



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Preparação de novos eletrodos modificados mistos contendo partículas metálicas e sua utilização em hidrogenações eletrocatalíticas de substratos orgânicos”

Fabiana Lopes da Silva Purgato

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Preparação de novos eletrodos modificados mistos contendo partículas metálicas e sua utilização em hidrogenações eletrocatalíticas de substratos orgânicos”

Fabiana Lopes da Silva Purgato

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Romero

Dedico esta Tese à minha mãe Cleide
(*in memoriam*) que sempre foi quem
mais me incentivou a crescer com seu
exemplo de força, determinação e amor a vida.

Agradecimentos

A Deus que me dá forças para vencer os obstáculos da vida.

Agradecimentos

A minha família (pai, irmãos e cunhadas, tios Jayme e João Carlos, tias Clóris, Terezinha e Cida) pela preocupação e carinho nestes anos de estudo.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Ricardo Romero pela orientação, amizade e conhecimentos
que enriqueceram a minha formação científica.

Agradecimentos

Aos colegas de laboratório e do departamento de química José Olavo, Maria Isabel, Juliana Steter, Juliana Posca, Olímpia, Eliana, Andréia, Juliane, Josimar, Leonardo, Daniela, Valéria, Mirella, Kleber, Daniel Frederico e Jorge pela amizade, companheirismo e também pelos bons momentos juntos.

Aos amigos Renata, Juliana, Flávia, Marcelo, Emílio, aos de Sertãozinho, aos de Ribeirão Preto e aos de Campinas pela força em cada etapa vencida.

Aos amigos e funcionários do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo que também contribuíram para a concretização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa e auxílios financeiros.

“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus.

Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável.”

(Galileu Galilei)

Sumário

Abreviações e Símbolos.....	i
Abstract.....	ii
Resumo.....	iii
I- Introdução.....	1
II- Objetivos.....	24
III- Organograma.....	25
IV- Parte Experimental.....	26
IV-1- Equipamentos e Materiais	
- PREPARAÇÕES DOS ELETRODOS MODIFICADOS	
EM Pd	
IV-2- Preparação do éter alil <i>p</i> -(2-etilamônio) benzeno].....	28
- Acetilação do <i>p</i> -(2-aminoetil) fenol (Tiramina). Preparação da acetamida da tiramina	
- Preparação da acetamida do éter alílico do <i>p</i> -(2-etilamônio) benzeno	
IV-3- Preparação do filme misto poli-(éter alil fenílico)/ poli-[éter alil <i>p</i> -(2-etilamônio) benzeno].....	28
-Recobrimento do eletrodo de bastão de grafite com o filme	
- Incorporação por troca iônica do íon tetracloropaladato ao filme.	
- Redução do íon tetracloropaladato. Formação de partículas de Pd ⁰	
EM Ni/Pd e EM Ni/Pt	
IV-4- Recobrimento do filme poli-(éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato de sódio).....	30
- Preparação do 4-hidroxibenzenossulfonato de sódio	
- Preparação do éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato de sódio	
IV-5- Preparação do EM Ni/Pd e EM Ni/Pt por <i>electroless</i> em bastões de grafite.....	30
-Incorporação do íon níquel ao filme polimérico por troca iônica	
-Redução do níquel incorporado ao filme	
IV-6- Preparação da solução para <i>electroless</i>	31

CARACTERIZAÇÃO DOS EM Pd, EM Ni/Pd E EM Ni/Pt

IV-7- Geração de hidrogênio a partir de uma solução de ácido sulfúrico.....	32
IV-8- Cálculo da massa de metal e densidade de corrente na geração de H ₂ do EM Pd.....	32
IV-9- Medidas do volume de gás e do número de Coulomb gerados pelo EM Pd preparado sobre os bastões de grafite através de eletrólise em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L.....	33
IV-10- Preparação das amostras para análise de Difração de raios X.....	33
IV-11- Preparação das amostras para análise de MEV.....	34
IV-12- Medidas de potencial de circuito aberto na precipitação de paládio e platina.....	34

-HIDROGENAÇÕES ELETROCATALÍTICAS (HEC) DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS

IV-13- Preparação do fenilacetileno.....	35
IV-14- Preparação da fenilacetoneitrila.....	35
IV-15- Preparação da valeronitrila.....	36
HEC.....	36
V- Resultados e Discussão.....	38
VI- Espectros.....	73
VII- Conclusões.....	85
VIII- Bibliografia.....	86
IX- <i>Curriculum Vitae</i>.....	91

Índice de Figuras

Figura 1: Mecanismo de redução eletrocatalítica.....	9
Figura 2: Mecanismo de redução do nitrato a óxido nítrico.....	9
Figura 3: Mecanismo das reações de hidrogenação eletrocatalítica.....	10
Figura 4: Esquema da hidrogenação eletrocatalítica do benzaldeído.....	15
Figura 5: Hidrogenação eletrocatalítica de um substrato orgânico insaturado.....	17
Figura 6: Mecanismo de eletropolimerização do monômero éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato de sódio.....	19
Figura 7: Mecanismo da técnica de deposição <i>electroless</i> de Pd ou Pt utilizando-se o EM Ni.....	21
Figura 8: Esquema da reação da síntese do filme éter alil <i>p</i> -(2-etilamônio) benzeno.....	28
Figura 9: Esquema da síntese do éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato.....	30
Figura 10: Esquema da reação de síntese do fenilacetileno.....	35
Figura 11: Esquema da reação de síntese do fenilacetonitrila.....	35
Figura 12: Esquema da reação de síntese do valeronitrila.....	36
Figura 13: Curvas corrente-potencial de preparação do EM Pd em bastão de grafite obtidos em solução de perclorato do éter alílico do 4-(2-amônioetil) benzeno 0,02 mol.L ⁻¹ e éter fenil e alílico 0,02 mol.L ⁻¹ em um intervalo de potencial de +0,8 a +1,8 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s ⁻¹	39

Figura 14: Curvas corrente-potencial de preparação do EM Pd em carbono vítreo obtidos em solução de perclorato do éter alílico do 4-(2-amonioetil) benzeno $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ e éter fenil e alílico $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de +0,8 a +1,8 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s^{-1} 40

Figura 15: Curvas corrente-potencial de preparação do EM Pd em placa de carbono vítreo obtidos em solução de perclorato do éter alílico do 4-(2-amonioetil) benzeno $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ e éter fenil e alílico $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de +0,8 a +1,8 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s^{-1} 40

Figura 16: Curvas corrente-potencial obtidas usando-se placa de carbono vítreo, em solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV.s^{-1} . Variação nos tempos de imersão do eletrodo em solução de K_2PdCl_441

Figura 17: Curvas corrente-potencial obtidas usando-se bastão de grafite, em solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV.s^{-1} . Variação nos tempos de imersão do eletrodo em solução de K_2PdCl_442

Figura 18: Curvas corrente-potencial obtidas usando-se bastão de grafite, em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Comparação entre a troca iônica de ClO_4^- por PdCl_4^{2-} e de Cl^- por PdCl_4^{2-} 42

Figura 19: Curvas corrente-potencial obtidas durante a redução no bastão de grafite dos íons PdCl_4^{2-} a Pd^0 em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s^{-1} 43

Figura 20: Curvas corrente-potencial obtidas durante a redução em carbono vítreo dos íons PdCl_4^{2-} a Pd^0 em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s^{-1} 44

Figura 21: Curvas corrente-potencial obtidas durante a redução em placa de carbono vítreo dos íons PdCl_4^{2-} a Pd^0 em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s^{-1} 44

Figura 22: Curvas corrente-potencial de incorporação do filme éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato em bastão de grafite em um intervalo de potencial de +1,0 a +2,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s ⁻¹	45
Figura 23: Curvas corrente-potencial de incorporação do filme éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato em carbono vítreo em um intervalo de potencial de +1,0 a +2,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mVs ⁻¹	46
Figura 24: Curvas corrente-potencial obtidas durante a redução em bastão de grafite dos íons Ni ²⁺ a Ni ⁰ em solução de KCl 0,1 mol.L ⁻¹ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s ⁻¹	46
Figura 25: Curvas corrente-potencial obtidas durante a redução em carbono vítreo dos íons Ni ²⁺ a Ni ⁰ em solução de KCl 0,1 mol.L ⁻¹ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s ⁻¹	47
Figura 26: Curvas corrente-potencial obtidas do EM Ni/Pd em BG, em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl, a 10 mV.s ⁻¹ . Comparação entre os tempos de imersão da solução <i>electroless</i>	48
Figura 27: Curvas normalizadas corrente-potencial obtidas na preparação do EM Pd nos diferentes eletrodos de trabalho: carbono vítreo, placa de carbono vítreo e bastão de grafite em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ a 10 mV.s ⁻¹	50
Figura 28: Curvas corrente-potencial obtidas na preparação do EM Pd no (A) BG, (B) CV e (C) PCV em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s ⁻¹	50
Figura 29: Curvas corrente-potencial obtidas do EM Ni/Pd em (A) BG, (B) CV em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s ⁻¹ . Comparação entre as etapas de preparação do EM Ni/Pd.....	51

Figura 30: Curvas corrente-potencial obtidas do EM Ni/Pt em (A) BG e (B) CV em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s ⁻¹ . Comparação entre as etapas de preparação do EM Ni/Pt.....	51
Figura 31: Curvas corrente-potencial obtidas utilizando-se diferentes EMs em bastão de grafite, em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s ⁻¹ . Comparação entre EM Ni, EM Pd, EM Ni/Pd e EM Ni/Pt.....	52
Figura 32: Curvas corrente-potencial obtidas em diferentes tempos de estabilidade (A) ao ar livre e (B) antes e depois de deixar durante dias no dessecador e (C) antes e depois de utilizar na HEC do benzaldeído utilizando em todos os casos o EM Pd de BG em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s ⁻¹	53
Figura 33: Padrão de raios X do EM Pd.....	56
Figura 34: Padrão de raios X dos EMs Ni/Pd e Ni/Pt.....	57
Figura 35: a) Micrografia do filme poli-[éter alil <i>p</i> -(2-etilamônio) benzeno] e éter fenil e alílico, b) Mapeamento do oxigênio e c) Mapeamento do cloro.....	58
Figura 36: a) Micrografia do EM Pd e b) Mapeamento do paládio.....	59
Figura 37: a) Micrografia do filme éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato, b) mapeamento do oxigênio e c) mapeamento do enxofre.....	60
Figura 38: a) Micrografia do EM Ni e b) Mapeamento do níquel.....	61
Figura 39: a) Micrografia do EM Ni/Pd, b) mapeamento do níquel e c) mapeamento do paládio.....	62
Figura 40: a) Micrografia do EM Ni/Pt, b) mapeamento do níquel e c) mapeamento da platina.....	63

Figura 41: Curvas de potencial de circuito aberto da deposição de Pd sobre EM Ni e fio de Ni, usando diferentes condições reacionais, incluindo o branco.....	66
Figura 42: Curvas de potencial de circuito aberto da deposição de Pt sobre EM Ni e fio de Ni, usando diferentes condições reacionais, incluindo o branco.....	66
Figura 43: Espectro de ^1H R.M.N. do éter alílico do <i>p</i> -(2-etilamônio) benzeno.....	73
Figura 44: Espectro de ^1H RMN do 4-hidroxibenzenossulfonato de sódio.....	74
Figura 45: Espectro de ^1H RMN do éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato de sódio.....	74
Figura 46: Espectro de ^1H RMN do fenilacetileno.....	75
Figura 47: Espectro de IV do fenilacetileno.....	75
Figura 48: Espectro de ^1H RMN da preparação da fenilacetonitrila.....	76
Figura 49: Espectro ^1H R.M.N da preparação da valeronitrila.....	76
Figura 50: Espectro de ^1H RMN do álcool benzílico.....	77
Figura 51: Espectro de IV do álcool benzílico.....	77
Figura 52: Espectro de ^1H RMN do 2-metoxi-4- <i>n</i> -propil-fenol.....	78
Figura 53: Espectro de IV do 2-metoxi-4- <i>n</i> -propil-fenol.....	78
Figura 54: Espectro de ^1H RMN do etilbenzeno.....	79
Figura 55: Espectro de IV do etilbenzeno.....	79
Figura 56: Espectro de ^1H RMN do <i>n</i> -butanol.....	80

Figura 57 : Espectro de ^1H RMN do cicloexanol.....	80
Figura 58 : Espectro de IV do cicloexanol.....	81
Figura 59 : Espectro de ^1H RMN do cicloexanol.....	81
Figura 60 : Espectro de ^1H RMN do cicloexilmetilcarbinol.....	82
Figura 61 : Espectro de IV do cicloexilmetilcarbinol.....	83
Figura 62 Espectro de ^1H RMN do dicroexil carbinol.....	83
Figura 63 : Espectro de IV do dicroexil carbinol.....	84

Índice de Tabelas

Tabela 1: Tabela de determinação da quantidade de paládio incorporado ao filme em placa de carbono vítreo e em bastões de grafite.....54

Tabela 2: Medidas do volume de gás e do número de Coulomb gerados pelo EM Pd preparado sobre os bastões de grafite através de eletrólise em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹55

Tabela 3: Deposição de Pd⁰ ou Pt⁰ utilizando-se PdCl₂ e PtCl₄, respectivamente, em meio ácido (HCl, pH = 2), sobre EM Ni e fio de Ni.....65

Tabela 4: Potenciais de redução padrão (solução 1M).....67

Tabela 5: Comparação dos rendimentos das HEC dos substratos orgânicos estudados utilizando o EM Ni, Pt, Pd, Ni/Ni, Ni/Pd e Ni/Pt aplicando-se -0,7 V vs. Ag/AgCl.....69

Abreviações e Símbolos

θ - Ângulo de incidência (raios X)

BG - Bastão de grafite

CV - Carbono vítreo

CG - Cromatografia Gasosa

DMG - Dimetilglioxima

DG – Deposição Galvânica

EDX - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

EM - Eletrodo Modificado

ME- Modified Electrode

GH - Geração de Hidrogênio

HC - Hidrogenação Catalítica

HEC - Hidrogenação Eletrocatalítica

IV - Espectroscopia na região do infravermelho

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PCV - Placa de carbono vítreo

^1H RMN - Espectroscopia de ressonância magnética de próton

TRC - Tubo de raios catódicos

UV-Vis - Espectroscopia na região do ultra-violeta e visível

VC - Voltametria cíclica

Abstract

The modified electrode (ME) Pd was chosen because ME Ni and ME Pt had already been studied in our laboratory. These three different MEs were used in the electrocatalytic hydrogenation (ECH) of organic substrates so that their reactivity could be compared.

The preparation of the new modified electrode ME Pd by using the mixed film poly[ether allyl *p*-(2-ammoniummethyl) benzene] and the co-monomer allyl phenyl ether in carbon stick containing Pd particles. The preparation was initiated by synthesizing the allyl *p*-(2-ammoniummethyl) benzene ether through reaction with the acetamide of the *p*-(2-ammoniummethyl) group. The co-monomer allyl phenyl ether in a polymeric film was used in an attempt to obtain more space between the polymeric film and to achieve better results in the ECH of organic substrates, since they could be introduced through the polymer and increase the quantity of Pd particles of incorporated in to the film.

After the preparation of the MEs Ni, Pd and Pt and after they had been used and compared, new mixed MEs were developed in order to study their efficiency in the ECH of organic substrates. Mixed ME Ni/Ni had already been prepared and studied in our laboratory and it was shown to be moderately efficient for ECH. Mixed ME Ni/Pd and Ni/Pt were prepared so that they could be compared with mixed ME Ni/Ni, ME Ni, ME Pd and ME Pt. The preparation of these mixed MEs was carried out by electroless deposition.

The efficiency of these MEs was verified by hydrogen generation from a mineral acid solution, hydrogen generation volume, potential of the open circuit and ECH of organic substrates.

The characterization of the MEs was done by calculating the mass of incorporated particles and by SEM-EDX analyses.

The organic substrates used for in ECH were benzaldehyde, n-valeraldehyde, isophorone, 2-cyclohexen-1-one, cyclohexanone, acetophenone, benzophenone, eugenol, isoeugenol, phenylacetylene, 3-butin-1-ol, benzonitrile, phenylacetonitrile, malononitrile and valeronitrile.

A comparison of these MEs shows that the mixed ME Ni/Pd are the most efficient for ECH for all studied substrates. Acetophenone and benzophenone gave fully hydrogenated products; a fact that has not yet been published in the literature.

Resumo

A preparação do EM Pd foi escolhida pelo fato de já terem sido estudados em nossos laboratórios os EM Ni e EM Pt. Estes três eletrodos modificados (EMs) foram utilizados nas hidrogenações eletrocatalíticas (HEC) de substratos orgânicos para comparação de suas reatividades.

A preparação deste novo eletrodo modificado revestido pelo filme misto poli-[éter alílico do *p*-(2-etilamônio) benzeno] e co-monômero éter fenil e alílico no suporte de bastão de grafite contendo partículas de Pd foi iniciada com a síntese do éter alílico do *p*-(2-etilamônio) benzeno a partir da acetamida do *p*-(2-etilamônio). A utilização do co-monômero éter fenil e alílico na estrutura do filme polimérico se fez na tentativa de espaçar a malha polimérica para conseguir melhorar os resultados das HEC de substratos orgânicos, pois estes teriam maior facilidade de permear (difundir) pela malha e também proporcionar um aumento na quantidade de partículas de paládio incorporadas ao filme.

Depois da preparação, utilização e comparação dos EMs Ni, Pd e Pt foram desenvolvidos novos EMs mistos visando aumentar a eficiência nas HEC dos substratos orgânicos. O EM misto Ni/Ni já havia sido preparado e estudado nas HEC mostrando uma eficiência moderada. Preparou-se então os EMs mistos Ni/Pd e Ni/Pt para compará-los com o EM Ni/Ni e com os EMs Ni, Pd e Pt para verificar se ocorreria um aumento na eficiência nas HEC. A preparação destes EMs mistos foi feita utilizando a técnica de *electroless*.

A eficiência dos EMs foi verificada através da GH a partir de uma solução de ácido sulfúrico, do volume de hidrogênio gerado, medidas de potencial de circuito aberto e de reação de HEC de substratos orgânicos.

A caracterização dos EMs foi feita pelo cálculo da massa de partículas incorporadas e análise de raios X e MEV-EDX.

Os substratos orgânicos estudados nas HEC foram: benzaldeído, *n*-valeraldeído, isoforona, 2-cicloexen-1-ona, cicloexanona, acetofenona, benzofenona, eugenol, isoeugenol, fenilacetileno, 3-butin-1-ol, benzonitrila, fenilacetoneitrila, malononitrila e valeroneitrila.

Comparando-se os EMs Ni, Pt, Pd, Ni/Ni, Ni/Pd e Ni/Pt, o que levou aos melhores rendimentos nas HEC foi o EM misto Ni/Pd. A HEC da acetofenona e benzofenona levou a resultados inéditos na literatura com a hidrogenação dos anéis aromáticos.

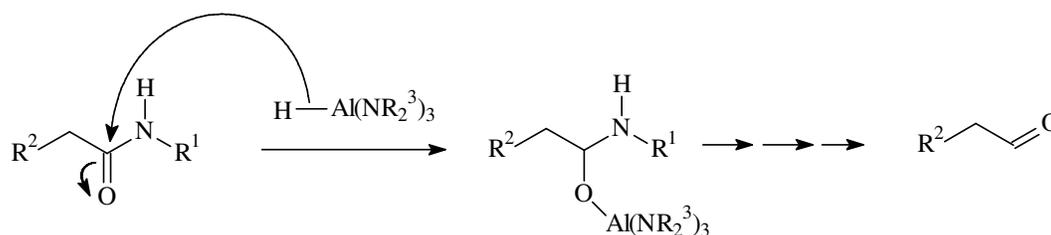
I-Introdução

Reações de Redução

Muitos são os compostos intermetálicos binários e ternários que nas condições normais de temperatura e pressão possuem uma grande capacidade de absorver hidrogênio formando os chamados hidretos metálicos. Os "borohidretos" (BH_4^- e derivados) e os hidretos de alumínio (AlH_4^- e derivados) são importantes agentes redutores em química orgânica que permitem a transformação de grupos carbonílicos em álcoois.

Nas reações de redução os agentes redutores mais comuns são os hidretos metálicos que são reagentes nucleofílicos que atacam tanto o carbono ligado a um heteroátomo ou ligações C-C. Entretanto, hidretos como BH_3 e AlH_3 são eletrófilos (ácidos de Lewis) que atacam heteroátomos.

Um exemplo de redução através da transferência de hidretos ocorre da seguinte forma: o agente redutor é um íon hidreto que é transferido para um substrato orgânico. Um exemplo é a reação mostrada a seguir da tris-(dialquilamino)-alumino-hidreto de lítio que reduz seletivamente amidas primárias e terciárias aos aldeídos correspondentes com substâncias polifuncionais^{1, 2}.

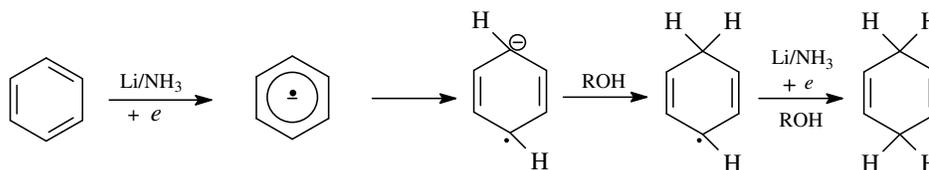


Outro tipo de reação de redução conhecida é por transferência direta de elétrons: a redução se dá pelo ganho direto de elétrons. Um exemplo é a redução de Birch, onde anéis aromáticos são reduzidos por lítio, potássio ou sódio em amônia líquida, usualmente em presença de um álcool através da adição 1,4-dihidro produzindo ciclohexanodienos não conjugados.

