tungstênio em função da raiz quadrada das velocidades de varredura.

Figura 47: Correntes de pico catódica para o processo menos negativo do tungstênio em função da raiz quadrada das velocidades de varredura.

A figura 48 exibe os voltamogramas cíclicos para os processos redox do manganês no complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ em função da velocidade de varredura. As condições experimentais foram idênticas às anteriores.

Figura 48: Voltamogramas Cíclicos em diferentes velocidades de varredura, mostrando os processos redox para o manganês no complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$ (via ácido perclórico). O eletrodo de trabalho foi de carbono vítreo, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.

Os potenciais de pico identificados na figura como I e I' correspondem a um processo redox quase-reversível. Tal atribuição pode ser feita uma vez que a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p) aumenta com o aumento da velocidade de varredura. No entanto, a forma dos picos em I' é diferente das demais formas dos outros picos no voltamograma. Sua forma estreita poderia sugerir a ocorrência de adsorção do complexo estudado na superfície do eletrodo. Esta hipótese pode ser descartada, uma vez que as intensidades das correntes de pico em I' são proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura, como mostra a figura 49. Este fato comprova que o processo é controlado por difusão.

Figura 49: Correntes de pico em I' da figura 48, em função da raiz quadrada das velocidades de varredura.

Sadakane e Steckhan [114] têm atribuído dois processos quase-reversíveis para o manganês no complexo $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)]^{6-}$ respectivamente a Mn(III)/Mn(II) e Mn(III)/Mn(IV) . Nos voltamogramas cíclicos referentes aos processos do manganês na figura 48, há uma pequena suspeita do surgimento de um estado de oxidação maior que ocorre a um potencial acima de 1,0 V vs. ECS em velocidades de varredura mais altas, trata-se do pico III nesta mesma figura.

Como os filmes contendo 5 bicamadas de PAH e do complexo $\text{K(TPA)}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$ foram construídos sobre vidro/ITO, o comportamento eletroquímico do complexo em solução utilizando-se o eletrodo de vidro/ITO como eletrodo de trabalho foi obtido. O voltamograma está exibido na figura 50. A janela de potencial de trabalho usada foi estipulada conforme a faixa de estabilidade do In_2O_3 de acordo com o Diagrama de Pourbaix. As condições experimentais foram iguais àquelas onde o eletrodo de carbono vítreo foi utilizado como eletrodo de trabalho.

Figura 50: Voltamograma Cíclico para o complexo $\text{K(TPA)}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn(OH)}_2$ na concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em NaClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{pH}=5,0$ (via ácido perclórico). O eletrodo de trabalho foi de vidro/ITO, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina. Velocidade de Varredura: 20 mV.s^{-1} .

Nota-se pelo voltamograma que os processos redox para o manganês não estão nítidos e talvez sejam mascarados pela onda que aumenta à medida que se alcança potenciais positivos. A resolução dos mesmos também não pôde ser obtida por experimentos de voltametria de pulso diferencial.

Pode-se adiantar desta forma que nos filmes formados pelas bicamadas de PAH e $\text{K(TPA)}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn(OH)}_2$ apenas processos redox do manganês podem ser investigados. O limite de estabilidade do eletrodo de vidro/ITO impede a observação de processos referentes ao tungstênio, uma vez que estes últimos surgem a potenciais muito negativos conforme se pôde constatar anteriormente.

4.2e) Comportamento Eletroquímico para os filmes contendo 5 bicamadas de PAH e $\text{K(TPA)}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn(OH)}_2$

As figuras 51 e 52 apresentam os voltamogramas cíclicos para os filmes contendo 5 bicamadas de PAH e de $\text{K(TPA)}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn(OH)}_2$ com o início da arquitetura formado por

PAH e PDMS respectivamente. Decidiu-se usar o número de 5 bicamadas, para efeito de comparação aos filmes construídos por PAH e HPW. Além disso, somente dois tipos de arquitetura inicial foram testados: PAH e PDMS.

Figura 51: Voltamogramas cíclicos para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ com o início da arquitetura formado por PAH. O eletrólito suporte utilizado nos experimentos foi uma solução de $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$ (via $HClO_4$). A velocidade de varredura foi de 20 mV.s^{-1} .

Figura 52: Voltamogramas cíclicos para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ com o início da arquitetura formado por PDMS. O eletrólito suporte utilizado nos experimentos foi uma solução de $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$ (via $HClO_4$). A velocidade de varredura foi de 20 mV.s^{-1} .

Constata-se em ambos os tipos de filmes a característica referente a espécies adsorvidas, uma vez que a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p) fica próxima de zero. Uma vez que somente os processos referentes ao manganês podem ser estudados, o par redox que surge em ambos os voltamogramas pode ser atribuído ao processo $Mn(III)/Mn(II)$. A varredura de potenciais até potenciais próximos de $1,0 \text{ V vs. ECS}$ não exibiu nenhum outro processo redox como pode ser conferido pela figura 53.

Figura 53: Voltamograma Cíclico para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e de $\text{K}(\text{TPA})_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$ com o início da arquitetura formado por PAH. A janela de potencial foi ampliada até 1,0V vs. ECS.