Mecanismo da reação de redução de Birch:

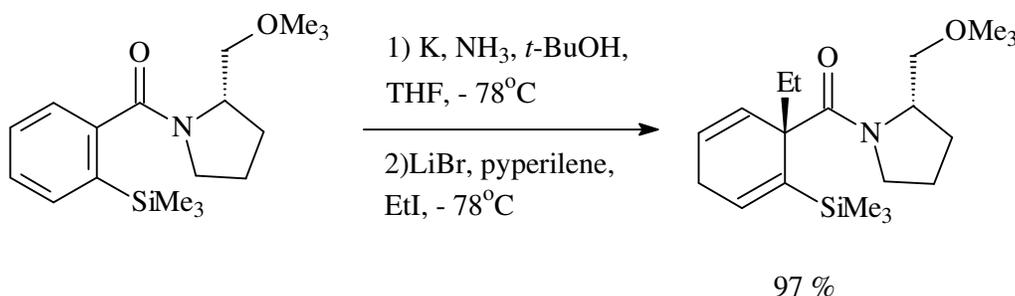
¹ Alcântara A. F. C., Barroso H. S., *Quim. Nova*, **2002**, 25, 2, 300.

² Cha, J.S., Lee, J.C., Lee, H.S., Lee, S.E., Kim, J.M., Kwon, O.O., Min, S.J., *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6903.



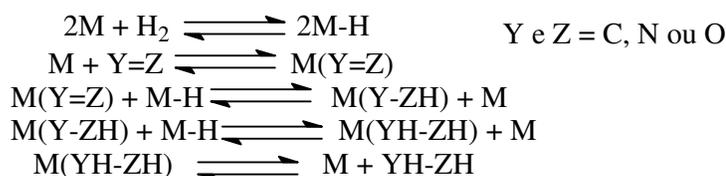
O primeiro passo da reação³ é a transferência de elétron e o ânion radical é então protonado pelo solvente. As ligações duplas isoladas na estrutura dihidro são mais difíceis de serem reduzidas do que o anel aromático porque não estão conjugadas, parando a redução neste estágio. A velocidade da redução é afetada pelos grupos substituintes. Os grupos elétron doadores retardam a transferência dos elétrons onde os grupos elétron captadores facilitam a redução. Alquil e alcoxi aromáticos, fenóis e ânions benzoatos são os reagentes mais utilizados nas reduções de Birch.

Um exemplo encontrado na literatura⁴ é a reação de redução de Birch na alquilação da 2-(trimetilsilil)benzamida a 1,4-cicloexadieno mostrado a seguir.



Hidrogenação catalítica (HC)

Outra forma de redução é através da hidrogenação catalítica que segue o seguinte mecanismo:



³ Carey, F.A., Sundberg, R.J., *Advanced Organic Chemistry*, 3^a ed., Part B, 255.

⁴ Schultz, A.G.;* Pettus, L. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 6855.

no qual H_2 e substrato são adsorvidos, as respectivas ligações σ e π são quebradas e $2H\bullet$ são transferidos em duas etapas para a molécula orgânica que sofre dessorção^{5, 6, 7}. É necessário que o metal esteja finamente dividido porque se trata de uma reação em várias fases, por exemplo, a fase heterogênea, envolvendo sólido, líquido (solução com o substrato) e gás, portanto sendo um fenômeno de superfície. Frequentemente é necessário também aquecer e utilizar várias atmosferas de pressão do H_2 para aumentar a velocidade da reação.

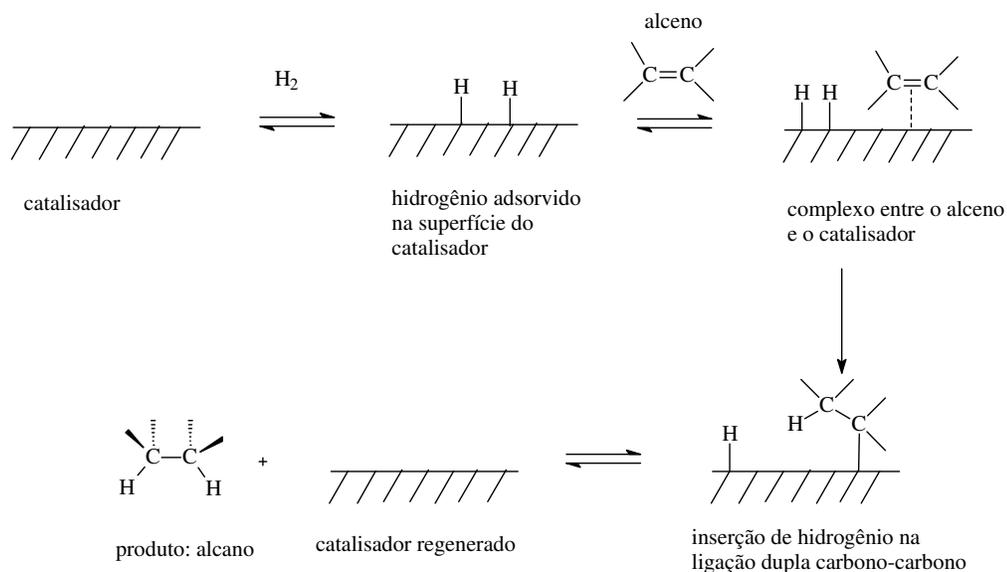
Muitas reações de redução têm substituições de radicais livres envolvendo a transferência de um átomo de hidrogênio. A primeira etapa da reação é a adsorção do hidrogênio na superfície do catalisador. Os catalisadores mais comuns são os metais de transição, particularmente platina, paládio, ródio, rutênio e níquel. Ambos os metais, sob a forma de sólidos finamente dispersos ou adsorvidos em suportes como carbono ou alumina, e também complexos solúveis destes metais exibem atividade catalítica. A complexação entre o catalisador (níquel, paládio e platina) e o composto insaturado ocorre através de uma ligação covalente entre os elétrons π da insaturação e o orbital d vazio da superfície do metal. Nas etapas finais, os hidrogênios são transferidos um de cada vez e o produto saturado se dessorve da superfície do catalisador. Estudos mostram que a hidrogenação geralmente ocorre com estereoquímica *sin*, isto é, os dois átomos de hidrogênio se adicionam à ligação dupla pela mesma face dando um produto *cis*⁸.

⁵ Chapuzet, J. M.; Lasia, A.; Lessard, J., *Electrocatalytic Hydrogenation of Organic Compounds in Electrocatalysis-Frontiers in Electrochemistry*; Lipkowski, J.; Ross, P. N., Wiley 2nded., **1998**, 168.

⁶ Chapuzet, J. M.; Lasia, A.; Lessard, J., *Electrocatalytic Hydrogenation of Organic Compounds in Electrocatalysis-Frontiers in Electrochemistry*; Lipkowski, J.; Ross, P. N., Wiley 2nded., **1998**, 159.

⁷ Chapuzet, J. M.; Lasia, A.; Lessard, J., *Electrocatalytic Hydrogenation of Organic Compounds in Electrocatalysis-Frontiers in Electrochemistry*; Lipkowski, J.; Ross, P. N., Wiley 2nded., **1998**, 170.

⁸ McMurry J., *Química Orgânica*, Ed.LTC, Rio de Janeiro, 4^a ed., **1997**, cap.7 e 10.



A hidrogenação catalítica é um método geral de conversão de duplas ligações carbono-carbono em ligações simples para quase todos os tipos de compostos. Esta reação é usualmente um processo rápido e limpo, exceto para alcenos estericamente impedidos.

Variando o catalisador e as condições da reação, pode-se hidrogenar seletivamente uma ligação de uma molécula, como por exemplo, uma ligação carbono-carbono e não uma ligação carbono-oxigênio. A hidrogenação catalítica pode ser de dois tipos, heterogênea ou homogênea, onde em ambas a adição de hidrogênio molecular à dupla ligação é conduzida pelo catalisador⁹.

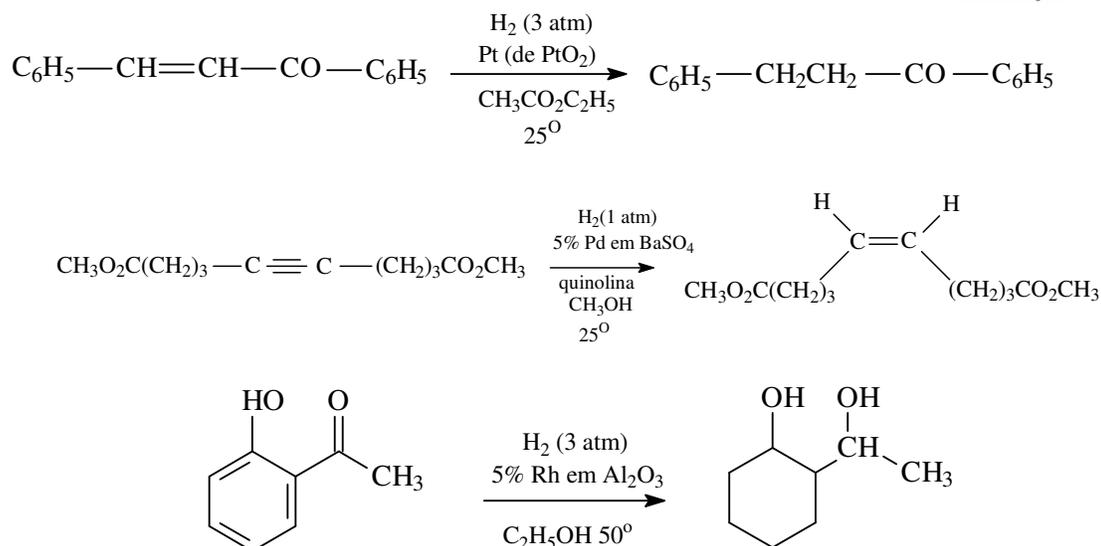
Na hidrogenação catalítica heterogênea o catalisador é um metal finamente dividido, geralmente platina, paládio ou níquel que sempre leva a formação de produto *cis*. A solução contendo o substrato é agitada sob pressão de hidrogênio em presença de uma pequena porção de catalisador. A reação acontece rapidamente e o catalisador insolúvel é separado por filtração simples.

Alguns exemplos^{8, 10, 11} de hidrogenação envolvendo catalisadores metálicos podem ser citados para ilustrar o tipo de redução que é discutida neste trabalho e também para que seja possível comparar a evolução das técnicas de redução até chegar a hidrogenação eletrocatalítica.

⁹ Morrison, R., Boyd R., *Química Orgânica*; Fundação Calouste Gulbenkian, 9^o ed., Lisboa, **1990**, 408.

¹⁰ Carey F. A., Sundberg R. J., *Advanced Organic Chemistry – Part B*; Plenum Press, 3rd ed., New York, **1990**, 224.

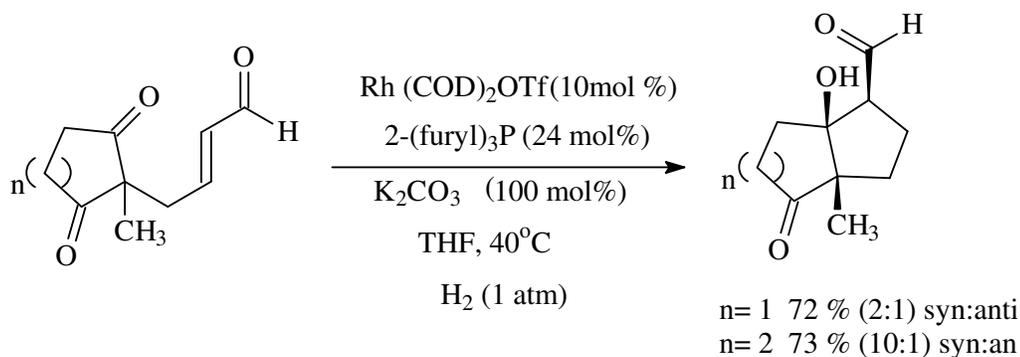
¹¹ House H. O., *Modern Synthetic Reactions*, Ed. W. A. Benjamin, 2^a ed., Philippines, **1972**, cap.1



Na hidrogenação homogênea é possível obter uma seletividade não encontrada na catálise heterogênea. Os catalisadores são complexos orgânicos metálicos, solúveis em solventes orgânicos capazes de produzir a hidrogenação em uma única fase, a solução.

A desvantagem deste método é a dificuldade em separar o catalisador do produto da reação. Isto levou ao desenvolvimento de métodos onde o catalisador é fixado por ligação química a um polímero sólido e insolúvel, que permite uma fácil separação.

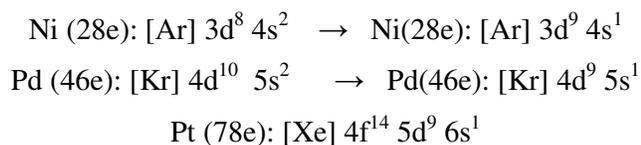
Um exemplo encontrado na literatura¹² é a hidrogenação homogênea catalítica de aldeídos e enolatos metálicos com catalisador de ródio levando a formação de enonas com mistura de produtos cis e trans mostrados a seguir.



Metais nobres

¹² Koech, P. K., Krische M. J., *Org. Lett.*, **2004**, 6, 5, 691.

Os metais nobres¹³ (níquel, paládio e platina) incorporados aos filmes poliméricos dos eletrodos modificados apresentam diminuição de seus raios atômicos com o aumento do número atômico ao longo do período da tabela periódica, moderada para os períodos 4, 5 e 6, o que leva a uma diminuição do volume atômico. Nestes períodos estão localizados os metais de transição com os quais ocorre primeiramente o preenchimento completo do orbital s da próxima camada (4s, 5s e 6s) e em seguida o preenchimento dos orbitais 3d, 4d e 5d, respectivamente¹⁴. Até a família do Co ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$) (...Rh e Ir), a diferença de energia entre os subníveis d e s respectivos impede o desemparelhamento dos elétrons dos orbitais s de valência. Este orbital mais externo preenchido, faz com que haja uma repulsão entre seus elétrons e os elétrons do orbital s do H₂ ou os elétrons de ligação π de duplas ligações C=C ou C=O, que é denominada repulsão de Pauli¹⁵. A repulsão de Pauli estabelece uma barreira frente à adsorção de H₂ (maior para esta espécie devido à ligação s) e de substratos orgânicos insaturados nos orbitais d da maioria dos metais de transição, impedindo que estes metais catalisem uma reação como a de hidrogenação de insaturações¹⁶. No entanto, os metais da família do níquel (...paládio e platina) adsorvem H₂ e insaturações⁵.



A maior diminuição do volume atômico nesta família aproxima mais os subníveis de energia d e s que os outros metais de transição mais à esquerda da tabela periódica, tornando possível a re-hibridização do níquel e paládio mostrada nas equações acima onde os elétrons ficam desemparelhados. A energia do choque entre as espécies que serão adsorvidas com os átomos expostos na camada externa da superfície do metal é, agora, suficiente para que ocorra esta re-hibridização¹⁷. Assim, estes orbitais externos desemparelhados do níquel, paládio e platina podem aceitar os elétrons do H· e C·-C· formando ligações relativamente estáveis num processo conhecido como quimiossorção^{5, 6, 18}.

¹³ Pontólio, J.O.S., Purgato, F.L.S., Romero, J.R., *Quim. Nova*, **2004**, 27, 4, 550.

¹⁴ Russell, J. B., *Química Geral*; 2ª ed., **1994**, 308.

¹⁵ Christmann, K., *Hydrogen Adsorption at Metal Surfaces in Electrocatalysis-Frontiers in Electrochemistry*, Lipkowsky, J., Ross, P. N., Wiley, 2nd ed., **1998**, 15.

¹⁶ Purgato, F.L.S., Romero, J.R., 13º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica-SIBEE, Araraquara, Brasil, **2002**.

¹⁷ Christmann, K., *Hydrogen Adsorption at Metal Surfaces in Electrocatalysis-Frontiers in Electrochemistry*, Lipkowsky, J., Ross, P. N., Wiley, 2nd ed., **1998**, 13.

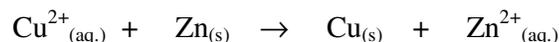
O níquel tem um arranjo cristalográfico mais compactado devido a um menor volume (conseqüentemente um menor número de faces expostas para a adsorção)¹⁸.

A interação do paládio com hidrogênio¹⁸ foi estudada amplamente devido a sua característica de adsorver ou absorver¹⁹ H₂ e moléculas orgânicas⁷ para ser utilizado em hidrogenações catalíticas.

A platina já se apresenta com os elétrons desemparelhados, diferentemente do metal Ir ([Xe] 4f¹⁴ 5d⁷ 6s²) que ela segue no período¹⁴.

Redução de compostos orgânicos

Na química inorgânica as reações de oxidação/redução são definidas como reações de transferências de elétrons entre duas substâncias. Quando uma delas aceita elétrons é reduzida, pois, ocorre uma diminuição em sua carga elétrica. Simultaneamente a esse processo ocorre um aumento da carga elétrica na outra substância ocorrendo assim sua oxidação²⁰. Como exemplo, pode-se citar a redução dos íons cobre (II) em presença de zinco metálico:



Em química orgânica, no entanto, os conceitos são diferentes. O carbono ocupa na tabela periódica uma posição (grupo IVA) onde assume um caráter intermediário entre a necessidade de se ter ou não seu octeto completo, formando assim ligações covalentes que são mais fortes que as ligações iônicas.

As moléculas orgânicas são aparentemente neutras no que se refere à carga eletrônica. Um exemplo é o metano que é uma molécula sem carga e sem polaridade onde os dipolos da ligação C-H se anulam.

A redução de uma molécula orgânica causa um aumento na densidade eletrônica no carbono, pela quebra de uma ligação covalente entre o C e um átomo mais eletronegativo. Dessa forma ocorre um aumento da densidade eletrônica do carbono por formação da ligação C-H ou quebra de uma ligação C-O, C-N ou C-X⁸ (onde X é um halogênio).

No próximo item serão mostradas as vantagens da hidrogenação eletrocatalítica sobre a hidrogenação catalítica (homogênea e heterogênea) e a redução eletrocatalítica já citadas.

¹⁸Shin, E.W., Cho, S., Kang, J.H., Kim, W.J., Park, J.D., Moon, S.H., *Korean J.Chem.Eng.*, **2000**, 17, 468.

¹⁹Watson, G.W., Wells, R.P.K., Willock, D.J., Hutchings, G.J., *Chem.Comm.*, **2000**, 705.

Redução eletrocatalítica

Na redução eletrocatalítica o cátodo doa um elétron para o meio gerando a formação de um ânion radical em uma etapa intermediária da reação. A partir desse ânion radical pode ocorrer a formação de dois ou mais produtos diferentes, dependendo da presença ou não de água ou outro nucleófilo no meio reacional. A doação de um H^+ pela água existente no meio faz com que ocorra a formação de um segundo intermediário reativo, um radical, e a partir dele a formação de dímeros. O produto desta dimerização é único e só aparece na redução eletrocatalítica.

A redução eletrocatalítica pode levar aos mesmos produtos que a hidrogenação catalítica desde que exista uma solução de ácido ou um solvente prótico na solução. Ocorre no cátodo uma transferência eletrônica para o sítio eletróforo do substrato com baixa densidade eletrônica, pela aplicação de potencial adequado. Este cátodo não precisa, necessariamente, ser um metal de transição. O ânion radical formado pode ser deslocalizado com separação entre o radical e o ânion. Eles podem localizar-se na molécula em sítios diferentes dependendo da sua topografia eletrônica, ficando o ânion no sítio de mais baixa densidade. Este último pode formar uma ligação com o H^+ e a espécie radical resultante ser novamente reduzida formando um outro ânion que, por sua vez, reage com outro H^+ .

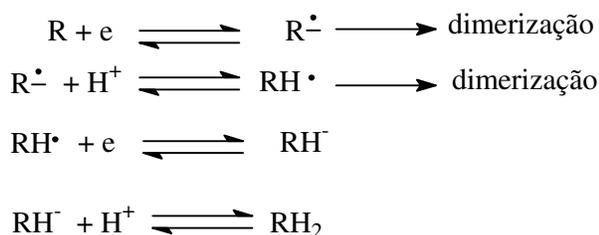


Figura 1: Mecanismo de redução eletrocatalítica

Na literatura são encontrados exemplos de redução eletrocatalítica como o de redução do nitrato²¹ (NO_3^-) a óxido nítrico (NO) utilizando eletrodos contendo metais de transição (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Ag, Cu e Au) em soluções ácidas. O aumento do interesse de redução do nitrato esta relacionada com problemas ambientais e no alto custo da purificação da água.

²⁰ Kotz J. C., *Chemistry & Chemical Reactivity*, Saunders College Publishing; 2nd ed., 1991, cap.5, 168.

²¹ Dima, G.E., de Voots A.C.A., Koper, M.T.M., *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 15, 554.

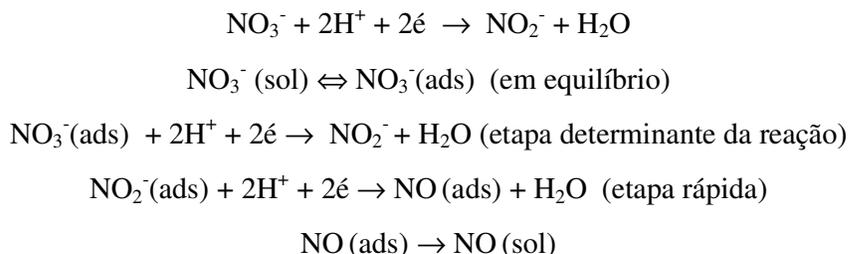


Figura 2: Mecanismo de redução do nitrato a óxido nítrico.

A hidrogenação catalítica e a hidrogenação eletrocatalítica utilizam, na maior parte das vezes, um metal nobre que adsorve a espécie orgânica e o hidrogênio e este se transfere para a insaturação. Os metais nobres, de transição, são os do grupo do níquel (Ni, Pd e Pt).

Hidrogenação eletrocatalítica (HEC)

A redução de compostos orgânicos insaturados utilizando o método de hidrogenação eletrocatalítica vêm sendo utilizado desde o início do século XX^{22, 23} substituindo a hidrogenação catalítica. A hidrogenação eletrocatalítica implica na formação de hidrogênio adsorvido pela redução eletroquímica da água ou prótons (ácido mineral) na superfície do cátodo, como um eletrodo de metal de transição. A hidrogenação se efetua pela reação de um substrato igualmente adsorvido, como na hidrogenação catalítica clássica.

O princípio das duas metodologias é semelhante: moléculas insaturadas que contêm sistemas ricos em ligações π são adsorvidas por formarem ligações com orbitais vazios dos átomos da superfície dos metais de transição e o hidrogênio, também adsorvido, é transferido para as ligações π enfraquecidas. Nesta etapa é que se diferenciam os dois métodos. Na hidrogenação catalítica o hidrogênio gasoso é adsorvido na superfície do metal e a eficiência desta adsorção, bem como a do substrato insaturado, necessita frequentemente, de altas pressões e temperaturas.

Na hidrogenação eletrocatalítica o hidrogênio é gerado na forma atômica, que já se adsorve no metal, pela redução a baixos potenciais (cerca -0,1 a -0,5 V vs. ECS) de H^+ presente numa solução de um ácido mineral. Aqui é possível distinguir a HEC do processo de redução eletroquímica de substratos orgânicos (transferência de elétrons diretamente a eletróforos deficientes em elétrons), processo que ocorre a potenciais mais negativos que o da redução de H^+ .

²² Haber, F., *Physik. Chem.*, **1900**, 32, 193 e Fokin, S.Z., *Elektrochem.*, **1906**, 12, 749.

²³ Navarro, D.M.A.F., Navarro, M., *Quim. Nova*, **2004**, 27, 2, 301.

A figura 3 a seguir mostra a HEC de um substrato orgânico.

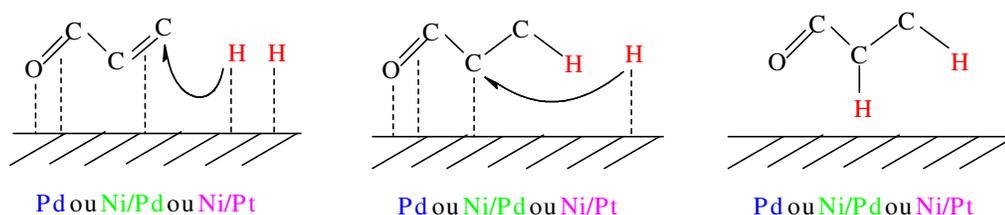


Figura 3: Mecanismo das reações de HEC.

As vantagens da hidrogenação eletrocatalítica em relação à hidrogenação catalítica clássica são as seguintes²⁴:

- geração do hidrogênio “in situ” na superfície do eletrodo, eliminando os problemas de estocagem e transporte do gás.
- controle das quantidades de hidrogênio produzidas ajustando-se o potencial ou a densidade de corrente.
- condições experimentais mais suaves, operando-se à temperatura e pressão ambiente, porque o hidrogênio é produzido sob uma forma já ativada.
- limitação de problemas de envenenamento do catalisador graças à aplicação de um potencial convenientemente escolhido durante a eletrólise.

A limitação do método de hidrogenação eletrocatalítica consiste na pequena superfície disponível do metal de transição como eletrodo (fator cinético importante por se tratar de uma reação em duas fases). Diferentes técnicas que permitiram o aumento da superfície do metal tiveram sucesso nas hidrogenações eletrocatalíticas.

HEC de vários compostos insaturados são descritos na literatura com bons resultados. A platina platinizada pode reduzir o ácido cinâmico²⁵ e cátodos com grande superfície de paládio obtido por redução de PdCl₂ reduzem duplas ligações de esteróides²⁶. Metais nobres (Pt, Pd, Rh) depositados sobre carbono (grafite) reduzem fenol a cicloexanol²⁷ e Ni sobre carbono vítreo reduz cetonas aromáticas a álcoois²⁸. Raney-níquel sobre placa de níquel foi utilizado para diversos fins eletrocatalíticos como as reduções de cetonas e aldeídos

²⁴ Ourari A., *Tese de Doutorado*, Universidade Joseph Fourier, Grenoble, França, **1992**.

²⁵ Ono S., Hayashi T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1953**, 26, 11.

²⁶ Junghans K., *Chem. Ber.*, **1974**, 107, 3191.

²⁷ Miller L.L., Christensen L., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 2059.

²⁸ Lain M.J., Pletcher D., *Electrochim. Acta*, **1987**, 32, 99 e 109.

aromáticos, bases de Schiff, oximas, nitrilos, compostos nitroaromáticos, alcenos e alcinos²⁹. Também foram reduzidos por este eletrodo, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos^{30,31} e glucose a sorbitol^{32,33}.

Já esta bem conhecida na literatura^{34, 35} que a geração de hidrogênio atômico (H_{ads}) e hidrogênio molecular (H_2) no metal em solução (M) podem ocorrer através das seguintes reações³⁶.



A eficiência da HEC de substratos orgânicos³⁷ é determinada pelas reações mostradas acima, pela hidrogenação do substrato, adsorção e pela força de dessorção dos substratos nas moléculas orgânicas, e também por outras propriedades como a natureza do eletrodo, a densidade de corrente, o pH e a composição do solvente. As reações de Heyrovsky e Tafel são reações competitivas para a hidrogenação de compostos orgânicos.

A desvantagem da HEC é devido à necessidade de um aparato eletroquímico, condições reacionais e a fraca reatividade dos materiais eletródicos adicionada à baixa densidade de corrente necessária para a eficiência dos resultados³⁸.

Eletrodos Modificados

²⁹ Chiba T., Okimoto M., Nagai H., Takata Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, 53, 719.

³⁰ Belot G., Desjardins S., Lessard J., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 5347.

³¹ Robin D., Comtois M., Martel A., Lemieux R., Cheong A. K., Belot G., Lessard J., *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 1218.

³² Park K., Pintauro P. N., Baiser M. M., Nobe K., *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, 132, 1850.

³³ Park K., Pintauro P. N., Baiser M. M., Nobe K., *J. Appl. Electrochem.*, **1986**, 16, 941.

³⁴ J.O'M. Bockris., *In Comprehensive treatise of electrochemistry*, Ed. J.O'M. Bockris, E. Yeager, and R.E. White. Plenum Press, New York, **1981**, vol. 3, 1–505.

³⁵ A. Lasia. *In Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and applications*. Vol. 2. Edited by W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gasteiger, John Wiley and Sons Ltd., New York, **2003**, 416–440.

³⁶ A. Chagnes, F. Laplante, F. Kerdouss, P. Proulx, H. Ménard, *Can. J. Chem.*, **2004**, 82, 641.

³⁷ Mcgrath, M. P., Sall E. D., Tremont S. J.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 381; Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D.; *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 129; Hoelscher, H. E.; Poynter, W. G.; Weger, E.; *Chem. Rev.*, **1954**, 54, 575; Brieger, G.; Nestruck, T. J.; *Chem. Rev.*, **1974**, 74, 567; House, H. O.; *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed., W. A. Benjamin: Menlo Park, **1972**, cap. 1.

³⁸ Beck, F., *Int. Chem. Eng.*, **1979**, 19, 1.

Na última década ocorreu uma mudança com relação ao processo eletroquímico e suas vantagens, ocorrendo o desenvolvimento de eletrodos diferenciados capazes de hidrogenar seletivamente diferentes classes de substratos orgânicos³⁹.

Estes eletrodos diferenciados receberam a denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) na eletroquímica por Murray e col. na década de 70, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície destes dispositivos. O principal objetivo dessa modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como uma forma de alterar a reatividade e a seletividade do sensor base, favorecendo assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações, desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas até a transferência de elétrons em moléculas de interesse⁴⁰.

Uma aplicação destes eletrodos modificados (EMs)^{41,42} é nas HEC de substratos orgânicos. Estes EMs já vêm sendo preparados desde a década de 50 com filmes poliméricos contendo partículas metálicas^{24,25,26}.

Eletrodos modificados por filmes poliméricos

Polímeros condutores podem ser utilizados para a imobilização de diversos complexos metálicos ou partículas metálicas capazes de realizar a reação de hidrogenação. A HEC pode ocorrer através da imobilização de partículas metálicas dispersas em diversos polímeros que podem ser utilizados para a preparação do eletrodo modificado, visando a geração de hidrogênio via fotoquímica ou eletroquímica²⁵.

Na literatura³⁷ encontram-se diversas formas de modificar a superfície de um eletrodo através da introdução de agentes modificadores sobre o eletrodo base. Os métodos mais importantes utilizados consistem em adsorção irreversível direta, ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes poliméricos ou ainda a preparação de eletrodos à base de pasta de carbono, com um modificador pouco solúvel em água para sua adsorção neste tipo de substrato.

Na literatura⁴⁰ encontram-se técnicas de recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos condutores ou permeáveis ao eletrólito de suporte e à espécie de interesse. A modificação com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas

³⁹ Moutet J-C.; *Org. Prep. Proced. Int.*, **1992**, 24, 309, Moutet J-C.; *Actual. Chimique*, **1998**, 63.

⁴⁰ Pereira, A.C., Santos, A. S., Kubota, L. T., *Quim. Nova*, **2002**, 25, 1012.

⁴¹ Forkin, S.; *Z. Elektrochem.*, **1906**, 12, 749.

⁴² Coche, L., Moutet, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6887.

da espécie ativa na superfície modificada, ampliando consideravelmente a resposta eletroquímica. Desta forma, filmes poliméricos têm sido empregados em eletrodos quimicamente modificados e usados no desenvolvimento de sensores para proteger a superfície dos eletrodos de impurezas⁴³, bloquear interferentes⁴⁴, imobilizar biocomponentes⁴⁵, incorporar mediadores⁴⁶ e fornecer biocompatibilidade⁴⁷.

Devido à grande variedade das características dos polímeros, pode-se explorar suas propriedades conforme o interesse. Dessa forma, polímeros eletroativos (eletrocatalise), quimicamente ativo (propriedades ligantes ou de troca iônica) e inerte (apenas exclusão de interferentes) são freqüentemente utilizados. No geral, os filmes poliméricos são classificados em 4 classes: condutores, de troca iônica, não condutores e de membranas compostas.

Filmes poliméricos condutores são amplamente usados devido à característica de aumentar a velocidade de transferência de elétrons. Geralmente os filmes poliméricos de troca iônica possuem um componente redox ativo, o qual é um contra-íon de um filme poliônico como polivinilpiridina ou Nafion. Estes tipos de filmes poliméricos são empregados em biossensores para prevenir interferentes, impurezas sobre a superfície do eletrodo, imobilizar biocomponentes e mediadores de tal forma que estes não sejam lixiviados para a solução.

A literatura mostra um trabalho desenvolvido por Fungaro⁴⁸ com eletrodos quimicamente modificados utilizando filmes poliméricos (poli-anilina) na presença do copolímero de ácido 3-aminobenzenosulfônico em eletrodo de carbono vítreo para determinação de cádmio e chumbo por voltametria de redissolução anódica.

A figura 4 a seguir ilustra a hidrogenação eletrocatalítica de um substrato orgânico insaturado utilizando um eletrodo modificado por filmes poliméricos contendo partículas metálicas:

⁴³ Persson, B., Lan, H.L., Gorton, L., Okamoto, Y., Hale, P.D., Boguslavsky, L., Skotheim, T., *Biosens. Bioelectron.*, **1993**, 8, 81.

⁴⁴ Alvarez-Icaza, M., Bilitewski, U., *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 525.

⁴⁵ Wallace G.G., Smyth, M., Zhao, H., *Trends Anal. Chem.*, **1999**, 18, 245.

⁴⁶ Garcia, C. A. B., Oliveira Neto, G., Kubota, L.T., *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 374, 201.

⁴⁷ Ratner, B.D., *Biosens. Bioelectron.*, **1995**, 10, 797.

⁴⁸ Fungaro, D. A., *Eclét. Quim.*, **2004**, 29, 1, 63.

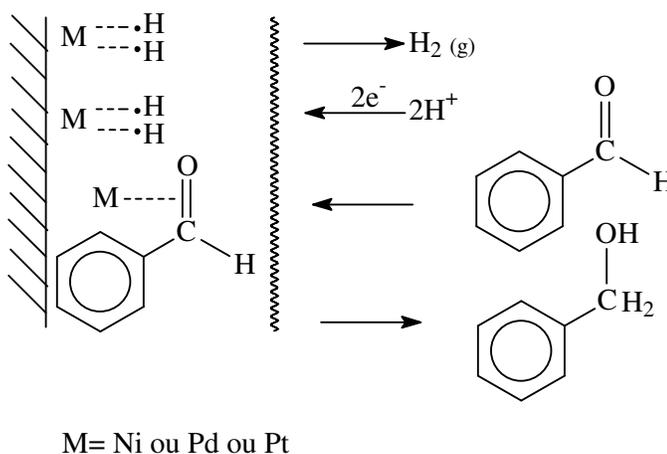


Figura 4: Esquema da hidrogenação eletrocatalítica do benzaldeído⁵³

Novos eletrodos modificados

Em nossos laboratórios foram preparados eletrodos modificados por filmes poliméricos contendo partículas metálicas sendo utilizados nas hidrogenações eletrocatalíticas de substratos orgânicos.

Estudou-se a oxidação do éter fenil e alílico do *p*-benzenossulfonato com sais de cério⁴⁹ e verificou-se a formação de um polímero recobrendo o eletrodo de carbono vítreo. Este polímero é estável química e mecanicamente. A troca iônica de sal de sódio por um complexo polipiridínico de rutênio⁵⁰ ou a preparação deste eletrodo a partir do sal de cério, ambos os eletrodos mostraram-se eletroativos. O eletrodo com complexo de rutênio⁵⁰ incorporado apresentou as descargas redoxes do metal e aquele com cério⁵¹ mostrou-se eletroativo frente à oxidação eletrocatalítica de alguns substratos orgânicos.

Eletrodos modificados recobertos com filmes de éter alílico de benzeno *para* substituído com substituintes sulfônico¹³ (trocador catiônico), amônio⁵² e 2-etilamônio⁵³ (trocadores aniônicos) foram polimerizados por oxidação eletrocatalítica sobre placas de carbono vítreo e bastões de grafite. A possibilidade de funcionalizar a posição *para* do anel aromático nos levou a projetar a construção de eletrodos modificados do tipo troca iônica⁵⁴. Filmes contendo grupos sulfonato são catiônicos, trocando o seu próton ácido pelo íon Ni²⁺ e o grupo amônio é aniônico e troca os íons percloratos (ClO₄⁻) por Cl⁻ e estes por PtCl₄²⁻ ou

⁴⁹ Purgato, F.L.S., Ferreira, M.I.C., Romero, J.R., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2000**, 161, 99.

⁵⁰ Ferreira M.I.C.; De Giovanni Wagner F.; Romero J.R., *Anais XI SIBEE*, **1999**, sessão P091, 651.

⁵¹ Aleixo, P.C., Cho, L.Y., Romero, J.R., *J. Cat.*, 192, **2000**, 248.

⁵² Lofrano R.C.Z., Madurro, J.M., Romero, J.R., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2000**, 153, 237.

⁵³ Lofrano R.C.Z., Queiroz, J.V., Romero, J.R., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2001**, 168, 3193.

PdCl_4^{2-} incorporando assim sais de metais de transição como níquel, paládio e platina⁵⁵. Estes íons foram reduzidos aos seus metais no estado de oxidação zero pela aplicação de diferentes potenciais negativos levando a um EM adequado, estável e de fácil preparação, para as hidrogenações eletrocatalíticas de substratos orgânicos.

Foram preparados eletrodos modificados revestidos pelos filmes poli-[éter alílico do *p*-(2-amônioetil) benzeno^{53,56} e poli-(éter alílico da *p*-anilina),^{53,57} ambos contendo partículas de platina e poli-(éter alílico do *p*-benzenossulfonato) contendo partículas de níquel. Estes eletrodos modificados mostraram-se eficientes nos testes de geração de H_2 , quando mergulhados numa solução ácida e aplicando um potencial de -0,9 V vs. Ag/AgCl. Na presença de diversos substratos como aldeídos, cetonas e olefinas ocorreu a redução das duplas ligações carbonílicas ou olefínicas dando origem a álcoois ou compostos saturados. Método espectroscópico como UV/Vis. foi utilizado para o acompanhamento do desaparecimento de bandas de carbonilas ou olefinas conjugadas de alguns dos substratos estudados. Este método permitiu o cálculo das constantes de velocidade e, associado a outros métodos desenvolvidos em nossos laboratórios, permitem a avaliação da geração de gás hidrogênio, pode-se estimar a eficiência relativa dos vários eletrodos estudados. O eletrodo modificado que mostrou melhor desempenho nas HEC foi EM Pt⁵³. Apesar do EM Ni¹³ ter apresentado uma reatividade moderada com todas as classes de substratos mencionadas, sua construção é de interesse devido à diferença de custos entre os sais de níquel, paládio e platina além da maior facilidade de preparação.

Com o objetivo de melhorar os resultados obtidos nas hidrogenações eletrocatalíticas, foram desenvolvidos eletrodos modificados (contendo partículas de Pt) introduzindo-se o co-monômero (éter fenil e alílico) no momento da eletropolimerização^{56,57,58}. Os eletrodos modificados contendo o filme misto apresentaram a mesma cor, resistência química e mecânica do que os eletrodos modificados preparados sem a presença do co-monômero na etapa de eletropolimerização. Novos estudos de hidrogenações eletrocatalíticas foram feitos observando-se o aumento da eficiência dos eletrodos modificados, devido a maior facilidade migratória do substrato pela malha polimérica, verificado através do aumento da massa de metal no filme, dos rendimentos obtidos e da diminuição no tempo de reação para os substratos estudados⁵⁶⁻⁵⁷.

⁵⁴ Lofrano, R. C. Z.; *Dissertação de Mestrado*; USP, Ribeirão Preto, SP, **2000**.

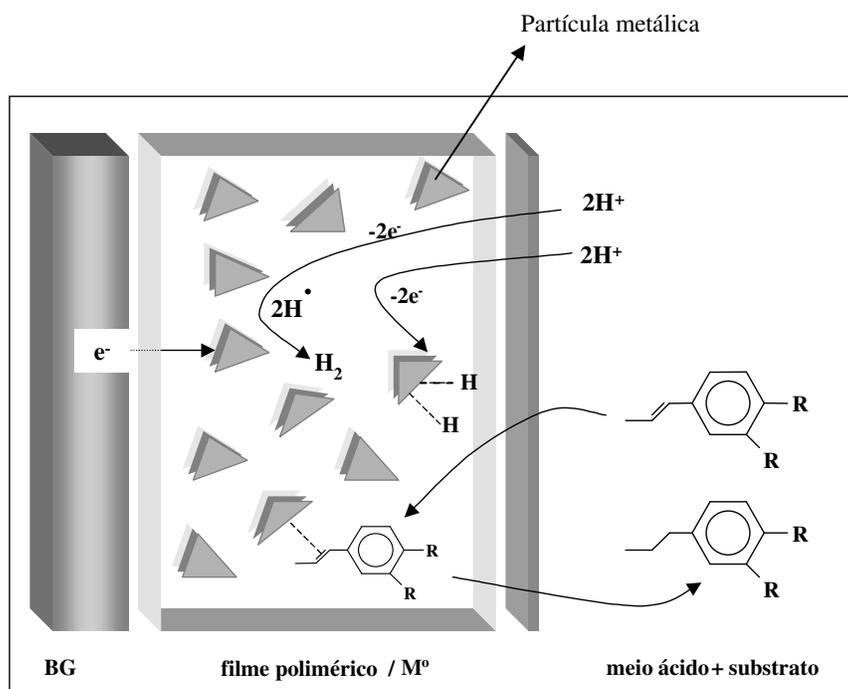
⁵⁵ Lofrano, R. C. Z., Madurro, J. M., Abrantes, L.M., Romero, J. R., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**, 218, 73.

⁵⁶ Lofrano, R. C. Z.; *Tese de Doutorado*; USP, Ribeirão Preto, SP, **2002**.

⁵⁷ Queiroz, J. V.; *Tese de Doutorado*; USP, Ribeirão Preto, SP, **2002**.

⁵⁸ Lofrano, R. C. Z.; Padovan, N. A.; Romero, J. R.; *Quim. Nova*, **2002**, 25, 1186.