Quanto à eletroatividade em cada um dos tipos de arquitetura inicial testados, nota-se que em ambos os casos, há uma queda da mesma até próximo da 50ª varredura de potencial, e em seguida, há uma estabilidade até a 100ª varredura. Continuando-se as varreduras, há uma tendência de queda para o filme que se iniciou com PAH e um comportamento estável para o filme que se iniciou com PDMS. Como se pode observar pelos valores de densidades de corrente anódicas médias na figura 54, a perda da resposta eletroquímica média para ambos os filmes é muito similar quando se analisa da 10ª até a 100ª varredura de potencial. O valor ficou perto de 25% para o filme que se iniciou com PAH e 26% para o filme que se iniciou com PDMS. Além disso, o filme se inicia com PAH é mais eletroativo do que aquele onde a arquitetura se inicia com PDMS, como ocorreu no caso para filmes formados com HPW para estas mesmas arquiteturas iniciais.

Figura 54: Variação da Densidade de Carga Anódica em função da varredura sucessiva de potenciais para os filmes contendo 5 bicamadas de PAH e $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$, cujas arquiteturas iniciais foram PAH e PDMS.

4.2f) Reatividade do filme contendo 5 bicamadas de PAH e $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ frente a triazinas

Para a avaliação da reatividade do filme frente à triazinas, escolheu-se o filme cuja arquitetura iniciou-se com PAH, uma vez que seu comportamento é relativamente estável após a 50^a varredura de potencial e sua eletroatividade é maior comparada à do filme que se iniciou com PDMS. Antes dos testes de reatividade, os filmes recentemente preparados foram submetidos a 50 ciclos sucessivos de varredura de potenciais.

A figura 55 mostra os voltamogramas cíclicos para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ puro e na presença de diferentes concentrações de melamina de 1.10^{-8} a 1.10^{-5} mol.L⁻¹. A janela de potencial foi diminuída para que a constatação do comportamento pudesse ser mais bem visualizada.

Figura 55: Voltamogramas Cíclicos para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ com arquitetura iniciada com PAH na ausência e em concentrações crescentes de melamina.

Pode-se notar que à medida que a concentração de melamina aumenta, há uma diminuição da eletroatividade do filme. Portanto, não houve a observação do fenômeno de eletrocatalise, como se pôde observar para o filme contendo as bicamadas de PAH e HPW. Uma hipótese pode ser elucidada para justificar esta observação. Quando a concentração de melamina aumenta no seio da solução, o complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ tende a migrar do interior do filme para a solução, favorecendo a coordenação da melamina através da posição lábil do Mn. Esta situação seria responsável pela queda da resposta eletroquímica do filme.

O mesmo comportamento pôde ser observado quando o filme contendo 5 bicamadas de PAH e $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ teve seu comportamento testado na presença de atrazina. As concentrações desta triazina variaram de 1.10^{-8} a 1.10^{-6} mol.L⁻¹. O resultado pode ser conferido na figura 56.

Figura 56: Voltamogramas Cíclicos para o filme contendo 5 bicamadas de PAH e de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ com arquitetura iniciada com PAH na ausência e em concentrações crescentes de atrazina.

Assim, pode-se afirmar que o filme estudado não exibiu uma propriedade eletrocatalítica frente à oxidação de triazinas nas condições de trabalho empregadas, ou seja, usando-se o eletrodo de vidro/ITO como substrato para o crescimento dos filmes.

A imobilização em filmes multicamadas de uma série de POMs zincotungstatos monolacunares do tipo Keggin com vários metais de transição substituídos foi realizada por Liu et al. [115] com ácido 4-aminobenzóico e poli(4-vinilpiridina) quaternizada sobre eletrodos de carbono vítreo. Complexos imobilizados de Mn(II), Cu(II) e Ni(II) mostraram-se ativos para a eletroredução de bromato e água oxigenada.

4.2g) Espectroscopia de Absorção na região do Ultra-Violeta-Visível (UV-vis)

O espectro eletrônico UV-vis para o complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ numa concentração de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH=5,0 é exibido na figura 57.

Figura 57: Espectro UV-vis em solução para o complexo $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ numa concentração de $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH=5,0$.

A banda que surge a 250 nm é oriunda da transição de transferência de carga metal-ligante ($W \rightarrow O$) (LMCT). A figura 58 mostra os espectros eletrônicos em função do número de bicamadas de PAH e $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ para uma arquitetura iniciada com PAH.

Figura 58: Espectros eletrônicos em função do número de bicamadas de PAH e $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ para um filme cuja arquitetura iniciou-se com PAH.

A manutenção da banda LMCT em torno de 250 nm à medida que as bicamadas vão sendo construídas é comprovação de que o complexo mantém suas propriedades químicas quando imobilizado nas bicamadas.

A figura 59 mostra os valores dos máximos de absorção a 250 nm em função do número de bicamadas.

Figura 59: Variação do Máximo de absorbância em função do número de bicamadas de PAH e $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ com filme cuja arquitetura iniciou-se com PAH.