A figura 5 a seguir ilustra o que ocorre durante a hidrogenação electrocatalítica de um substrato orgânico insaturado:



M^0 : Ni, Pd ou Pt

Figura 5: HEC de um substrato orgânico insaturado⁵⁷.

Eletrodos modificados mistos

A preparação de eletrodos modificados mistos foi feita através da utilização da técnica *electroless*^{59,60,61,62,63,64,65,66}. Esta técnica faz com que os eletrodos modificados preparados sofram um aumento na quantidade do metal incorporado por deposição além de ocorrer modificação da superfície e melhorar a reatividade dos eletrodos modificados nas hidrogenações electrocatalíticas.

⁵⁹ Correia, J.P.; Ricardo, A.P.; Abrantes L.M.; Boletim SPQ, **1990**, 41, 27.

⁶⁰ Abrantes, L.M.; Correia, J.P.; *Surface and Coating Technology*, **1998**, 107, 1420.

⁶¹ Abrantes, L.M.; Correia, J.P.; *Material Science Forum*, **1995**, 191, 235.

⁶² Abrantes, L.M., Oliveira, M.C., Correia, J.P., Bewick, A., Kalagi, M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 6, 1119.

⁶³ Mallory G.O., Hajdu, J.B. (Ed.) "*Electroless Plating: Fundamental and Applications*", American Electroplaters and surface Finishers Society, **1997**.

⁶⁴ Abrantes, L.M., Correia, J.P., *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 2356.

⁶⁵ Abrantes, L.M., Correia, J.P., *Portugaliae Electrochim. Acta*, **1998**, 16, 85.

⁶⁶ Yue Zeng, Shaomin Zhou, *Electrochem. Comm.*, **1999**, 1, 217.

Os eletrodos modificados mistos Ni/Pd e Ni/Pt foram preparados incorporando Ni a partir de uma solução de NiSO₄ por troca iônica dos íons H⁺ do filme por Ni²⁺, seguido da redução eletroquímica destes íons. As partículas de níquel foram recobertas por paládio ou platina através do processo *electroless*⁶⁷.

Já foi preparado em nossos laboratórios o eletrodo modificado misto Ni/Ni¹³ utilizado nas hidrogenações eletrocatalíticas de substratos orgânicos.

Está em estudo a utilização do mesmo filme poli-(éter alílico do *p*-benzenossulfonato) contendo partículas de ferro ou cobre incorporadas por troca iônica seguido do recobrimento pela técnica de *electroless* por metais nobres como níquel, paládio e platina nas hidrogenações eletrocatalíticas de substratos orgânicos⁶⁸.

Mecanismo de polimerização do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio.

Eletropolimerização do monômero: formação do filme polimérico

A formação do filme polimérico se inicia pela oxidação anódica de uma molécula gerando um cátion radical (etapa eletroquímica) e prossegue através de uma reação em cadeia. Este cátion radical (que é o iniciador da reação), ou um radical formado a partir deste reage com outra molécula do monômero da solução ocorrendo então a propagação química de formação do filme polimérico que fica aderido ao eletrodo. O mecanismo da eletropolimerização esta mostrado na figura 6 a seguir.

⁶⁷ Henry, J.R., *Standards and Guidelines for Electroplated Plastics*, 4th ed., 1998, 431.

⁶⁸ Costa, M.I.C. F., Fundo A., Romero, J.R., Abrantes, L.M., *J. Applied Electrochem.*, in press.

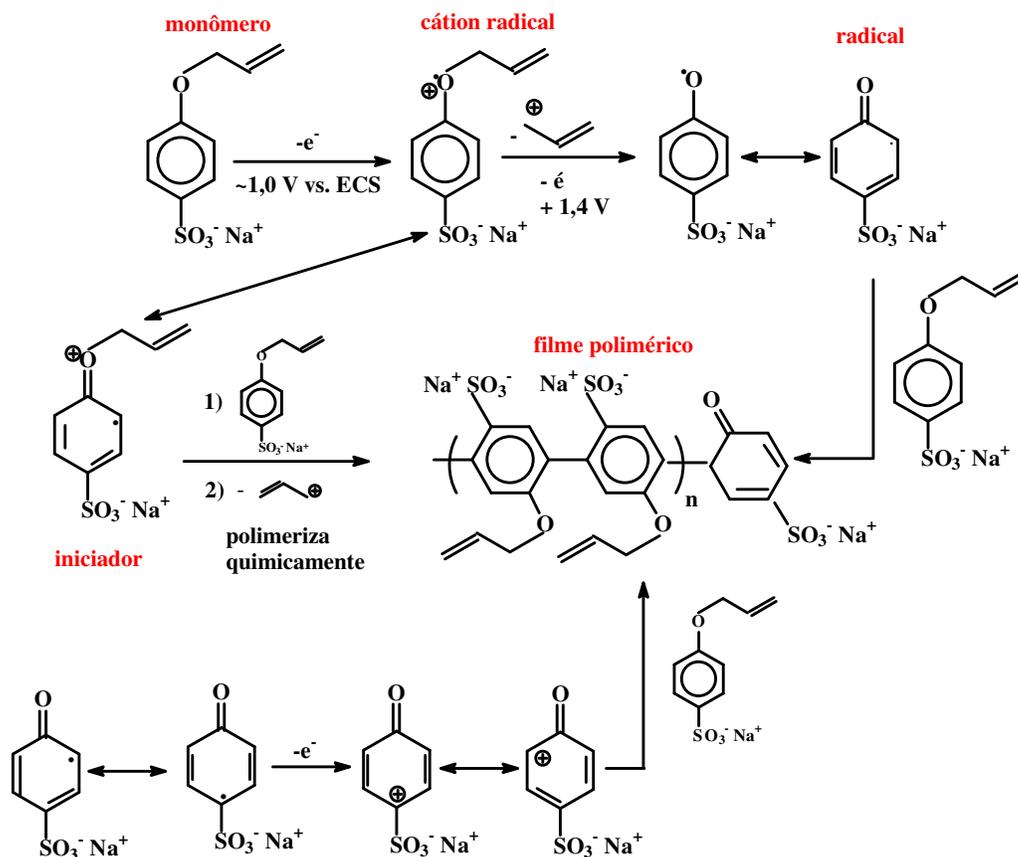


Figura 6: Mecanismo de eletropolimerização do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio⁵⁵.

A molécula do monômero possui um grupo alil que é de fundamental importância no mecanismo mostrado acima devido a estabilidade do cátion alila que se forma após a oxidação anódica que induz o desencadeamento da reação de eletropolimerização.

Electroless

A *electroless*⁵⁹⁻⁶⁶ faz com que os EMs preparados sofram um aumento na quantidade do metal incorporado por deposição, além de ocorrer modificação da superfície e melhorar a reatividade dos EMs nas HEC.

Inicialmente denominada por *electrodeless*, um ano depois surgiu a designação definitiva, *electroless*, até hoje instituída. Segundo o próprio Brenner⁵⁹, o nome realça a semelhança deste processo de deposição química com a electrodeposição, onde a reação prossegue de forma contínua e constrói uma película de espessura macroscópica e mensurável.

Os revestimentos *electroless* ocorrem a partir da redução autocatalítica, dos íons metálicos (vários metais podem ser depositados, como por exemplo, Ni, Pd, Pt, Co, Au, Ag, Cu, As, Sn⁵⁹) presentes em solução aquosa contendo um agente redutor adequado (dimetilaminoborano, hipofosfito de sódio, formaldeído, borohidreto de sódio ou potássio, hidrazina e Ti³⁺) que provoca a deposição do metal sobre uma determinada superfície sem necessitar da aplicação de um potencial eletroquímico⁵⁹.

Existem algumas condições necessárias para que ocorra a *electroless*, tais como⁵⁹:

- a presença de uma solução de íons metálicos
- um agente complexante desses íons (para evitar a sua precipitação na forma de sais insolúveis)
- um agente redutor
- fonte de elétrons necessários ao processo de redução
- uma superfície impregnada com um metal apto a interagir com o agente redutor
- que o metal a ser depositado seja autocatalítico, possibilitando a continuidade da reação

Apesar de não haver um mecanismo geral para a *electroless*, devido à especificidade de cada agente redutor, existem 3 fases obrigatórias para que ocorra a deposição do metal⁵⁹:

1º) adsorção do agente redutor à superfície de um metal que faz parte da superfície a ser revestida (este fenômeno deve ser suficientemente forte para provocar a ruptura do agente redutor, fixando os H• formados)

2º) esses radicais provocam a redução dos íons metálicos em solução, revestindo uma determinada superfície que esteja mergulhada neste banho

3º) o depósito metálico formado deve ter a capacidade de promover a adsorção/quebra do agente redutor.

A figura 7 mostra um esquema envolvendo a *electroless*, onde se observa toda a etapa citada:

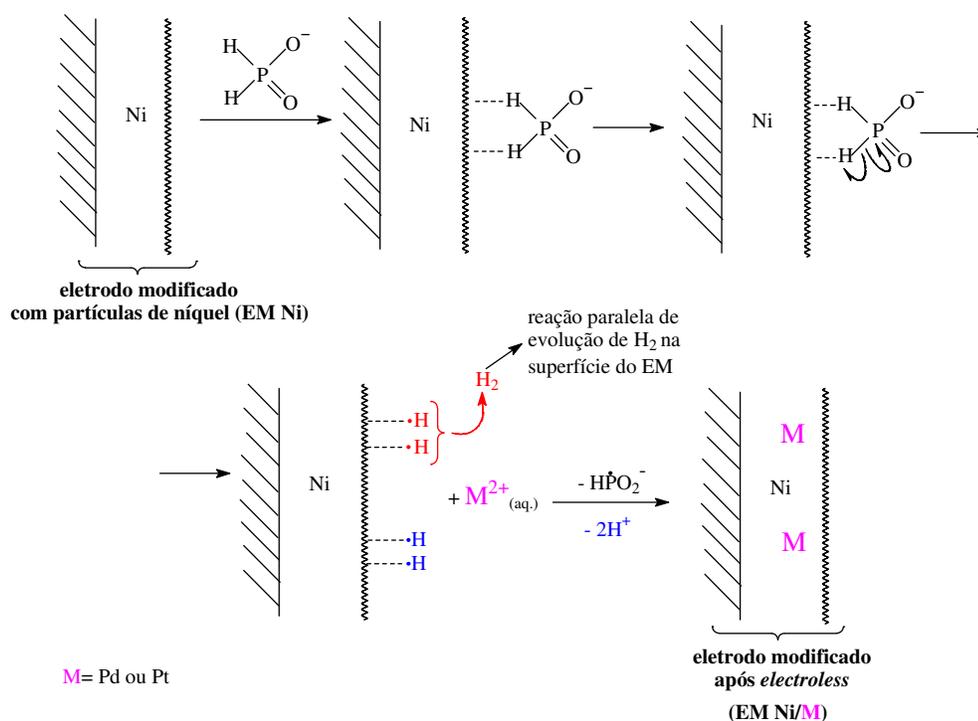


Figura 7: Mecanismo da técnica de deposição *electroless* de Pd ou Pt utilizando-se o EM Ni.

Os depósitos obtidos por *electroless* apresentam características de elevada uniformidade, mesma espessura em todos os pontos, aderência e fraca porosidade⁵⁹.

Dastangoo⁶⁹ et al estudaram a deposição *electroless* Pd com eletrodos modificados utilizando filmes inorgânicos com paládio (PdCl_2 + solução de amônia) sobre eletrodo de superfície de alumínio.

Nahalparvari⁷⁰ et al estudaram a deposição *electroless* de Ni em eletrodos de zinco incorporando Pt eletroquimicamente para sua utilização em oxidação do metanol.

Morfologia, Estrutura e Composição Química dos novos eletrodos modificados

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

⁶⁹ Dastangoo, H., Pournaghi-Azar, M.H., *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 1797.

⁷⁰ Nahalparvari, H., Pournaghi-Azar, M.H., *J. Solid State Electrochem.*, **2004**, 8, 550.

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento que tem a capacidade de fornecer informações morfológicas, topográficas, químicas, cristalográficas, elétricas e magnéticas⁷¹.

O MEV consiste basicamente de uma coluna ótica-eletrônica, câmara para a amostra, sistema de vácuo, controle eletrônico e sistema de imagem. As imagens são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia (20 kV) é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre a superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar⁷².

A interpretação da imagem de MEV é direta, pois geralmente é possível associar a imagem observada às características superficiais da amostra.

Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX)

Esta técnica é geralmente usada acoplada a MEV, utilizando um detector cristalino de estado sólido Si(Li). O EDX consiste em incidir um feixe de elétrons sobre a amostra removendo elétrons da camada interna do átomo, fazendo com que o elétron da camada externa salte para ocupar a posição do elétron removido, resultando em uma emissão de raios X característicos do elemento analisado. Quando o detector Si(Li) recebe estes raios X, os elétrons de silício são excitados e absorvem 3,8 eV de energia. O Li ajuda a reduzir o efeito de prováveis impurezas contidas no Si (como por exemplo, o boro⁵¹). Os raios X são analisados, e o número obtido é graficado como uma função de energia de raios X. As posições dos picos dão informações sobre os átomos presentes, quando o fator de sensibilidade é corrigido obtêm-se informações quantitativas sobre os átomos presentes na amostra⁷³. O EDX possibilita a observação do espectro inteiro de raios X de modo simultâneo, o que permite análise qualitativa rápida dos constituintes principais.

Assim, os eletrodos modificados foram preparados eletroquimicamente e revestidos com partículas metálicas através da técnica de deposição *electroless*, para que fossem

⁷¹ Alonso-Valente, N., *Electroquímica y Electrocatalisis-Técnicas de Investigación Aplicada a Sistemas Electroquímicos in situ y ex situ*, ed.N.Alonso-Vante, Vol.IIb, Buenos Aires, **2003**, 17-70.

⁷² Kestenbach, H.J., Botta Filho, W.J., *Microscopia eletrônica: transmissão e varredura*, **1994**, São Paulo ABM.

⁷³ Bockris, J.O.M.,Kahn, S.U.M., *Surface Electrochemistry*, New York, Plenum Press, **1993**.

utilizados nas hidrogenações eletrocatalíticas de várias classes de substratos orgânicos, após sua caracterização por raios X e MEV-EDX, conforme mostrado nos objetivos desta tese.

II- Objetivo

O objetivo desta tese foi a preparação, caracterização e utilização dos EM Pd, e os EMs mistos Ni/Pd e Ni/Pt nas hidrogenações eletrocatalíticas de várias classes de substratos orgânicos insaturados. Comparou-se a eficiência dos EMs citados acima com os EM Ni, Pt e Ni/Ni já estudados em nossos laboratórios nas HEC.

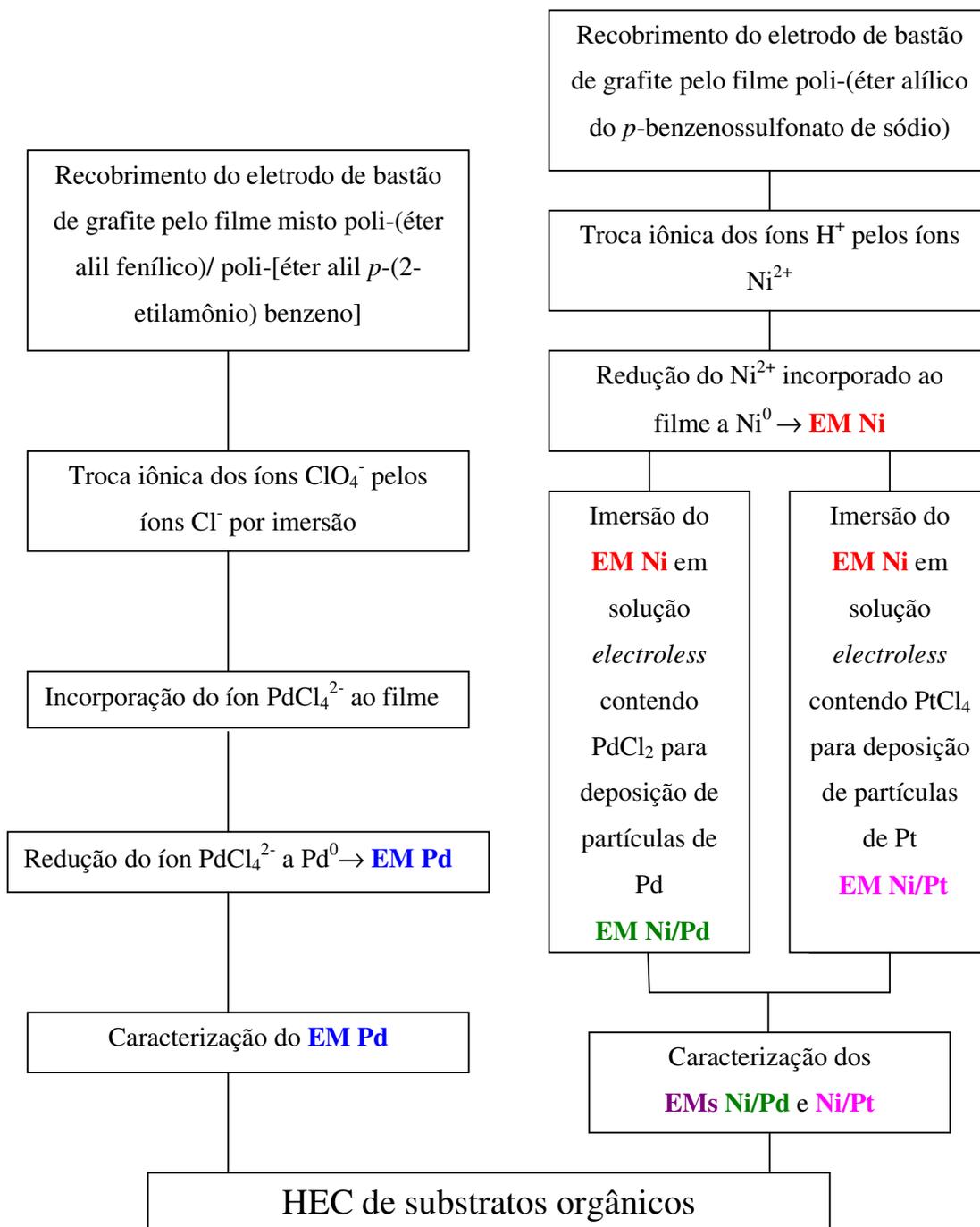
O EM Pd foi revestido pelo filme misto poli-[éter alílico do *p*-(2-etilamônio) benzeno] e co-monômero éter fenil e alílico e a incorporação de partículas de paládio. Os EMs mistos Ni/Pd e Ni/Pt foram preparados pelo revestimento do eletrodo de trabalho de bastão de grafite pelo filme poli-(éter alílico do *p*-benzenossulfonato), onde as partículas de níquel foram introduzidas neste filme por troca iônica seguida da redução eletroquímica deste íon e revestidos por paládio e platina pela técnica de *electroless*.

Caracterizou-se estes EMs utilizando técnicas para medir o volume de hidrogênio gerado e do número de Coulombs gerados nas eletrólises em solução de ácido sulfúrico, descarga de corrente obtida pela geração de hidrogênio, cálculo da massa de metal e densidade de corrente na geração de H₂, estudo de potencial de circuito aberto na precipitação de paládio e platina e análises de raios X e MEV-EDX.

Nas HEC foram estudadas várias classes de substratos orgânicos tais como: cetonas insaturadas (redução da dupla ligação), aldeídos e cetonas aromáticas e alifáticas e alcinos e nitrilas (aromáticas e alifáticas).

III- Organograma

Organograma relacionando as etapas de preparação, a caracterização e a utilização dos EMs.



IV – Parte Experimental

IV-1- Equipamentos e Materiais

Os reagentes químicos e solventes utilizados (purificados quando necessários) foram comerciais.

Os substratos utilizados nas HECs foram sintetizados ou adquiridos comercialmente.

Foi utilizado um aparelho de ultra-som, modelo T14 THORNTON para solubilizar compostos, quando necessário.

Concentrou-se as soluções orgânicas utilizando rotaevaporador Büchi R-114, acoplado a um banho de água com temperatura controlada, modelo Büchi B-480, operando sob pressão reduzida (50 mmHg).

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho da Quimis Aparelhos Científicos Ltda modelo Q-340s.

Os espectros de ressonância magnética nuclear ^1H RMN foram obtidos em um aparelho BRUKER modelo AC-80 (400 MHz). Os deslocamentos químicos (δ) referem-se ao padrão interno (TMS) registrado em parte por milhão.

Os espectros de absorção no infravermelho (I.V.) foram registrados em um espectrômetro Perkin Elmer modelo 1600 Series FTIR. Utilizou-se pastilhas de KBr contendo o produto sólido.

Nos estudos eletroquímicos utilizou-se Potenciostato/Galvanostato PAR modelo 273.

Para os testes eletroquímicos preliminares utilizou-se uma cela cilíndrica de 15 mL de capacidade, eletrodo de carbono vítreo com três milímetros de diâmetro e também placa de carbono vítreo com $18,2\text{ cm}^2$ de área superficial como eletrodo de trabalho, fio de platina de $1,0\text{ cm}^2$ de área como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl como eletrodo de referência.

As VC e as HECs foram feitas em uma cela cilíndrica de 80 mL de capacidade, usando 4 bastões de grafite como eletrodo de trabalho com área total de $40,0\text{ cm}^2$, Ag/AgCl como eletrodo de referência e como eletrodo auxiliar fio de platina enrolado em espiral.

O estudo de potencial de circuito aberto foi feito em uma cela cilíndrica de 80 mL de capacidade utilizando-se EM Ni ou fio de Ni como eletrodo de trabalho e Ag/AgCl como eletrodo de referência conectados a Potenciostato/Galvanostato PAR Model 273, com

aquisição de dados pelo programa M 352, um software utilizado para medidas de corrosão (potencial em função do tempo).

A polimerização dos filmes foi feita em uma cela cilíndrica de 80 mL de capacidade utilizando os bastões de grafite como eletrodo de trabalho, rede de platina (164,0 cm² de área total) de formato cilíndrico como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl como referência.

Os produtos da eletrólise foram extraídos com diclorometano e analisados por cromatografia gás-líquido em um cromatógrafo Intralab modelo 3300 com coluna OV-17 e integrador modelo 4290 da Intralab, utilizando-se detector de ionização de chama.

As análises de morfologia, EDX e o mapeamento dos elementos químicos foram feitas por um microscópio da marca LEO modelo 440, acoplado um detector de EDX-modelo 7060 e resolução 133 eV.

As análises de raios X foram feitas em um Difratorômetro de raios-X D-5005 marca Siemens e os dados foram comparados com uma base de dados do Software Powder Diffraction File 1996.

Todos os gráficos obtidos através dos experimentos foram posteriormente editados pelo programa "Origin 5.0".

PREPARAÇÕES DOS ELETRODOS MODIFICADOS

EM Pd

IV-2- Preparação do éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno]⁵³

- Acetilação do *p*-(2-aminoetil) fenol (Tiramina). Preparação da acetamida da tiramina⁷⁴

- Preparação da acetamida do éter alílico do *p*-(2-etilamônio) benzeno

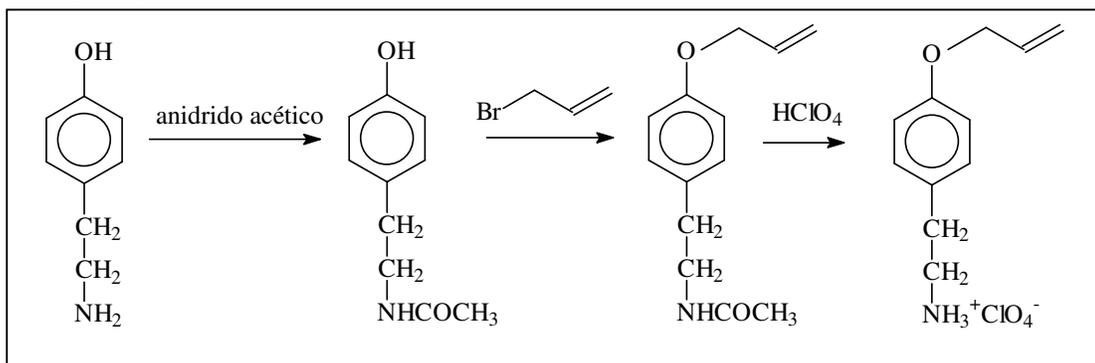


Figura 8: Esquema da reação da síntese do filme éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno

¹H R.M.N. (CDCl₃) do éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno (figura 43):

δ (ppm): 1,99 (s, 3H); 2,80 (t, 2H); 3,50 (td, 2H), 4,50 (d, 2H); 5,30 (d, 1H); 5,40 (d, 1H); 6,10 (m, 1H), 6,90 (d, 2H); 7,10 (d, 2H); 7,30 (s, 1H).

IV-3- Preparação do filme misto poli-(éter alil fenílico)/ poli-[éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno]

- Recobrimento do eletrodo de bastão de grafite⁵⁸ com o filme

O recobrimento com o filme se deu por voltametria cíclica utilizando-se como eletrodo de trabalho 4 bastões de grafite cilíndricos (40,0 cm² de área superficial recoberta). Foram feitas seis varreduras consecutivas, sem agitação entre cada uma, utilizando-se 70 mL (1,4 mmol) da solução 0,02 mol.L⁻¹ (1,4 mmol, 187 mg) de éter fenil e alílico (co-monômero). Nestas condições a proporção de monômero:co-monômero é de 1:1. A faixa de potencial utilizada foi de + 0,8 a + 1,8 V vs. Ag/AgCl e velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ como mostra a figura 13.

Os testes preliminares de recobrimento do eletrodo de bastão de grafite com o filme foram feitos nas mesmas condições experimentais descritas acima com a diferença do

⁷⁴ Lofrano, R.C.Z., Madurro, J.M., Abrantes, L.M., Romero, J.R., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2004**, 218, 73.

eletrodo de trabalho ser o eletrodo de carbono vítreo (figura 14) e cela de 30 mL de capacidade e também com placa de carbono vítreo (figura 15) e cela de 50 mL de capacidade.

Nestes testes⁵⁶ foram analisadas as seguintes condições:

- intervalo de potencial: 0 a + 2,0 V, + 0,6 a + 2,0 V e + 0,8 a + 1,8 V vs. Ag/AgCl
- o efeito da agitação entre cada varredura: consecutivas VCs com e sem (ciclagem) agitação entre cada varredura
- velocidade de varredura de potenciais: 5, 10, 25, 50 e 100 mV.s⁻¹
- determinação da concentração ideal do monômero: 0,1, 0,075, 0,05, 0,02, 0,01 mol.L⁻¹

Estabelecidas as melhores condições para o recobrimento do eletrodo com o filme, estas foram utilizadas como método para a preparação do filme sob a superfície do eletrodo de bastão de grafite.

- Incorporação por troca iônica do íon tetracloropaladato ao filme

Os bastões de grafite recobertos pelo filme misto foram imersos previamente em 30 mL de solução aquosa 0,5 mol.L⁻¹ de cloreto de potássio por 30 min. Após a incorporação do íon cloreto ao filme, os eletrodos foram imersos em 30 mL de solução aquosa 0,01 mol.L⁻¹ (125 mg) de tetracloropaladato de potássio por 30 min.

- Redução do íon tetracloropaladato. Formação de partículas de Pd⁰

Os eletrodos de BGs contendo os íons tetracloropaladato foram submetidos a varreduras voltamétricas numa cela contendo 70 mL de solução aquosa 0,10 mol.L⁻¹ de cloreto de potássio num intervalo de potencial de 0 a - 1,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV.s⁻¹.

Os testes preliminares de incorporação dos íons PdCl₄²⁻ pela troca iônica dos íons perclorato (ClO₄⁻) pelos íons Cl⁻ por 30 min de imersão em solução 0,5 mol.L⁻¹ de KCl, seguida da troca iônica pelos íons PdCl₄²⁻ por 30 min de imersão em solução 0,01 mol.L⁻¹ de K₂PdCl₄ foram feitos primeiramente utilizando eletrodo de placa de carbono vítreo (figura 16), onde variou-se o tempo de imersão por 15 min. Com o resultado obtido do melhor tempo de imersão utilizou-se os bastões de grafite (figura 17).

IV-4- Recobrimento do filme poli-(éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio)⁵²

- Preparação do 4-hidroxibenzenossulfonato de sódio

¹H RMN (D₂O) δ (ppm): 4,7 (s, 6H)*, 6,8 (d, 1H), 7,6 (d, 1H) (Figura 44)

*O sinal (s, 6H) é correspondente a 3 moléculas de água

- Faixa de fusão: acima de 290 °C

- Preparação do éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio

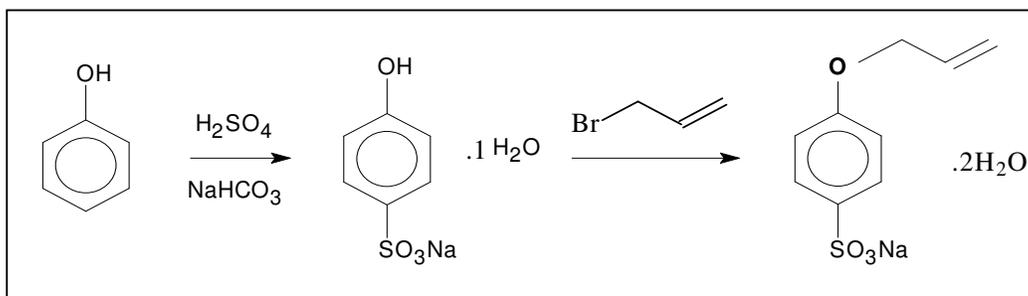


Figura 9: Esquema da síntese do éter alílico do *p*-benzenossulfonato

¹H RMN (CDCl₃) éter alílico do *p*-benzenossulfonato: (Figura 45)

δ (ppm): 4,5(d, 2H), 5,2(d, 1H), 5,3(d, 1H), 5,9(m, 1H), 6,9(d, 2H), 7,8(d, 2H)

IV-5- Preparação do EM Ni/Pd e EM Ni/Pt por *electroless* em bastões de grafite

O recobrimento do filme se deu por voltametria cíclica utilizando-se como eletrodo de trabalho bastões de grafite (40,0 cm² de área superficial recoberta). Foram feitas seis varreduras consecutivas, sem agitação entre cada uma, utilizando-se uma solução contendo 2,30 mmoles (627 mg) de éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio dissolvido em 80 mL da solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹. A faixa de potencial utilizada foi de +1,0 a +2,0 V vs. Ag/AgCl e a velocidade de varredura foi de 10 mV.s⁻¹ sem agitação entre cada varredura como mostra a figura 22.

Os testes preliminares de recobrimento do eletrodo de BG com o filme foram feitos nas mesmas condições experimentais descritas acima com a diferença do eletrodo de trabalho ser o eletrodo de carbono vítreo e cela de 30 mL de capacidade (Figura 23).

- Incorporação do íon níquel ao filme polimérico por troca iônica

Colocou-se os bastões de grafite contendo o filme durante 2 horas em imersão numa solução aquosa de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de níquel para incorporação do metal ao polímero por troca iônica dos íons H^+ pelos íons Ni^{2+} .

Foram feitos experimentos preliminares⁷⁵ deixando o eletrodo em imersão durante 15, 30 e 60 e 90 min imersos em solução de NiSO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Redução do níquel incorporado ao filme

Fez-se a redução do Ni^{2+} a partículas metálicas (Ni^0) através de voltametria cíclica com sucessivas varreduras em uma solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Aplicou-se um intervalo de potencial de 0 a $-1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl a 10 mV.s^{-1} . (Figura 24)

Estudos preliminares⁷⁵ foram feitos a uma velocidade de varredura de 25 mV.s^{-1} .

IV-6- Preparação da solução para *electroless*

Para a preparação do EM Ni/Pd dissolveu-se 0,1 g de PdCl_2 em 10 mL de água destilada e agitou-se durante alguns minutos. Adicionou-se 0,256 g de EDTA e manteve-se a temperatura da solução a 70°C . Em seguida adicionou-se 0,19 g de $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,04 g de NaH_2PO_2 e 0,07 mL de HCl concentrado. A mistura reacional foi mantida sob aquecimento e agitação, em seguida mergulharam-se os bastões de grafite nesta solução imersos por 5 horas.

Foram testados diferentes tempos de imersão dos BGs na solução *electroless* (figura 26).

O mesmo procedimento foi utilizado como sal PtCl_4 para a preparação do EM Ni/Pt.

CARACTERIZAÇÃO DOS EM Pd, EM Ni/Pd E EM Ni/Pt

IV-7- Geração de hidrogênio a partir de uma solução de ácido sulfúrico

Utilizando-se os EMs Pd, Ni/Pd e Ni/Pt foram feitas varreduras em 70 mL de solução aquosa $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico num intervalo de potencial de 0 a $-1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

⁷⁵ Pontólio, J.O.S., *Dissertação de Mestrado*, USP, Ribeirão Preto, 2003.

Após cada etapa de preparação dos EMs foram feitas suas VC para comparar a geração de hidrogênio dos eletrodos limpos, com o filme e com o metal.

Fez-se também a GH dos diferentes eletrodos de trabalho: carbono vítreo, placa de carbono vítreo e BGs (figura 27).

Os testes preliminares com o EM Pd foram feitos utilizando como eletrodos de trabalho; carbono vítreo (figura 28B), placa de carbono vítreo (figura 28C) e BGs (figura 28A). O mesmo procedimento foi utilizado com o EM Ni/Pd; carbono vítreo (figura 29B) e BGs (figura 29A) e para o EM Ni/Pt; carbono vítreo (figura 30B) e BGs (figura 30A).

Foram feitos também testes de estabilidade do EM Pd com os BGs em intervalos de tempo de 0, 24, 48, 72, 120 e 144 h para verificar se poderiam ser utilizados após vários dias de sua preparação como mostra a figura 32 A.

IV-8- Cálculo da massa de metal e densidade de corrente na geração de H₂ do EM Pd

Após ter sido reduzido a Pd⁰ foi feito o cálculo da quantidade de paládio nos BGs.

A massa de paládio dispersa no filme misto poli-(éter alil fenílico)/ poli-[éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno]¹³ foi calculada aplicando-se a lei de Faraday para a reação de redução eletroquímica dos íons incorporados ao filme. Considerou-se o envolvimento de dois elétrons e o número de Coulombs contidos na área correspondente à descarga desta redução.

A densidade de corrente da geração de H₂ de uma solução ácida foi calculada pela corrente a -1,0 V em função da área recoberta pelo filme no EM Pd. (Tabela 1 na página 54).

Estes cálculos também foram feitos em nossos laboratórios para o níquel com o filme poli-(éter alílico do *p*-benzenossulfonato) e com a platina⁵⁶ com o filme poli-(éter alil fenílico)/poli-[éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno] utilizando como eletrodo de trabalho os BGs e também a placa de carbono vítreo¹³.

IV-9- Medidas do volume de gás e do número de Coulomb gerados pelo EM Pd preparado sobre os bastões de grafite através de eletrólise em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹

Em uma cela cilíndrica especial, hermeticamente fechada por tampa de vidro com orifícios por onde foram instalados os eletrodos, conectou-se uma coluna graduada com água, em forma de “U”, aplicou-se um potencial constante de -0,9 V vs. Ag/AgCl durante 20 minutos, com agitação. Para este intervalo de tempo foi medido o volume de hidrogênio gerado pelo EM Pd, usado como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência e

fio de platina como eletrodo auxiliar. Tomou-se cuidado para que a cela estivesse totalmente vedada. Foram feitos também experimentos a 3, 5 e 10 minutos.

As medidas do volume de H_2 foram feitas em 80 mL de solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo que a partir do deslocamento do líquido contido na coluna de vidro obteve-se o volume de H_2 e, a partir da lei de Faraday obteve-se o número de Coulombs que pode ser comparado com o fornecido pelo equipamento.

O primeiro estudo foi feito somente com 80 mL de solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e *t*-butanol (20%). O segundo com uma solução de 80 mL solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, *t*-butanol (20%) e NaH_2PO_2 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. E o terceiro com solução de 80 mL de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, *t*-butanol (20%), NaH_2PO_2 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ e 1,6 mmol de benzaldeído como mostra a tabela 2 na página 55.

IV-10- Preparação das amostras para análise de Difração de raios X (XRD)

Os EMs foram preparados como citado anteriormente.

Lixou-se superficialmente cada bastão de grafite (EM Pd, EM Ni/Pd e EM Ni/Pt) com uma lixa d'água A150, 13B da Carborundum abrasivos, e o pó obtido foi colocado em um porta amostras de vidro contendo um cavidade no centro onde alojou-se o pó da amostra. Todas as amostras foram preparadas desta forma e analisadas usando uma rotina de $0,02^\circ/4 \text{ s}$ de 10 a 90° .

A figura 33 mostra o padrão de raios X do EM Pd, a figura 34D do EM Ni, figura 34F do EM Ni/Pd e a figura 34E do EM Ni/Pt.

IV-11- Preparação das amostras para análise de MEV

Foram usados bastões cilíndricos de grafite para as análises de MEV, preparados como descrito anteriormente. Neste caso, foi cortada a extremidade inferior do bastão de grafite modificado com 3 mm de comprimento e 6,38 mm de diâmetro. As análises de morfologia, EDX e mapeamento de elementos químicos foram feitas por um microscópio da marca LEO modelo 440, acoplado um detector de EDX-modelo 7060 e resolução 133 eV. Este detector é responsável pelo mapeamento, gráficos de EDX e análise semi-quantitativa. As análises foram feitas com potência do feixe de elétrons (EHT) de 20,00 KV; a distância de trabalho (WD) de 25 mm; detector SE 1 (detector de elétrons secundários) e magnificação de 100, 1000, 3000, 5000 e 10000 vezes para caracterizar a morfologia das amostras, sendo que os

gráficos de EDX foram feitos com a magnificação de 10000 vezes e o mapeamento dos elementos com uma magnificação de 1000 vezes como mostram as figuras **35, 36, 37, 38, 39** e **40**. A área analisada no mapeamento é de $367 \mu\text{m}^2$ na parte lisa de cada amostra.

IV-12- Medidas de potencial de circuito aberto na precipitação de paládio e platina

Utilizou-se uma cela cilíndrica de 80 mL de capacidade contendo de 4 bastões de grafite revestidos pelo filme poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenosulfônico) contendo partículas de Ni (ou fio de Ni) como eletrodo de trabalho e Ag/AgCl como referência. Mergulhou-se estes eletrodos nas soluções descritas abaixo e registrou-se o potencial gerado no meio reacional em função do tempo durante 30 minutos como mostram as figuras **41** e **42**.

Preparou-se várias soluções aquosas contendo PdCl_2 (ou PtCl_4), EDTA e $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em meio ácido (HCl, pH=2,0), os quais são compósitos utilizados em depósitos metálicos (*electroless*) variando-se somente a presença do agente redutor NaH_2PO_2 .

No final dos experimentos gotejou-se o agente complexante dimetilglioxima (DMG) para verificar se haveria a presença dos íons Ni^{2+} em uma alíquota da solução observando-se então mudança de coloração.

Previamente foi feito o branco com um conjunto de 4 bastões de grafite revestidos com o filme poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenosulfônico) sem o metal (Ni).

HIDROGENAÇÕES ELETROCATALÍTICAS (HEC) DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS

IV-13- Preparação do fenilacetileno⁷⁶

⁷⁶ Furniss, B.S., Hannaford A.J., Smith P.W.G., Tatchell A.R., *Vogel's-Textbook of Practical Organic Chemistry*, Ed. Longman, 5^a ed., London, **1989**, 511.

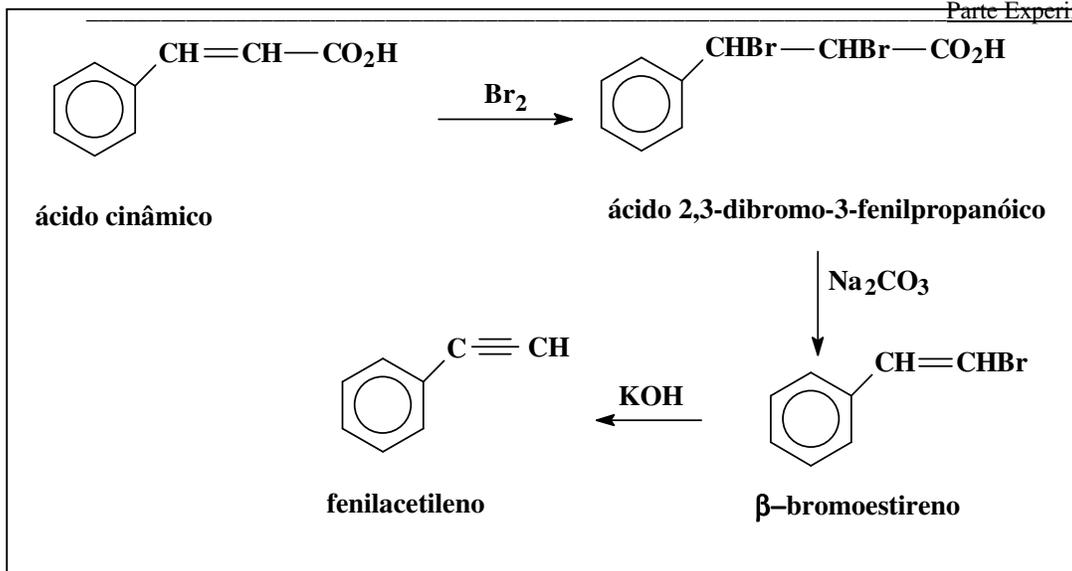


Figura 10 – Esquema da reação de síntese do fenilacetileno.

^1H RMN (CDCl_3), δ (ppm): 3,10 (s, 1H) e 7,40 (m, 5H) Figura 46.