Um crescimento exponencial é observado, diferente do comportamento exibido pelo filme onde bicamadas de PAH e HPW eram depositadas.

O tempo de adsorção necessário para a formação da primeira bicamada de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ foi averiguado através de espectroscopia UV-vis. Os espectros eletrônicos normalizados em função do tempo para esta primeira bicamada mostram que após 5 minutos, não há mais incorporação no complexo, como mostra a figura 60. Assim, chega-se à conclusão de que o tempo de formação para esta primeira bicamada é de 5 minutos.

Figura 60: Optimização do tempo de deposição para a primeira camada de $K(TPA)_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ sobre um filme de PAH previamente depositado no substrato de quartzo.

5) CONCLUSÃO

Neste trabalho, estudaram-se filmes híbridos de POMs e PAH pela técnica da automontagem eletrostática camada-por-camada. Uma vez que as faixas de estabilidades dos POMs utilizados são distintas, buscou-se as melhores condições nas quais os sistemas pudessem apresentar respostas mais estáveis e reprodutíveis possíveis. O início da arquitetura dos filmes foi variado com este intuito. Uma vez que o substrato de vidro/ITO utilizado nos experimentos eletroquímicos é instável em meio ácido, o mesmo dificultava a obtenção de uma resposta satisfatória quando o POM HPW era utilizado na construção dos filmes. Quando PDMS foi testado na arquitetura inicial, houve a constatação de uma resposta eletroquímica melhor comportada frente a outras arquiteturas iniciais examinadas. Assim, PDMS foi utilizado como arquitetura inicial para as 5 bicamadas de PAH e HPW e este filme foi caracterizado através outras técnicas.

As condições de preparação do filme como tempos de imersão em soluções dos agentes modificadores foram optimizadas via técnicas espectroscópicas de UV-vis, FT-IRRAS e SPR. A técnica in-situ SPR tempos curtos para as deposições de PAH e HPW. A combinação de resultados morfológicos de MEV-EC com os obtidos por FT-IRRAS mostraram que pelo menos parte do PDMS está migrando para a superfície e recobrando a última camada de PAH. Espectroscopia de XPS confirmou que quando PDMS é utilizado como arquitetura inicial, há uma proteção ao In_2O_3 de sofrer corrosão em meio ácido. Houve também a constatação de que há perda de In_2O_3 quando o filme inicia sua arquitetura diretamente com PAH, além de perda de HPW.

O filme contendo 5 bicamadas de PAH e HPW com a pré-camada de PDMS mostrou uma aplicação de carácter ambiental, sendo eficaz na detecção de compostos triazínicos como a melamina e a atrazina.

Filmes contendo bicamadas de PAH e $\text{K}(\text{TPA})_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$ mostraram uma queda similar na resposta eletroquímica até a 50ª varredura sucessiva de potencial independente de a arquitetura inicial ser PAH ou PDMS. O filme cuja arquitetura iniciou-se com PAH não mostrou reatividade frente à detecção de triazinas. Neste caso, houve uma queda na resposta eletroquímica, provavelmente em decorrência da difusão do complexo no interior do filme para o seio da solução onde ocorreria a coordenação da respectiva triazina ao complexo, através da posição lábil no manganês. Embora não se tenha conseguido avaliar a reatividade destes filmes nestas condições, outros experimentos podem ser futuramente realizados em outros eletrodos, usando-se o complexo $\text{K}(\text{TPA})_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$ com o intuito de comparar-se a reatividade dos dois POMs.

Trabalhos futuros poderiam ser desenvolvidos como na variação do tipo de polímero aminado usado como matriz para os POMs e qual o papel desta ação na resposta eletroquímica e na reatividade do filme produzido. Assim, sistemas semelhantes seriam promissores para entendimento de propriedades de filmes, bem como no desenvolvimento ou aprimoramento de uma aplicação como detecção de moléculas de interesse ambiental ou biológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) TOMA, H.E. **O Mundo nanométrico**: a dimensão do novo século. São Paulo: Oficina de Textos, 2004. p. 11-21.
- 2) KUCHIBHATLA, S.V.N.T.; KARAKOTI, A.S.; BERA, D.; SEAL, S. One dimensional nanostructured materials. **Progress in Materials Science**, v. 52, p. 699-913, 2007.
- 3) VAN HOVE, M.A. From surface science to nanotechnology. **Catalysis Today**, v. 113, p. 133-140, 2006.
- 4) HANN, R.A. Molecular structure and monolayer properties. In: ROBERTS, G. (ed.). **Langmuir-Blodgett films**. New York: Plenum Press, 1990. p. 17-45.
- 5) OLIVEIRA JR., O.N.; HE, J.A.; ZUCOLOTTI, V.; BALASUBRAMANIAN, S.; LI, L.; NALWA, H.S.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S.K. Layer-by-Layer Polyelectrolyte-Based Thin Films for Electronic and Photonic Applications. In: **HANDBOOK of Polyelectrolytes and their Applications**. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, 2002. v.1, p. 1-37.
- 6) INNOCENZI, P.; LEBEAU, B. Organic-inorganic hybrid materials for non-linear optics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3821-3831, 2005.
- 7) SOUSA, F.L.; FERREIRA, A.C.A.S.; FERREIRA, R.A.S.; CAVALEIRO, A.M.V.; CARLOS, L.D.; NOGUEIRA, H.I.S.; ROCHA, J.; TRINDADE, T. Lanthanopolyoxotungstoborates: synthesis, characterization, and layer-by-layer assembly of europium photoluminescent nanostructured films. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, p. 214-220, 2004.
- 8) ZUCOLOTTI, V.; GATTÁS-ASFURA, K.M.; TUMOLO, T.; PERINOTTO, A.C.; ANTUNES, P.A.; CONSTANTINO, C.J.L.; BAPTISTA, M.S.; LEBLANC, R.M.; OLIVEIRA JR., O.N. Nanoscale manipulation of CdSe quantum dots in layer-by-layer films: influence of the host polyelectrolyte on the luminescent properties. **Applied Surface Science**, v. 246, p. 397-402, 2005.
- 9) XU, B.; XU, L.; GAO, G.; JIN, Y. Nanosized multilayers films with concurrent photochromism and electrochromism based on Dawson-type polyoxometalate. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 3190-3195, 2007.