IV-14- Preparação da fenilacetionitrila⁷⁷

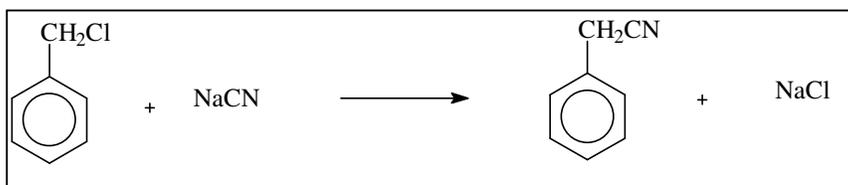
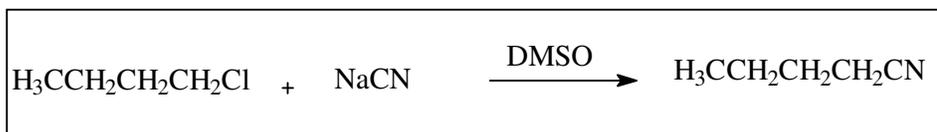


Figura 11: Esquema da reação da síntese da fenilacetionitrila

Em um balão de 3 bocas de 500 mL de capacidade, adaptado com agitação magnética, funil de adição e condensador de refluxo, contendo 10,0 g (0,204 mol) de cianeto de sódio em pó foram adicionados 9,18 mL de água destilada com vigorosa agitação magnética, esperou-se entrar em refluxo até a total dissolução do sólido. Em seguida, adicionou-se lentamente, por aproximadamente 40 minutos uma solução de 20 g (18,16 mL; 0,158 mol) de cloreto de benzila e 20,0 g de álcool etílico. Em seguida manteve-se o refluxo por 4 horas. Resfriou-se a solução e filtrou-se o precipitado de cloreto de sódio por sucção lavando-o com álcool etílico. Rotoevaporou-se o solvente o máximo possível, o líquido residual foi resfriado e então, separou-se a camada de cianeto de benzila. Em seguida destilou-se a pressão reduzida. Coletou-se o cianeto de benzila a 102-103 °C / 10 mmHg. Massa obtida: 10,02 g. Rendimento: 63,1 %.

^1H RMN δ (ppm): (CDCl_3): 3,7 (s, 2H) e 7,45 (m, 5H). Figura 48

⁷⁷ Furniss, B.S., Hannaford A.J., Smith P.W.G., Tatchell A.R., *Vogel's-Textbook of Practical Organic Chemistry*, Ed. Longman, 5^a ed., London, 1989, 713.

IV-15- Preparação da valeronitrila⁷⁸**Figura 12:** Esquema da reação de síntese da valeronitrila

¹H RMN δ (ppm): (CDCl₃): 1,0 (t, 3H), 1,4 e 1,6 (m, 2H) e 2,3 (t, 2H). Figura 49

HEC

A HEC dos substratos foi feita adicionando-se 1,6 mmol (0,02 mol.L⁻¹) de substrato a uma cela cilíndrica contendo 80 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹. Os bastões de grafite modificados pelo filme misto poli-(éter alil fenílico)/ poli-[éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno] (EM Pd) e pelo filme poli-(éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio); (EM Ni/Pd e EM Ni/Pt) ambos utilizados como eletrodo de trabalho. Aplicou-se um potencial constante de -0,7 V vs. Ag/AgCl, sob forte agitação magnética durante 24 horas. Observou-se evolução de hidrogênio.

A extração das nitrilas foi feita a partir da solução da eletrólise, que está ácida, com diclorometano para extração do material de partida que não reagiu. Em seguida a fase aquosa foi neutralizada com bicarbonato de sódio, os produtos orgânicos foram extraídos com diclorometano, secos com sulfato de magnésio anidro e o solvente foi rotaevaporado. Após o isolamento, o produto bruto foi pesado e analisado por CG, IV e ¹H RMN.

A extração dos aldeídos, cetonas e alcinos foi feita neutralizando-se a solução da eletrólise com bicarbonato de sódio, os produtos orgânicos foram extraídos com diclorometano, secos com sulfato de magnésio anidro e o solvente foi rotaevaporado. Para separar os produtos obtidos utilizou-se coluna cromatográfica com sílica gel, utilizando como eluente hexano: acetato de etila (1:1). Após o isolamento, os produtos purificados foram pesados e analisados por CG, IV e ¹H RMN.

Os substratos estudados foram benzaldeído, *n*-valeraldeído, eugenol, isoeugenol, fenilacetileno, 3-butin-1-ol, ciclohexanona, 2-ciclohexen-1-ona, isoforona, acetofenona, benzofenona, benzonitrila, fenilacetoneitrila, malononitrila e valeronitrila.

⁷⁸ Furniss, B.S.; Hannaford A.J.; Smith P.W.G.; Tatchell A.R.; *Vogel's-Textbook of Practical Organic Chemistry*, Ed. Longman, 5^o edição, London, **1989**, 714.

V- Resultados e Discussão

Os EMs Pt⁵⁸, Ni¹³, e misto Ni/Ni¹³ já haviam sido estudados em nossos laboratórios e por isso escolheu-se o estudo e a preparação dos EMs Pd, Ni/Pd e Ni/Pt para comparar suas reatividades nas HECs de substratos orgânicos.

A preparação do EM Pd iniciou-se com a síntese do éter alílico do *p*-(2-etilamônio) benzeno que apresentou rendimento total de 48,0 % e o produto se mostrou bastante estável. A função da acetilação é proteger o grupo amina; em seguida adicionou-se brometo de alila a acetamida do *p*-(2-etilamônio) fenol formando a acetamida do éter alílico do *p*-(2-etilamônio) benzeno⁷⁴. Fez-se a reação de hidrólise em solução de ácido perclórico para remoção do grupo protetor, obtendo-se perclorato do éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno. Utilizou-se *t*-butanol como co-solvente para solubilização do monômero em solução ácida e manteve-se esta solução a 60 °C por ser a já estudada⁵⁶ e a que leva a formação do perclorato.

Após a obtenção do monômero, foram iniciados estudos para a preparação do EM Pd com o monômero éter alílico do *p*-(2-etilamônio) benzeno e co-monômero éter fenil e alílico no suporte do eletrodo de trabalho de bastão de grafite contendo partículas de Pd.

Este eletrodo de trabalho utilizado como suporte do filme é o bastão de grafite encontrado como ânodo no interior em pilhas comum de 1,5 V usadas (pilhas comuns de rádio). O bastão encontrado em pilhas foi o primeiro a ser utilizado, em seguida utilizou-se material comercial⁷⁹. Este material tem a vantagem de ser este suporte de baixo custo e de fácil aquisição no mercado, sendo também possível recuperá-lo de forma simples e eficiente para novas utilizações.

O monômero obtido foi eletropolimerizado revestindo o eletrodo de BG onde se observou a formação do filme na superfície do eletrodo que adquire uma coloração mais escura. O primeiro voltamograma cíclico obtido apresentou uma onda de oxidação, tratando-se assim de um sistema irreversível com reação química acoplada. Observou-se um isolamento ôhmico gradual do eletrodo no decorrer dos demais voltamogramas obtidos, como mostram as figuras **13,14 e 15** a seguir.

Velocidades menores de varredura foram escolhidas para a polimerização porque são mais eficientes para o recobrimento de áreas maiores. Isto ocorre devido ao fato da reação de polimerização ser uma reação em cadeia e com isso, quanto menor a velocidade de varredura, mais cátions radicais serão formados para iniciar a reação, tornando-se o recobrimento do eletrodo mais homogêneo e eficiente.

⁷⁹ Grafite 6,15mm (0,242in) diâmetro x 51mm (4in) longitude, 99,9995 % (pureza), Alfa.

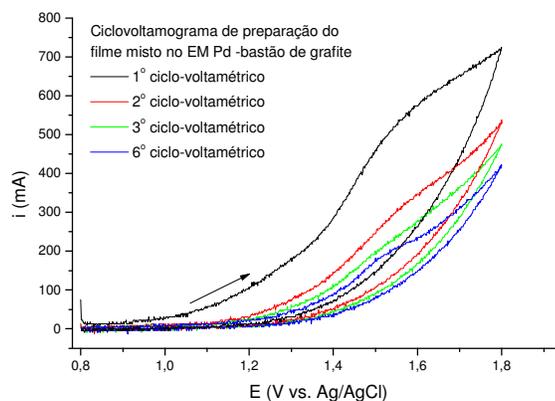


Figura 13: Curvas corrente-potencial de preparação do EM Pd em bastão de grafite obtidos em solução de perclorato do éter alílico do 4-(2-amônioetil) benzeno $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ e éter fenil e alílico $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de +0,8 a +1,8 V vs. Ag/AgCl a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

O revestimento do filme no eletrodo de trabalho ocorre segundo o mecanismo de polimerização citado na introdução na página 19.

A utilização do co-monômero éter fenil e alílico⁵⁸ na estrutura do filme polimérico se fez na tentativa de espaçar ainda mais a malha polimérica para conseguir melhorar os resultados das HEC de substratos orgânicos, pois estes teriam maior facilidade de permear (difundir) pela malha e também proporcionar um aumento na quantidade de partículas de paládio incorporados ao filme.

Testou-se diferentes eletrodos de trabalho (carbono vítreo e placa de carbono vítreo como mostram as figuras 14 e 15 a seguir) na preparação do filme polimérico que seria incorporado ao eletrodo. Escolheu-se os bastões de grafite por possuírem maior área.

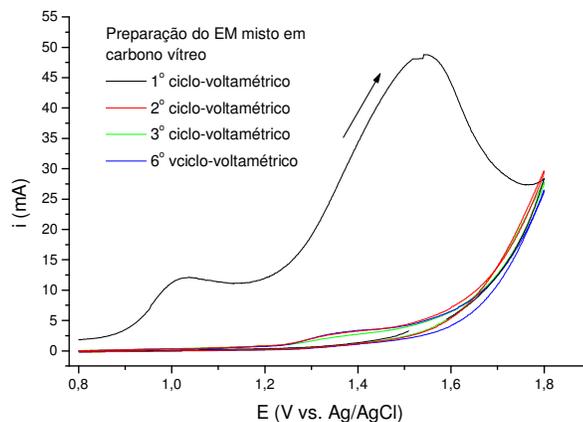


Figura 14: Curvas corrente-potencial de preparação do EM Pd em carbono vítreo obtidos em solução de perclorato do éter alílico do 4-(2-amônioetil) benzeno $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ e éter fenil e alílico $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de +0,8 a +1,8 V vs. Ag/AgCl a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

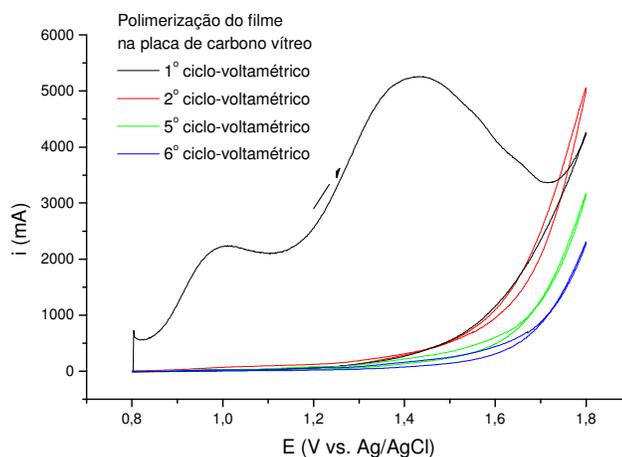


Figura 15: Curvas corrente-potencial de preparação do EM Pd em placa de carbono vítreo obtidos em solução de perclorato do éter alílico do 4-(2-amônioetil) benzeno $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ e éter fenil e alílico $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de +0,8 a +1,8 V vs. Ag/AgCl a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

A polimerização do filme nos eletrodos de trabalho de CV, PCV e BG apresentaram as mesmas características citadas anteriormente. Um grande decaimento na corrente e o desaparecimento das ondas de oxidação ocorreram logo na segunda varredura indicando que o eletrodo já estava isolado.

As duas ondas de oxidação (envolvendo 2 elétrons) na polimerização com os eletrodos de trabalho de CV e PCV aparecem claramente nas VC, enquanto para os BG elas ficam menos evidente pelo fato da voltametria cíclica ser uma técnica para eletrodos de pequena área. A primeira onda de oxidação é atribuída a formação do éter alílico cátion radical do filme e a segunda onda de oxidação é da formação do iniciador da cadeia polimérica como descrito na introdução.

Após a escolha do melhor eletrodo para ser feita a polimerização do filme, foram realizados experimentos para determinação das melhores condições de incorporação das partículas de paládio.

Iniciou-se o estudo pelo tempo de imersão da solução de K_2PdCl_4 na PCV e nos BG, com mostram as figuras 16 e 17, respectivamente. Em seguida, foram realizados estudos de troca iônica dos íons perclorato por íons $PdCl_4^{2-}$, e de troca iônica dos íons ClO_4^- por íons Cl^- e deste por íons $PdCl_4^{2-}$ como mostra a figura 18.

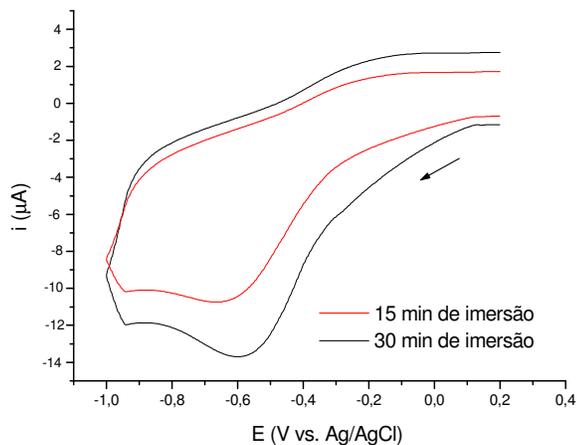


Figura 16: Curvas corrente-potencial obtidas usando-se placa de carbono vítreo, em solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV.s^{-1} . Variação nos tempos de imersão do eletrodo em solução de K_2PdCl_4 .

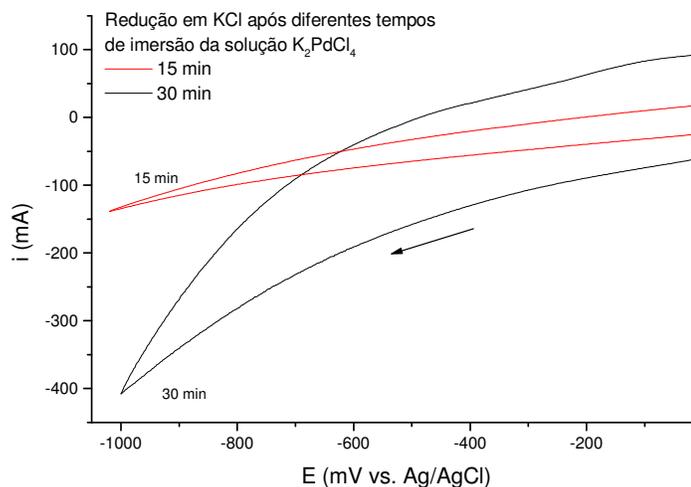


Figura 17: Curvas corrente-potencial obtidas usando-se bastão de grafite, em solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV.s^{-1} . Variação nos tempos de imersão do eletrodo em solução de K_2PdCl_4 .

Aumentando-se o tempo de imersão do eletrodo na solução de K_2PdCl_4 para incorporação das partículas de paládio observa-se um aumento na quantidade de paládio incorporado ao filme. Na literatura os estudos de tempos de imersão mostram que após 30 minutos todos os sítios trocadores já foram preenchidos pelo íon metálico o que torna desnecessário utilizar tempos de imersão maiores⁵⁶.

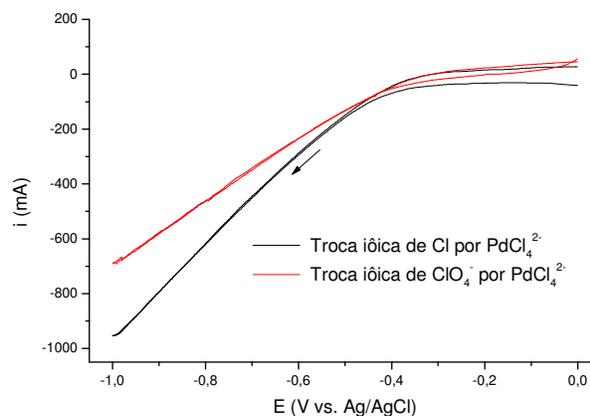


Figura 18: Curvas corrente-potencial obtidas usando-se bastão de grafite, em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Comparação entre a troca iônica de ClO_4^- por $PdCl_4^{2-}$ e de Cl^- por $PdCl_4^{2-}$.

Verificou-se através das curvas corrente-potencial de redução dos íons PdCl_4^{2-} a Pd^0 que a troca inicial do ClO_4^- por Cl^- faz com que uma maior quantidade de paládio seja incorporado ao filme preparado sobre o eletrodo de bastão de grafite. Uma das explicações para este resultado pode estar no fato de que, ao trocar um íon maior (ClO_4^-) por um íon menor (Cl^-) são gerados espaços livres na estrutura polimérica, o que facilita a entrada de outro íon maior (PdCl_4^{2-}). Outro fator importante é a alta concentração da solução de imersão de PdCl_4^{2-} que favorece a entrada destes íons na malha polimérica pelo deslocamento do equilíbrio químico no sentido dos íons Cl^- , favorecendo esta troca iônica. Este estudo foi feito para a platina⁵³ e foi repetido o mesmo procedimento com o paládio. E em seguida após o sal de paládio ter sido incorporado ao filme foram realizadas varreduras em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl para redução do PdCl_4^{2-} a Pd^0 . Nesta etapa foram feitas as reduções com os eletrodos de trabalho de BG (figura 19), PCV (figura 20) e CV (figura 21).

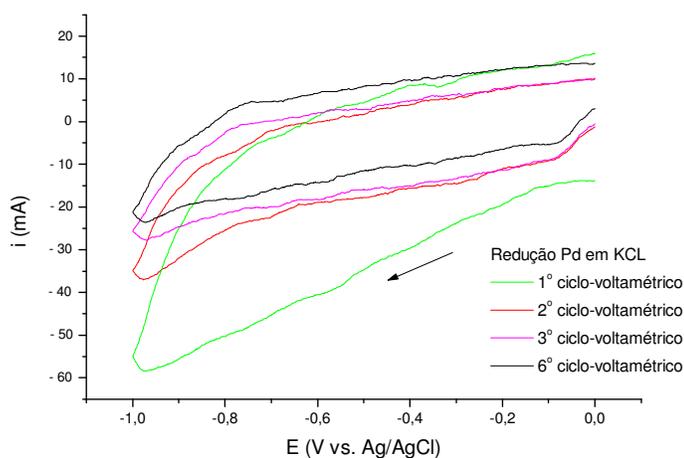


Figura 19: Curvas corrente-potencial obtidas durante a redução no bastão de grafite dos íons PdCl_4^{2-} a Pd^0 em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, a uma velocidade de varredura de potencial de 10 mV.s^{-1} .

As figuras 20 e 21 mostram os testes iniciais feitos com o CV e PCV para redução do PdCl_4^{2-} a Pd^0 em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A figura 20 não mostra uma variação significativa das ondas de redução do paládio provavelmente pelo fato da área do CV ser muito pequena e ter pequena quantidade de Pd.

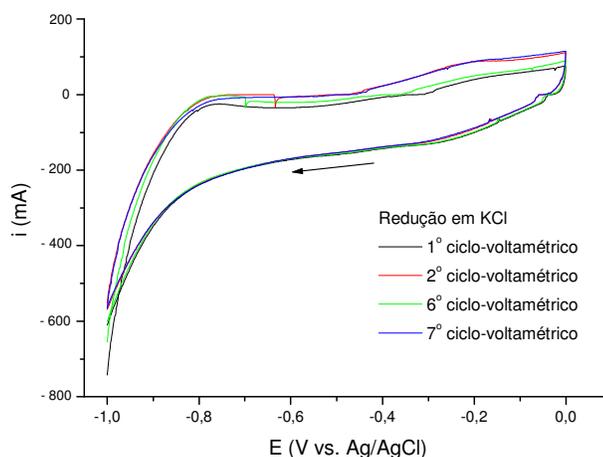


Figura 20: Curvas corrente-potencial obtidas durante a redução em carbono vítreo dos íons PdCl_4^{2-} a Pd^0 em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ a uma velocidade de varredura de potencial de 10 mV.s^{-1} .

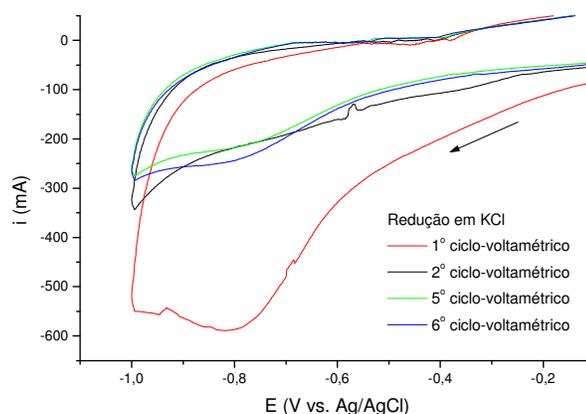


Figura 21: Curvas corrente-potencial obtidas durante a redução em placa de carbono vítreo dos íons PdCl_4^{2-} a Pd^0 em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ a uma velocidade de varredura de potencial de 10 mV.s^{-1} .

Preparou-se o EM Pd para comparar sua eficiência com os EMs Ni^{13} e Pt^{56} já estudados em nossos laboratórios. Em seguida preparou-se os EMs mistos Ni/Pd e Ni/Pt para verificar se os EMs mistos levariam a uma maior eficiência nas HECs em relação aos EMs Ni, Pd, Pt e Ni/Ni.

A preparação dos EMs Ni/Pd e Ni/Pt iniciou-se com a síntese do éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio⁵⁸. A primeira etapa foi a de preparação do 4-hidroxibenzenossulfonato de sódio obtido com rendimento de 37,5 %. A segunda etapa foi a

de preparação do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio obtido com rendimento de 56,7 %.

Após a obtenção do monômero, foram iniciados estudos para a preparação dos EMs Ni/Pd e Ni/Pt com o monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato no suporte do eletrodo de trabalho de bastão de grafite contendo partículas de níquel por troca iônica seguida de redução eletroquímica e paládio e platina pela técnica *electroless*.

Na eletropolimerização do monômero obtido revestindo o eletrodo de BG também se observou a formação do filme na superfície do eletrodo que adquire uma coloração mais escura. O primeiro voltamograma cíclico obtido apresentou uma onda de oxidação, tratando-se assim de um sistema irreversível com reação química acoplada. Observou-se um isolamento ôhmico gradual do eletrodo no decorrer dos demais voltamogramas obtidos, como mostra a figura 22 a seguir.

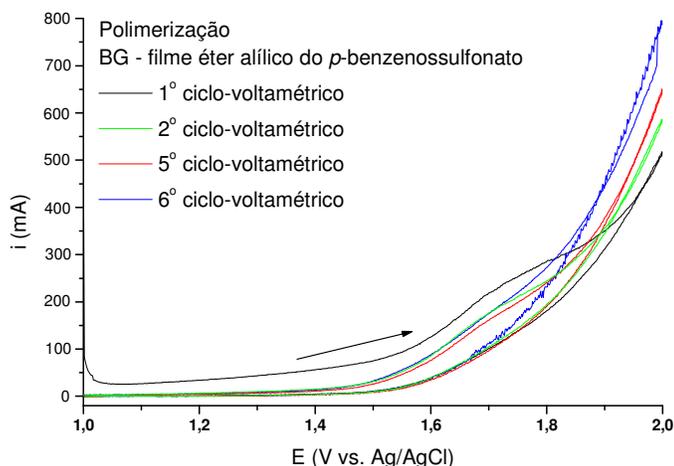


Figura 22: Curvas corrente-potencial de incorporação do filme éter alílico do *p*-benzenossulfonato em bastão de grafite em um intervalo de potencial de +1,0 a +2,0 V vs. Ag/AgCl com uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os testes preliminares com o eletrodo de trabalho de carbono vítreo (figura 23) também mostraram o mesmo comportamento observado com os BG.

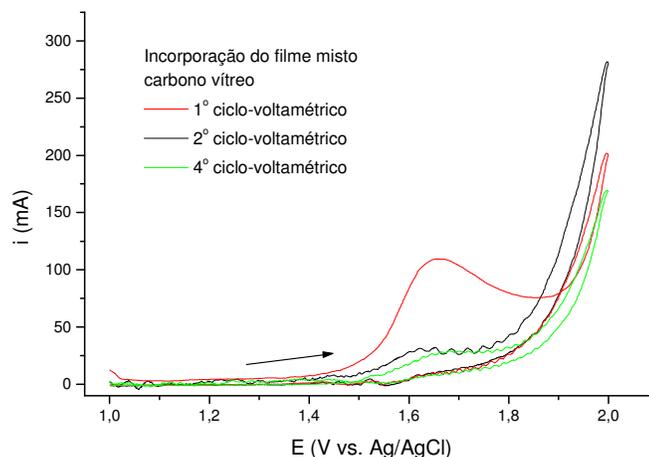


Figura 23: Curvas corrente-potencial de incorporação do filme éter alílico do *p*-benzenossulfonato em carbono vítreo em um intervalo de potencial de +1,0 a +2,0 V vs. Ag/AgCl com uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Após o revestimento do BG com o filme polimérico fez-se a incorporação de íon níquel por troca iônica dos íons H^+ do filme pelos íons Ni^{2+} por imersão deste EM durante 2 horas em solução de NiSO_4 $3,3\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e reduziu-se o Ni^{2+} a partículas metálicas Ni^0 através de redução eletroquímica com 6 varreduras em uma solução de KCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, como mostra a figura 24 a seguir.

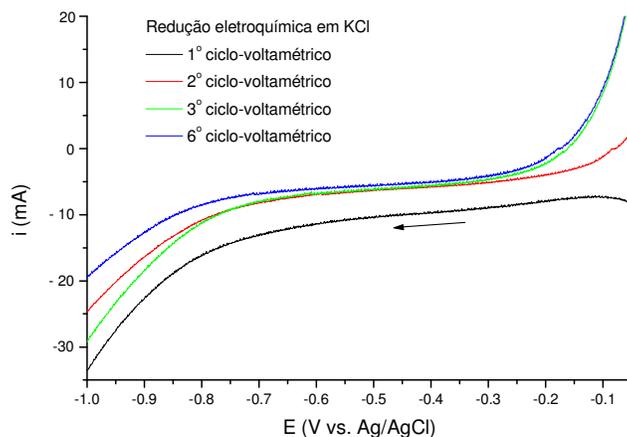


Figura 24: Curvas corrente-potencial obtidas durante a redução em bastão de grafite dos íons Ni^{2+} a Ni^0 em solução de KCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. Ag/AgCl a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Testes foram feitos com eletrodo de CV para observar o comportamento das ondas de redução do níquel. A onda de redução do Ni se encontra em $-0,26\text{ V}^{80}$ indicando a presença de partículas de níquel no interior do filme polimérico. Conforme são feitas às varreduras suas ondas de redução diminuem e se estabilizam logo na terceira varredura, mostrando que o níquel já foi reduzido. A explicação para o fato de só traçar a curva de redução deste metal está no fato de evitar que ocorresse sua re-oxidação e que o mesmo passasse para a solução.

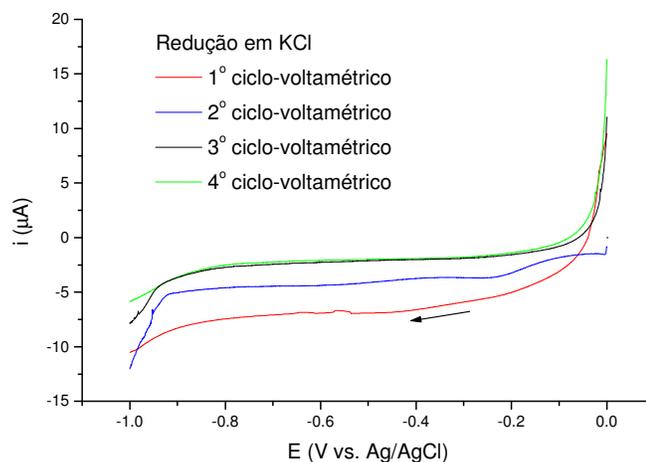


Figura 25: Curvas corrente-potencial obtidas durante a redução em carbono vítreo dos íons Ni^{2+} a Ni^0 em solução de $\text{KCl } 0,1\text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a $-1,0\text{ V vs. Ag/AgCl}$ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

O filme poli-(éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio) é trocador catiônico, em contato com uma solução contendo íons níquel estes passam a ser os novos contra-íons do filme. Quando estes íons são reduzidos eletroquimicamente formam partículas do metal de transição que ficam dispersos no filme.

Após a incorporação das partículas de níquel nos eletrodos de BG, utilizou-se a técnica de *electroless*⁶⁷ visando aumentar a reatividade nas HEC e a área superficial do EM Ni incorporando ao filme partículas mais reativas, como o Pd e a Pt.

O EM Ni foi então mergulhado numa solução de *electroless* de Pd e Pt com o objetivo de recobrir as partículas de níquel com estes metais. Os procedimentos experimentais para a deposição *electroless* foram semelhantes para ambos os metais para garantir que o recobrimento se desse na maior extensão possível.

⁸⁰ Compton, R.G., Sanders, G.H.W., *Electrode Potentials*, Oxford Chemistry Primers 41, Ed. The Bath Press, 2ª ed., New York, 1998, 21.

A escolha do EM Ni para depositar pela técnica de *electroless* Pd e Pt foi feita por ser o níquel um metal de baixo custo e expandir a técnica original que está sendo desenvolvida em nossos laboratórios para a produção de eletrodos modificados mistos do tipo metal – metal.

O primeiro estudo feito foi do tempo de imersão na solução *electroless* de Pd com EM Ni, utilizando eletrodo de trabalho de BG, para verificar qual tempo levaria a um maior recobrimento do eletrodo visando melhor eficiência nas HEC como mostra a figura 26 a seguir.

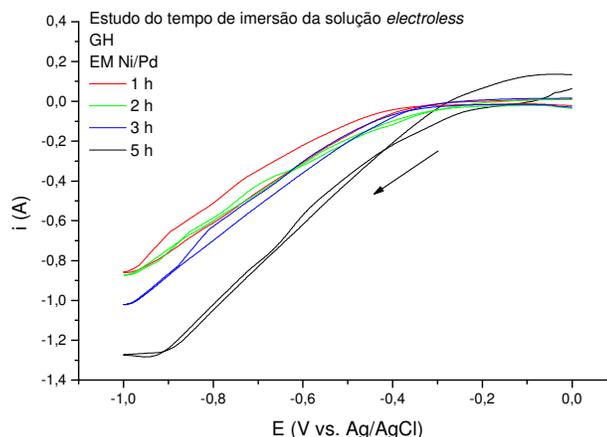


Figura 26: Curvas corrente-potencial obtidas do EM Ni/Pd em BG, em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Comparação entre os tempos de imersão da solução *electroless*.

Este experimento de VC mostrou que o melhor tempo de imersão do EM Ni em solução *electroless* de Pd foi de 5 horas (maior valor de corrente nas GH após *electroless*). Deduz-se que houve um maior recobrimento das partículas de níquel. Este mesmo tempo de imersão foi utilizado para o EM Ni/Pt. A literatura não descreve a *electroless* de platina. Nossa tentativa visou confirmar este fato experimental.

Após a preparação dos EMs revestidos pelos filmes poli-(éter alil fenílico)/ poli-[éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno] contendo partículas de Pd^0 (EM Pd) e poli-(éter alílico do *p*-benzenossulfonato) contendo partículas de Ni/Pd e Ni/Pt, respectivamente, foi feita a caracterização destes EMs para serem utilizados nas hidrogenações eletrocatalíticas das várias classes de substratos orgânicos insaturados.

Os experimentos escolhidos para essa caracterização foram:

- geração de hidrogênio a partir de uma solução de ácido sulfúrico

- cálculo da massa de metal e densidade de corrente na geração de H_2 do EM Pd
- medidas do volume de gás e do número de Coulomb gerados pelo EM Pd preparado sobre os BG através de eletrólise em solução de ácido sulfúrico
- análise de Difração de raios X (XRD)
- análise de MEV
- medidas de potencial de circuito aberto na precipitação de paládio e platina.

Para poder avaliar o efeito real na eficiência ou potencialidade dos EMs estudados escolheu-se o experimento de descarga de hidrogênio a partir de uma solução ácida a corrente catódica necessária para a redução destes prótons. Para cada modificação ou alteração realizada nas condições de revestimento do eletrodo pelo filme ou nas condições de incorporação do sal de níquel, paládio e platina foram feitas GH por VC. Este critério foi escolhido porque quaisquer modificações realizadas na preparação dos EMs sempre visam um aumento no seu poder de gerar hidrogênio, mesmo que nem todo hidrogênio gerado seja utilizado na reação de HEC dos substratos orgânicos, pois é necessário que a insaturação seja adsorvida na superfície do metal de transição.

Quando se compara a geração de hidrogênio do EM Pd com os três suportes de eletrodos de trabalho; CV, PCV e BG, o resultado que se obtém é um aumento conforme se utiliza maiores áreas, como mostra a figura 27 a seguir.

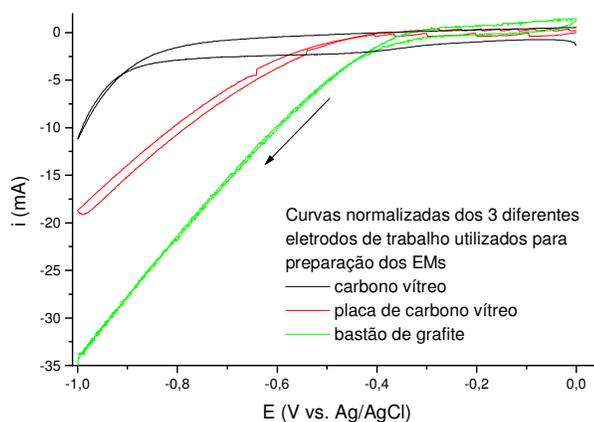


Figura 27: Curvas normalizadas corrente-potencial obtidas na preparação do EM Pd nos diferentes eletrodos de trabalho: carbono vítreo, placa de carbono vítreo e bastão de grafite em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

As figuras a seguir (28 A, B e C) mostram curvas corrente-potencial das descargas de geração de hidrogênio em uma solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com os eletrodos

limpos, revestido com o filme polimérico e o EM contendo partículas com os EM Pd, EM Ni/Pd e EM Ni/Pt com os eletrodos de trabalho de (A) BG, (B) CV e (C) PCV.

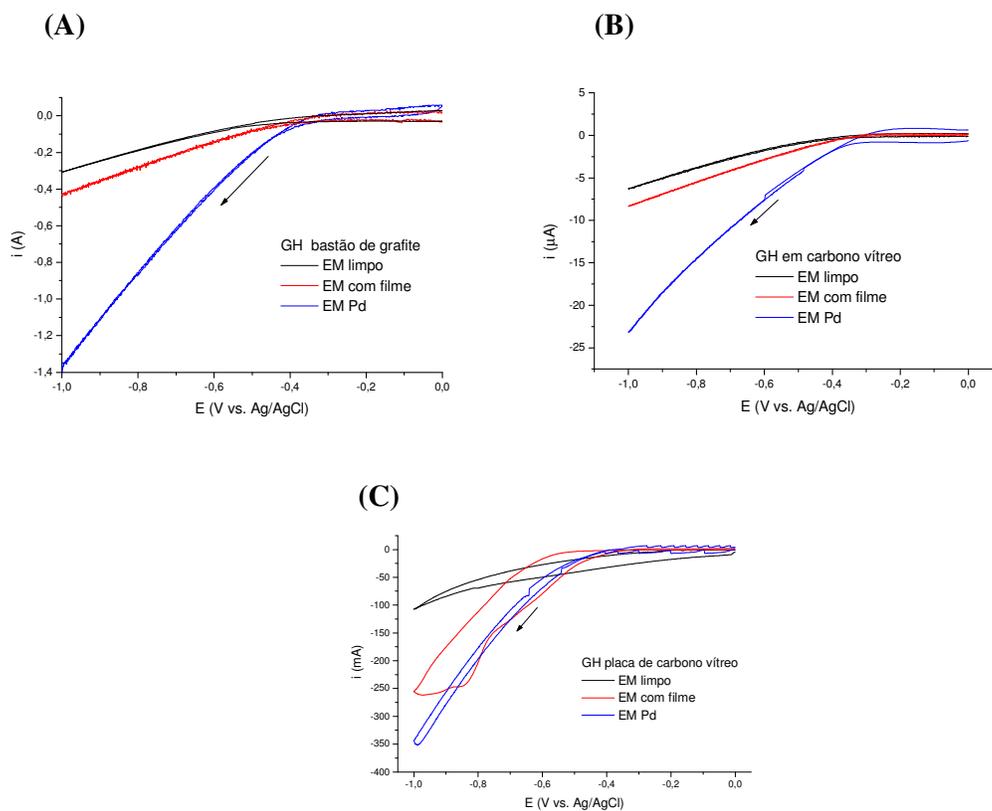


Figura 28: Curvas corrente-potencial obtidas na preparação do EM Pd no (A) BG, (B) CV e (C) PCV em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

A geração de hidrogênio quando se faz uma varredura catódica em solução ácida com os EMs estudados acusa uma corrente maior que a do eletrodo sem partículas do metal, o que é uma evidência da presença do metal e da reação que pode levar à formação de átomos de hidrogênio necessários para a HEC dos substratos orgânicos.

A GH do EM Ni/Pd teve o mesmo comportamento observado com o EM Pd, maior corrente com a presença das partículas.

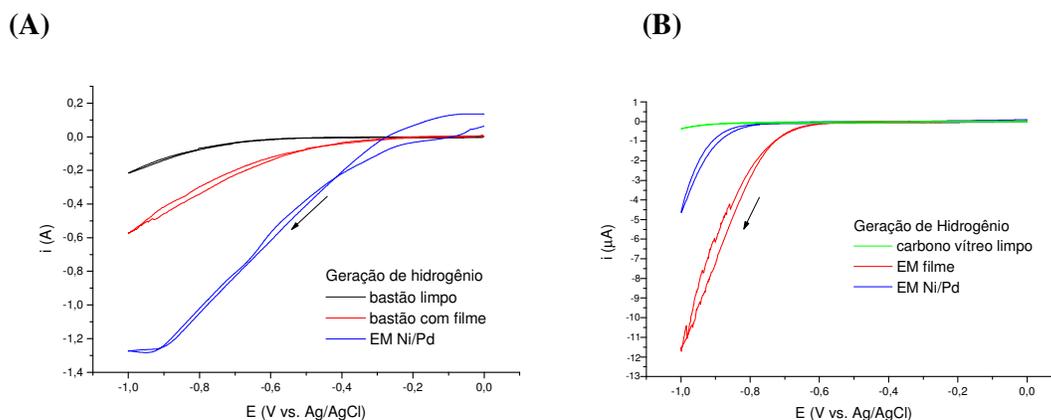


Figura 29: Curvas corrente-potencial obtidas do EM Ni/Pd em (A) BG, (B) CV em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Comparação entre as etapas de preparação do EM Ni/Pd.

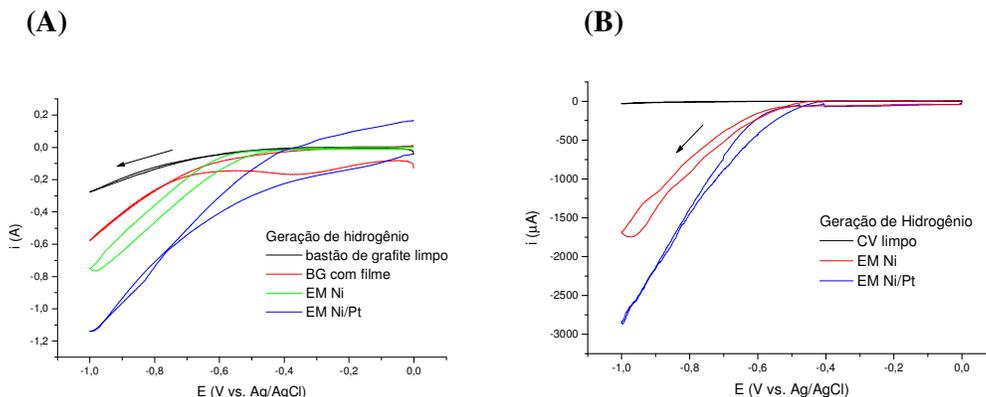


Figura 30: Curvas corrente-potencial obtidas do EM Ni/Pt em (A) BG e (B) CV em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Comparação entre as etapas de preparação do EM Ni/Pt.

A formação de $\text{H}_{2(\text{g})}$ de um EM em uma solução ácida ocorre devido à reação entre 2H^\bullet , gerados eletroquimicamente que estavam adsorvidos nas partículas do metal. Quanto maior a capacidade do metal de adsorver H^\bullet , mais $\text{H}_{2(\text{g})}$ é formado. Assim a GH é uma informação indireta da reatividade do EM.

Depois de preparados e caracterizados todos os EMs fez-se uma comparação entre suas reatividades pela GH. Os EM Ni, EM Pd, EM Ni/Pd e EM Ni/Pt apresentam diferentes valores

de corrente nas GHs, indicando que podem apresentar diferentes reatividades como mostra a figura 31 a seguir.

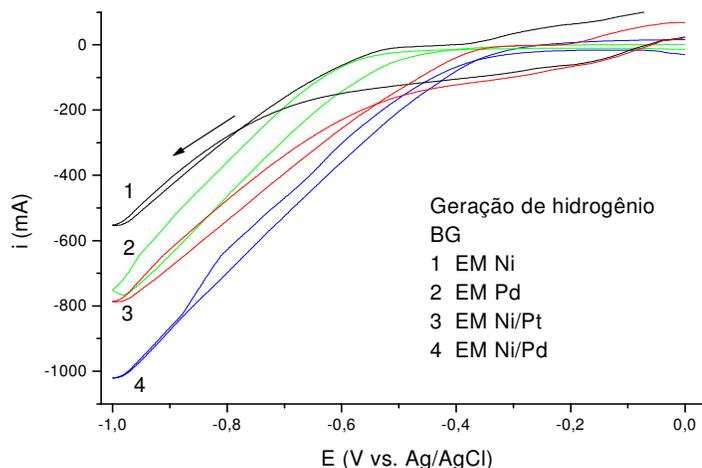


Figura 31: Curvas corrente-potencial obtidas utilizando-se diferentes EMs em bastão de grafite, em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Comparação entre EM Ni, EM Pd, EM Ni/Pd e EM Ni/Pt.

Assim, a figura 31 mostra a corrente catódica da geração de hidrogênio do EM Ni/Pd com uma intensidade superior aos demais EMs (EM Ni, EM Pd e EM Ni/Pt). Pode-se observar uma maior eficiência da redução do H^+ por este eletrodo.

A geração de hidrogênio quando se faz uma varredura catódica em solução ácida com este EM acusa uma corrente maior que aquela do eletrodo sem partículas do metal, o que é uma evidência da presença do metal e da reação que pode levar à formação de átomos de hidrogênio necessários para a hidrogenação eletrocatalítica dos substratos orgânicos. Estas hidrogenações com o EM Ni e EM Pt já foram estudadas em nossos laboratórios e estão na literatura¹³.