- 10) LIU, S.; MOHWALD, H.; VOLKMER, D.; KURTH, D.G. Polyoxometalate-based electro and photochromic dual-mode devices. **Langmuir**, v. 22, p. 1949-1951, 2006.
- 11) ARIGA, K.; NAKANISHI, T.; MICHINOBU, T. Immobilization of biomaterials to nano-assembled films (self-assembled monolayers, Langmuir-Blodgett Films, and layer-by-layer assemblies) and their related functions. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 2278-2301, 2006.
- 12) DEBNATH, A.K.; SAMANTA, S.; SINGH, A.; ASWAL, D.K.; GUPTA, S.K.; YAKHMI, J.V. Parts-per-billion level chlorine sensors with fast kinetics using ultrathin cobalt phthalocyanine films. **Chemical Physics Letters**, v. 480, p. 185-188, 2009.
- 13) LANGMUIR, I. The Constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 39, p. 1848-1906, 1917.
- 14) BLODGETT, K.B. Films built by deposition successive monomolecular layers on a solid surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, p. 1007-1022, 1935.
- 15) FERREIRA, M.; CONSTANTINO, C.J.L.; OLIVATI, C.A.; BALOGH, D.T.; AROCA, R.F.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA JR., O.N. Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) films of poly[2-methoxy,5-n-octadecyl)-p-phenylenevinylene] (OC₁OC₁₈-PPV). **Polymer**, v. 46, p. 5140-5148, 2005.
- 16) RUBINGER, C.P.L.; MOREIRA, R.L.; CURY, L.A.; FONTES, G.N.; NEVES, B.R.A.; MENEGUZZI, A.; FERREIRA, C.A. Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer films of poly(5-amino-1-naphtol) conjugated polymer. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 543-548, 2006.
- 17) VERGEER, F.N.; CHEN, X.; LAFOLET, F.; DE COLA, L.; FUCHS, H.; CHI, L. Ultrathin luminescent films of rigid dinuclear ruthenium (II) trisbipyridine complexes. **Advanced Functional Materials**, v. 16, p. 625-632, 2006.
- 18) WOHNATH, K.; DOS SANTOS, P.M.; SANDRINO, B.; GARCIA, J.R.; BATISTA, A.A.; OLIVEIRA JR., O.N. A novel binuclear ruthenium complex: spectroscopic and electrochemical characterization, and formation of Langmuir and Langmuir-Blodgett films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 1634-1641, 2006.

- 19) CLEMENT-LÉON, M.; CORONADO, E.; GÓMEZ-GARCIA, C.J.; MINGOTAUD, C.; RAVAINÉ, S.; ROMUALDO-TORRES, G.; DELHAËS, P. Polyoxometalate monolayers in Langmuir-Blodgett films. **Chemistry. A European Journal**, v. 11, p. 3979-3987, 2005.
- 20) AÇIKBAS, Y.; EVYAPAN, M.; CEYHAN, T.; ÇAPAN, R.; BEKAROĞLU, O. Characterization and organic vapor sensing properties of Langmuir-Blodgett film using a new three oxygen-linked phthalocyanine incorporating lutetium. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 135, p. 426-429, 2009.
- 21) MIZUTANI, F. Biosensors utilizing monolayers on electrode surfaces. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 130, p. 14-20, 2008.
- 22) DOS SANTOS JR., D.S.; MENDONÇA, C.R.; BALOGH, D.T.; DHANABALAN, A.; GIACOMETTI, J.A.; ZILIO, S.C.; OLIVEIRA JR., O.N. Aggregation in Langmuir and Langmuir-Blodgett films of azopolymers and its role for optically induced birefringence. **Polymer**, v. 43, p. 4385-4390, 2002.
- 23) TALHAM, D.R. Conducting and magnetic Langmuir-Blodgett films. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 5479-5501, 2004.
- 24) SAGIV, J. Organized monolayers by adsorption. 1. formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 1, p. 92-98, 1980.
- 25) PÉRON, O.; RINNERT, E.; LEHAÏTRE, M.; CRASSOUS, P.; COMPÈRE, C. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds in artificial sea-water using surface-enhanced raman scattering (SERS). **Talanta**, v. 79, p. 199-204, 2009.
- 26) SONG, M.J.; YUN, D.H.; HONG, S.I. An electrochemical biosensor array for rapid detection of alanine aminotransferase and aspartate aminotransferase. **Biosensor Biotechnology and Biochemistry**, v. 73, p. 474-478, 2009.
- 27) DIAO, J.; REN, D.; ENGSTROM, J.R.; LEE, K.H. A surface modification strategy on silicon nitride for developing biosensors. **Analytical Biochemistry**, v. 343, p. 322-328, 2005.

- 28) PÉREZ, Y.; QUINTANILLA, D.P.; FAJARDO, M.; SIERRA, I.; DEL HIERRO, I. Immobilization of titanium chiral alkoxides on SBA-15 and modelling the active sites of heterogeneous catalyst using titanium silsesquioxane complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 271, p. 227-237, 2007.
- 29) NAKAGAKI, S.; BENEDITO, F.L.; WYPYCH, F. Anionic iron (III) porphyrin immobilized on silanized kaolinite as catalyst for oxidation reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 217, p. 121-131, 2004.
- 30) DECHER, G.; HONG, J.D.; SCHMIDT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin Solid Films**, v. 210, p. 831-835, 1992.
- 31) LVOV, Y.; DECHER, G.; MOHWALD, H. Assembly, structural characterization, thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine). **Langmuir**, v. 9, p. 481-486, 1993.
- 32) DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v. 277, p. 1232-1237, 1997.
- 33) SHI, X.; SHEN, M.; MOHWALD, H. Polyelectrolyte multilayer nanoreactors toward the synthesis of diverse nanostructured materials. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 987-1019, 2004.
- 34) ZUCOLOTTI, V.; FERREIRA, M.; CORDEIRO, M.R.; CONSTANTINO, C.J.L.; MOREIRA, W.C.; OLIVEIRA JR., O.N. Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 113, p. 809-815, 2006.
- 35) ALEXEYEV, N.; TAMMEVESKI, K. Electroreduction of oxygen on gold nanoparticle/PDDA-MWCNT nanocomposites in acid solution. **Analytica Chimica Acta**, v. 618, p. 140-146, 2008.
- 36) LIU, S.; VOLKMER, D.; KURTH, D.G. Functional polyoxometalate thin films via electrostatic layer-by-layer self-assembly. **Journal of Cluster Science**, v. 14, p. 405-419, 2003.
- 37) LU, M.; LEE, D.; XUE, W.; CUI, T. Flexible and disposable immunosensors based on layer-by-layer self-assembled carbon nanotubes and biomolecules. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 150, p. 280-285, 2009.

- 38) HAN, B.H.; MANNERS, I.; WINNIK, M.A. Oxygen sensors based on mesoporous silica particles on layer-by-layer self-assembled films. **Chemistry of Materials**, v. 17; p. 3160-3171, 2005.
- 39) PERINOTTO, A.C.; CASELI, L.; HAYASAKA, C.O.; RIUL JR., A.; OLIVEIRA JR., O.N.; ZUCOLOTTI, V. Dendrimer-assisted immobilization of alcohol dehydrogenase in nanostructured films for biosensing: ethanol detection using electrical capacitance measurements. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 9002-9005, 2008.
- 40) MORAES, M.L.; DE SOUZA, N.C.; HAYASAKA, C.O.; FERREIRA, M.; RODRIGUES-FILHO, U.P.; RIUL JR., A.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JR., O.N. Immobilization of cholesterol oxidase in lbl films and detection of cholesterol using ac measurements. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 442-447, 2009.
- 41) STOCKTON, W.B.; RUBNER, M.F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 4. layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions. **Macromolecules**, v. 30, p. 2717-2725, 1997.
- 42) RAPOSO, M.; OLIVEIRA JR., O.N. Adsorption of poly (o-methoxyaniline) in layer-by-layer films. **Langmuir**, v. 18, p. 6866-6874, 2002.
- 43) HOSHI, T.; SAIKI, H.; ANZAI, J.-I. Preparation of spatially ordered multilayer thin films of antibody and their binding properties. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 15, p. 623-628, 2000.
- 44) CHOI, J.; RUBNER, M.F. Influence of degree of ionization on weak polyelectrolyte Multilayer Assembly. **Macromolecules**, v. 38, p. 116-124, 2005.
- 45) EVANS, D.F.; WENNERSTROM, H. **The colloidal domain where physics, chemistry, biology, and technology meet**. New York: Wiley-VCH, 1999 p. 392.
- 46) RAMOS, Ana Paula. **Modificação de superfícies metálicas por meio da deposição de filmes finos orgânicos LB/LbL e filmes híbridos contendo CaCO₃**. 2009. 155 f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.
- 47) McALONEY, R.A.; SINYOR, M.; DUDNIK, V.; GOH, M.C. Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology. **Langmuir**, v. 17, p. 6655-6663, 2001.

- 48) KOLASINSKA, M.; KRASSTEV, R.; WARSZYNSKI, P. Characteristics of polyelectrolyte multilayers: effect of PEI anchoring layer and posttreatment after deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, p. 46-56, 2007.
- 49) KATSOULIS, D.E. A Survey of Applications of Polyoxometalates. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 359-387, 1998.
- 50) JEANNIN, Y.P. The Nomenclature of Polyoxometalates: How to Connect a Name and a Structure. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 51-76, 1998.
- 51) POPE, M.T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. New York. Springer-Verlag, 1983 p. 15.
- 52) JOLIVET, J.-P. **De la solution à l'oxyde**. Condensation des cations em solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes. Paris: InterÉditions and CNRS Éditions, 1994 p. 112-158.
- 53) XIAN-E, C.; DAICHUN, D.; JIANPING, N.; YOUMING, J.; JING, Z.; YIXIANG, Q. Enthalpies of formation and DSC and TG results of heteropoly acids containing tungsten and molybdenum. **Thermochimica Acta**, v. 292, p. 45-50, 1997.
- 54) SPIRLET, M.R.; BUSING, W.R. Dodecatungstophosphoric acid-21-water by neutron-diffraction. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 34, p. 907-910, 1978.
- 55) HONMA, N.; KUSAKA, K.; OZEKI, T. Self-assembly of a lacunary α -Keggin undecatungstophosphate into a three-dimensional network linked by s-block cations. **Chemical Communications**, p. 2896-2897, 2002.
- 56) POPE, M.T. Isopolyanions and heteropolyanions. In: **COMPREHENSIVE coordination chemistry**. Amsterdam: Pergamon Press, 1987 v. 38, p. 1047-1048.
- 57) LÓPEZ, X.; FERNÁNDEZ, J.A.; POBLET, J.M. Redox properties of polyoxometalates: new insights on the anion charge affect. **Dalton Transactions**, p. 1162-1167, 2006.
- 58) MAESTRE, J.M.; LOPES, X.; BO, C.; POBLET, J.M.; CASAN-PASTOR, N. Electronic and magnetic properties of α -Keggin anions: A DFT study of $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, (M=W, Mo; X=Al^{III}, Si^{IV}, P^V, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}) and $[SiM_{11}VO_{40}]^{m-}$ (M=Mo and W). **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 3749-3758, 2001.

- 59) YAN, L.K.; DOU, Z.; GUAN, W.; SHI, S.Q.; SU, Z.M. A DFT study on the electronic and redox properties of $[PW_{11}O_{39}(ReN)]^{n-}$ ($n=3,4,5$) and $[PW_{11}O_{39}(OsN)]^{2-}$. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 5126-5129, 2006.

- 60) PAPACONSTANTINO, E. Photochemistry of polyoxometalates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. **Chemical Society Reviews**, v.18, p. 1-31, 1989.

- 61) SADAKANE, M.; STECKHAN, E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 219-237, 1998.

- 62) YAMASE, T. Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials. **Chemical Reviews**, v.98, p. 307-325, 1998.

- 63) TIMOFEEVA, M.N. Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, p. 19-35, 2003.

- 64) DONG, T.; MA, H.; ZHANG, W.; GONG, L.; WANG, F.; LI, C. Electrochemical behavior and luminescent properties of a multilayer film contained mixed-addenda polyoxometalates $K_{10}H_3[Eu(SiMo_9W_2O_{39})_2]$ and tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (II). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p. 523-529, 2007.

- 65) MA, H.; DONG, T.; WANG, F.; ZHANG, W.; ZHOU, B. A multifunctional organic-inorganic multilayer film based on tris (1,10-phenanthroline) ruthenium and polyoxometalate. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4965-4970, 2006.

- 66) GU, Y.; MA, H.; O'HALLORAN, K.P.; SHI, S.; ZHANG, Z.; WANG, X. An α - $K_3PmO_3W_9O_{40}$ film loaded with silver nanoparticles: Fabrication, characterization and properties. **Electrochimica Acta**, v.54, p. 7194-7200, 2009.

- 67) XU, L.; ZHANG, H.; WANG, E.; KURTH, D.G.; LI, Z. Photoluminescent multilayer films based on polyoxometalates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 654-657, 2002.

- 68) LIU, S.; KURTH, D.G.; BREDENKOTTER, B.; VOLKMER, D. The Structure of self-assembled multilayers with polyoxometalate nanoclusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 12279-12287, 2002.

- 69) CHENG, L.; COX, J.A. Preparation of multilayered nanocomposites of polyoxometalates and poly(amidoamine) dendrimers. **Electrochemistry Communications**, v. 3, p. 285-289, 2001.
- 70) FENG, Y.; HAN, Z.; PENG, J.; LU, J.; XUE, B.; LI, L.; MA, H.; WANG, E. Fabrication and characterization of multilayer films based on Keggin-type polyoxometalate and chitosan. **Materials Letters**, v. 60, p. 1588-1593, 2006.
- 71) XU, B.; XU, L.; GAO, G.; JIN, Y. Nanosized multilayer films with concurrent photochromism and electrochromism based on Dawson-type polyoxometalate. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 3190-3195, 2007.
- 72) CHENG, L.; DONG, S.; Electrochemical behavior and electrocatalytic properties of ultrathin films containing silicotungstic heteropolyanion, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 606-612, 2000.
- 73) FERNANDES, D.M.; SIMÕES, S.M.N.; CARAPUÇA, H.M.; CAVALEIRO, A.M.V. Functionalisation of glassy carbon electrodes with deposited tetrabutylammonium microcrystalline salts of lacunary and metal-substituted α -Keggin-polyoxosilicotungstates. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6580-6588, 2008.
- 74) MURRAY, R.W. Chemically Modified Electrodes. In: BARD, A.J. (ed.). **Electroanalytical chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1984 v. 13, p. 196-198.
- 75) LAURENT, D.; SCHLENOFF, J.B. Multilayer assemblies of redox polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 13, p. 1552-1557, 1997.
- 76) WANG, X.L.; WANG, E.B.; LAN, Y.; HU, C.W. Renewable Pmo_{12} -based inorganic-organic hybrid material bulk-modified carbon paste electrode: preparation, electrochemistry and electrocatalysis. **Electroanalysis**, v. 14, p. 1116-1121, 2002.
- 77) CHENG, L.; DONG, S. Comparative studies on electrochemical behavior and electrocatalytic properties of heteropolyanion-containing multilayer films prepared by two methods. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 481, p. 168-176, 2000.
- 78) LIU, S.; VOLKMER, D.; KURTH, D.G. Smart polyoxometalate-based nitrogen monoxide sensors. **Analytical Chemistry**, v. 76, p. 4579-4582, 2004.

- 79) GLOBO. Notícias. Aumenta para 296000 o número de bebês doentes por consumir leite com melamina. Disponível em: <http://g1.globo.com/Noticias/Mundo/0,,0_MUL951571-5602,00-AUMENTA+PARA+NUMERO+DE+BEBES+DOENTES+POR+CONSUMIR+LEITE+MELAMINA.html>. Acesso em: 12 jan. 2009.
- 80) CORREIA, F.V.; LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical-úmido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 183-192, 2006.
- 81) BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 1999, p. 349-351.
- 82) YU, J.; ZHANG, C.; DAI, P.; GE, S. Highly selective molecular recognition and high throughput detection of melamine based on molecularly imprinted sol-gel film. **Analytica Chimica Acta**, v. 651, p. 209-214, 2009.
- 83) SHOJI, R.; TAKEUCHI, T.; KUBO, I. Atrazine sensor based on molecularly imprinted polymer-modified gold electrode. **Analytical Chemistry**, v. 75, p. 4882-4886, 2003.
- 84) TARLEY, C.R.T.; SOTOMAYOR, M.D.P.T.; KUBOTA, L.T. Polímeros biomiméticos em química analítica. parte 2: aplicações de MIP (“molecularly imprinted polymers”) no desenvolvimento de sensores químicos. **Química Nova**, v. 28, p. 1087-1101, 2005.
- 85) SIONTOROU, C.G.; NIKOLELIS, D.P.; KRULL, U.J.; CHIANG, K.-L. A triazine herbicide minisensor based on surface-stabilized bilayer lipid membranes. **Analytical Chemistry**, v. 69, p. 3109-3114, 1997.
- 86) PACÁKOVÁ, V.; NEMEC, I. Gas chromatographic, spectrophotometric and electrochemical behavior of substituted s-triazines. **Journal of Chromatography**, v. 148, p. 273-281, 1978.
- 87) DONLEY, C.; DUNPHY, D.; PAINE, D.; CARTER, C.; NEBESNY, K.; LEE, P.; ALLOWAY, D.; ARMSTRONG, N.R. Characterization of indium-tin oxide interfaces using x-ray photoelectron spectroscopy and redox process of a chemisorbed probe molecule: effect of surface pretreatment conditions. **Langmuir**, v. 18, p. 450-457, 2002.

- 88) SOUZA, Adriano Lopes de. **Aminoalcóxissilanos e ácido 12-tungstofosfórico: estudo de filmes híbridos orgânico-inorgânicos auto-montados e avaliação do comportamento fotocromico de seus xerogéis**. 2005. 102 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 89) CONTANT, R. Relations entre les tungstophosphates apparentés à l'anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$. Synthèse et propriétés d'un nouveau polyoxotungstophosphate lacunaire $K_{10}P_2W_{20}O_{70}.24H_2O$. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 65, p. 568-573, 1987.
- 90) TOURNÉ, C.M.; TOURNÉ, G.F.; MALIK, S.A.; WEAKLEY, T.J.R. Triheteropolyanions containing copper(II), manganese(II), or manganese (III). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 32, p. 3875-3890, 1970.
- 91) SIMÕES, M.M.Q; CONCEIÇÃO, C.M.M.; GAMELAS, J.A.F.; DOMINGUES, P.M.D.N.; CAVALEIRO, A.M.V.; CAVALEIRO, J.A.S.; FERRER-CORREIA, A.J.F.; JOHSTONE, R.A.W. Keggin-type polyoxotungstates as catalysts in the oxidation of cyclohexane by dilute aqueous hydrogen peroxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 144, p. 461-468, 1999.
- 92) TAKASUGI, Maria Siguemi. **Efeito de solventes na química de cianoferratos**. 1984. 276p. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.
- 93) GREEN, R.J.; FRAZIER, R.A.; SHAKESHEFF, K.M.; DAVIES, M.C.; ROBERTS, C.J.; TENDLER, S.J.B. Surface plasmon resonance analysis of dynamic biological interactions with biomaterials. **Biomaterials**, v. 21, p. 1823-1835, 2000.
- 94) KOBLINGER, C.; UTTENTHALER, E.; DROST, S.; ABERL, F.; WOLF, H.; BRINK, G.; STANGLMAIER, A.; SACKMANN, E. Comparison of the QCM and SPR method for surface studies and immunological applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 24, p. 107-112, 1995.
- 95) CARVALHO, R.M.; RATH, S.; KUBOTA, L.T. SPR – Uma nova ferramenta para biosensores. **Química Nova**, v. 26, p. 97-104, 2003.
- 96) ANDRESA, Juliana Salvador. **Formação e Reatividade de Filmes Finos de Macrocíclicos de Ferro sobre Silício Monocristalino**. 2007. 173 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

- 97) MOULDER, J.F.; STICKLE, J.F.; SOBOL, P.E.; BOMBEN, K.D. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. New York: Perkin Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992. 261p.
- 98) NASCENTE, P.A.P. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 17, p. 15-22, 1998.
- 99) AROCA, R. **Surface-enhanced vibrational spectroscopy**. New York: John Wiley, 2006. 233 p.
- 100) POPE, M.T.; VARGA JR, G.M. Heteropoly blues. I. reduction stoichiometries and reduction potentials of some 12-tungstates. **Inorganic Chemistry**, v. 5, p. 1249-1254, 1966.
- 101) SENTHILKUMAR, M.; MATHIYARASU, J.; JOSEPH, J.; PHANI, K.L.N.; YEGNARAMAN, V. Electrochemical instability of indium tin oxide (ITO) glass in acidic pH range during cathodic polarization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, p. 403-407, 2008.
- 102) POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. Oxford: Pergamon Press, 1966. p.436-442.
- 103) RAMOS, A.P.; DORO, F.G.; TFOUNI, E.; GONÇALVES, R.R.; ZANIQUELLI, M.E.D. Surface modification of metals by calcium carbonate thin films on a layer-by-layer polyelectrolyte matrix. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3256-3262, 2008.
- 104) RAPOSO, M.; PONTES, R.S.; MATTOSO, L.H.C.; OLIVEIRA JR., O.N. Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films. **Macromolecules**, v. 30, p. 6095-6101, 1997.
- 105) COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. London: Academic Press, 3ª ed. 1990. p. 358-361.
- 106) SOGA, I.; GRANICK, S. Infrared dichroism and surface conformational dynamics of adsorbed poly(dimethylsiloxane). **Macromolecules**, v. 31, p. 5450-5455, 1998.
- 107) GARBELOTTO, P. **Solventes industriais**. São Paulo: Editora Blucher e Rhodia, 2007, p. 143-146.

- 108) STEFANIS, E.; PANAYIOTOU, C. Prediction of hansen solubility parameters with a new group-contribution method. **International Journal of Thermophysics**, v. 29, p. 568-585, 2008.
- 109) CHAZALVIEL, J.N.; OZANAM, F. IR Spectroscopy of the semiconductor/solution interface. In: ALKIRE, R.C.; KOLB, D.M.; LIPKOWSKI, J.; ROSS, P.N. (ed.). **Advances in Electrochemical Science and Engineering**. Weinheim: Wiley VCH, 2006 v.09, p. 199-232.
- 110) SUETAKA, W. **Surface infrared and raman spectroscopy: methods and applications**. New York: Plenum Press, 1998. p. 118-127.
- 111) BRIDGEMAN, A.J. Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions. **Chemical Physics**, v.287, p.55-69, 2003.
- 112) KIM, J.; GEWIRTH, A.A. Interactions between the Keggin type lacunary polyoxometalate, α - $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, and electrode surfaces. **Langmuir**, v. 19, p. 8934-8942, 2003.
- 113) XU, Z.; HUANG, Y.; BUTLER, I.S. The effect of high external pressures on the infrared and raman spectra of crystalline tetra-n-propylammonium bromide. **Vibrational Spectroscopy**, v. 51, p. 251-254, 2009.
- 114) SADAKANE, M.; STECKHAN, E. Investigation of the manganese-substituted α -Keggin-heteropolyanion $\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})$ by cyclic voltammetry and its application as oxidation catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 114, p. 221-228, 1996.
- 115) LIU, J.; CHENG, L.; DONG, S. Assembly of the transition metal substituted polyoxometalates $\text{ZnW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}^{n-}$ (M=Mn, Cu, Fe, Co, Cr, Ni, Zn) on 4-aminobenzoic acid modified glassy carbon electrode and their electrochemical study. **Electroanalysis**, v. 14, p. 569-574, 2002.