No início dos estudos dos EMs foram feitos testes de estabilidade com o eletrodo de BG revestido pelo filme polimérico contendo partículas de Pd (EM Pd) e foi adotada esta metodologia para os EMs mistos Ni/Pd e Ni/Pt. Neste estudo observou-se o comportamento do EM deixado durante dias em contato com o ar figura 32(A), deixado no dessecador figura 32 (B) e do seu reaproveitamento depois de utilizá-lo na HEC figura 32 (C) para verificar se sua estabilidade e eficiência seriam alteradas.

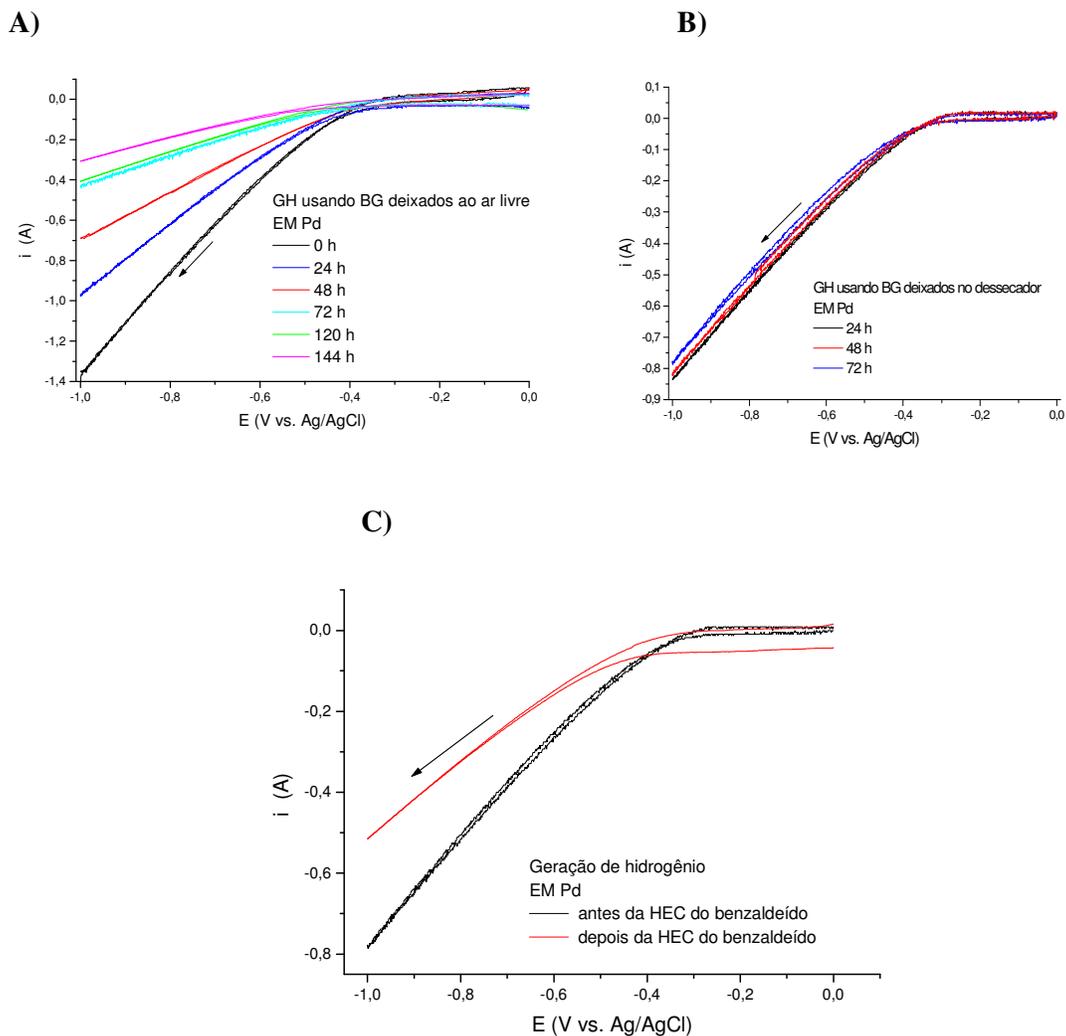


Figura 32: Curvas corrente-potencial obtidas em diferentes tempos de estabilidade (A) ao ar livre e (B) antes e depois de deixar durante dias no dessecador e (C) antes e depois de utilizar na HEC do benzaldeído utilizando em todos os casos o EM Pd de BG em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de 0 a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

A estabilidade e eficiência do EM Pd em contato com o ar cai significativamente, quando deixado no dessecador mantém sua eficiência como se tivesse acabado de prepará-los e não é possível reaproveitá-los depois de utilizá-los na HEC.

Após o estudo da potencialidade dos EMs por geração de hidrogênio, foi feito o cálculo da massa de metal e densidade de corrente na geração de H_2 do EM Pd para comparar com os EMs já estudados em nossos laboratórios.

A Tabela 1 mostra as massas das partículas de Ni, Pd e Pt¹³ incorporados ao filme por unidade de área nos três eletrodos assinalados, bem como as densidades de corrente da geração de H₂ de uma solução ácida para os três eletrodos.

Tabela 1: Tabela de determinação da quantidade de paládio incorporado ao filme em PCV¹³ e em BG.

	EM Ni	EM Pt	EM Pd
Massa do metal em BG (g.cm ⁻²)	1,11.10 ⁻⁶	2,90.10 ⁻⁶	3,28.10 ⁻⁶
Massa do metal em PCV (g.cm ⁻²)	0,13.10 ⁻⁶	0,44.10 ⁻⁶	0,50.10 ⁻⁶
Densidade de corrente em BG (mA.cm ⁻²)	13	23	35
Densidade de corrente em PCV (mA.cm ⁻²)	6,9	14,1	19,2

Como pode ser visto, as trocas iônicas e a redução dos metais foram progressivamente mais eficientes do EM Ni até o EM Pd, utilizando o BG observou-se que o EM Pt tem 2,5 vezes mais massa que EM Ni e o EM Pd tem 3 vezes mais massa que EM Ni dispersa no filme. Usando-se a PCV, o EM Pt tem aproximadamente 3 vezes mais massa que EM Ni e o EM Pd tem em torno de 4 vezes mais massa que EM Ni dispersa nos filmes. Esta diferença pode ser atribuída aos diferentes monômeros utilizados para a formação dos filmes e aos diferentes íons para a troca iônica. Porém, as densidades de corrente para a redução do H⁺ não variam muito mais que 2 vezes nos EM Pd e EM Pt para o EM Ni com o eletrodo de PCV e para o BG varia quase 2 vezes mais do EM Pt para o EM Ni e quase 3 vezes mais do EM Pd para o EM Ni.

Como continuação do estudo de caracterização do EM Pd foram feitas medidas do volume de gás hidrogênio e do número de Coulomb gerados através de eletrólise em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹ como mostra a tabela 2 a seguir.

O volume de hidrogênio gerado, medido através do dispositivo em forma de U conectado à cela, foi comparado à carga envolvida no processo de redução ao aplicar um potencial de - 0,9 V a uma solução ácida. A utilização do EM Pd mostrou a quantidade de hidrogênio gerado em diferentes soluções e também a estabilidade no decorrer do tempo.

Tabela 2: Medidas do volume de gás e do número de Coulomb gerados pelo EM Pd preparado sobre os bastões de grafite através de eletrólise em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹.

I) H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ e *terc*-butanol (20%)

II) H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹, *terc*-butanol (20%) e NaH₂PO₂ 0,1 mol.L⁻¹

III) H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹, *terc*-butanol (20%), NaH₂PO₂ 0,1 mol.L⁻¹ e 1,6 mmol de benzaldeído

Média das 3 medidas	V H _{2(g)} (mL)	Q _{experimental*}	Q _{coulômetro}
I	5,5	41,4 C	40,9 C
II	3,5	30,4 C	26,1 C
III	2,8	26,1 C	20,7 C

* Calculado a partir dos volumes de H₂

Não foi possível comparar com Pt e Ni por ter sido feito com PCV e o Pd com BG.

A liberação de H₂ das 3 soluções apresenta uma variação; a solução contendo somente ácido (**I**) gera maior quantidade de H₂ que a solução ácida com hipofosfito (**II**) que gera mais H₂ que a solução ácida com hipofosfito e benzaldeído (**III**). Isto se explica pelo fato de que quando se tem somente a solução ácida facilmente ocorre transferência de elétrons para a redução do H⁺ a H• levando a formação do H₂. Quando se adiciona hipofosfito, seus hidrogênios são adsorvidos nas partículas do eletrodo diminuindo a área ativa do eletrodo e dificultando a transferência de elétrons para a formação do H₂ e seu desprendimento do eletrodo. Ao adicionar também o benzaldeído, a insaturação do substrato pode ser adsorvida, diminuindo ainda mais a superfície das partículas o que faz com que a transferência de elétrons seja mais lenta diminuindo pela metade a formação e evolução de H₂ quando se compara a solução (**I**) com a (**III**).

Para complementar o estudo de caracterização dos EMs, analisou-se suas superfícies através das técnicas de MEV-EDX e raios X.

Iniciou-se com a preparação das amostras para análise de Difração de raios X (DRX) para caracterizar os diferentes elementos presentes nos eletrodos, analisando a estrutura cristalina dos mesmos.

Primeiro fez-se a análise de raios X do EM Pd (figura **33A, B, C e D**). Em seguida fez-se a análise dos EMs Ni/Pd e Ni/Pt (figura **34 A, B, C, D, E e F**).

A figura **33** mostra em **A** (padrão de raios X do eletrodo de bastão de grafite, EM pelo filme e do EM Pd, sem ampliação dos eixos), **B** (ampliação do eixo x, eixo 2θ⁰, do eletrodo de

trabalho de bastão de grafite), **C** (ampliação do eixo $2\theta^0$, do EM pelo filme éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno), **D** (ampliação do eixo $2\theta^0$, do EM Pd).

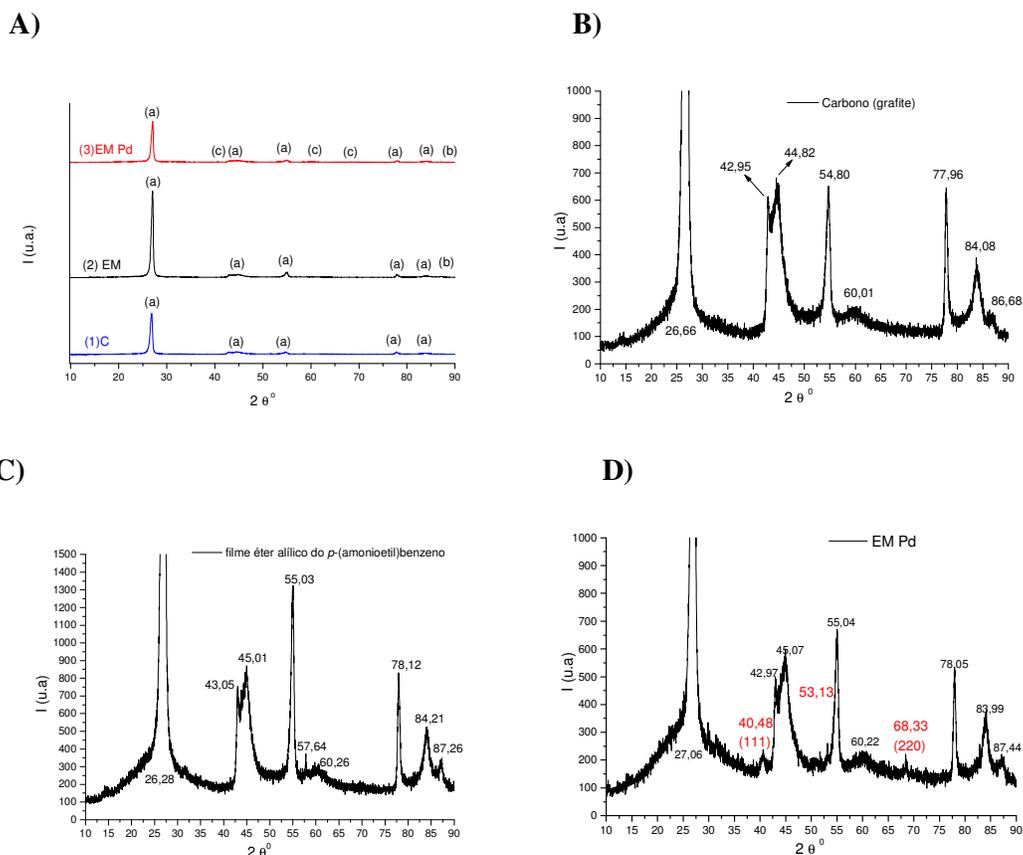


Figura 33: Padrão de raios X do EM Pd.

Os valores obtidos pelo difratograma **D** do EM Pd são característicos do Pd cúbico, $a=3,882$ com sistema cristalográfico FM3M. Não foi possível calcular o diâmetro da partícula.

A figura **34** a seguir mostra em **A** (padrão de raios X todos juntos sem ampliações dos eixos), **B** (ampliação do eixo x , eixo $2\theta^0$, do eletrodo de trabalho de bastão de grafite), **C** (ampliação do eixo x , eixo $2\theta^0$, do EM pelo filme éter alílico do *p*-benzenossulfonato), **D** (ampliação do eixo x , eixo $2\theta^0$, do EM Ni), **E** (ampliação do eixo x , eixo $2\theta^0$, do EM Ni/Pd) e **F** (ampliação do eixo x , eixo $2\theta^0$, do EM Ni/Pt).

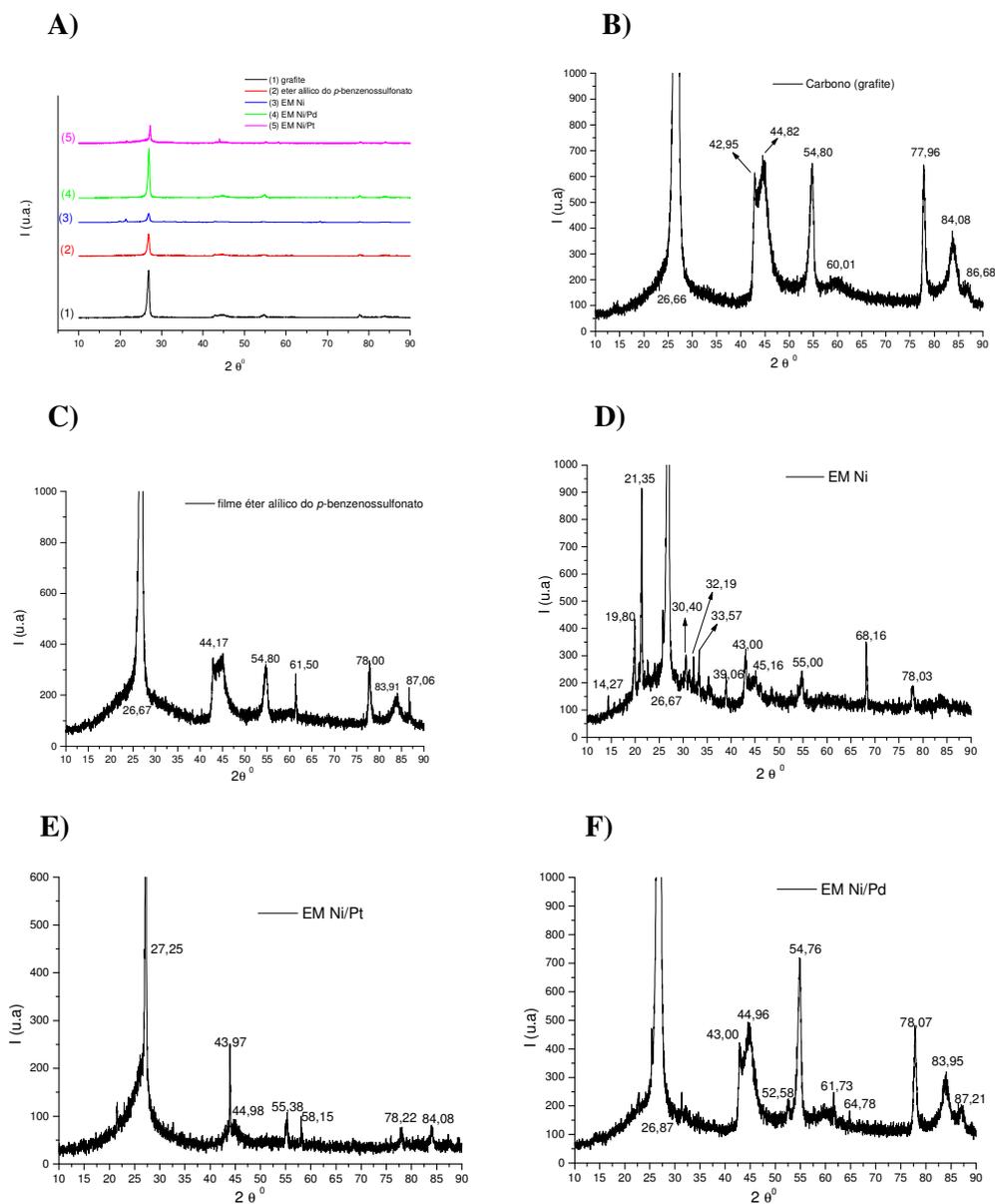


Figura 34: Padrão de raios X dos EMs Ni/Pd e Ni/Pt.

Não foi possível identificar as fases características do Ni, Pd e Pt nas análises de raios X, contudo é possível observar a presença de NiSO_4 .

Outra maneira de caracterizar os EMs foi pela análise de MEV-EDX.

Iniciaram-se as análises pelo filme misto poli-[éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno] e éter fenil e alílico que indicou a presença de oxigênio (8,5 %) e de cloro (0,41 %). As micrografias apresentam a morfologia do eletrodo revestido pelo filme e os mapeamentos

destes dois elementos mostram que o revestimento se deu de forma homogeneamente distribuída (figuras 35 A, B e C).

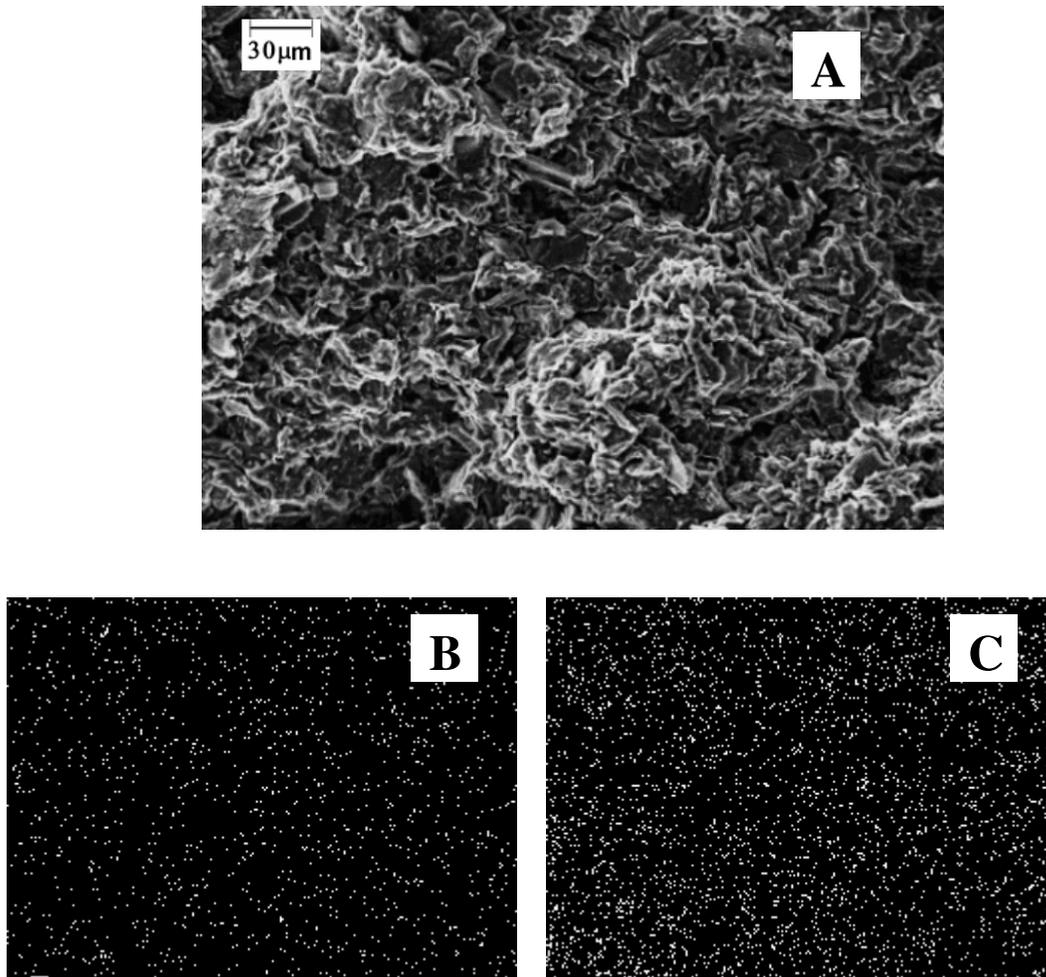


Figura 35: A) Micrografia do filme poli-[éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno] e éter fenil e alílico, B) Mapeamento do oxigênio e C) Mapeamento do cloro.

A caracterização do EM Pd pela análise de MEV-EDX mostra a presença das partículas de Pd depositados de forma heterogênea com 0,02 % confirmada pelo mapeamento do elemento paládio (figura 36 A e B).

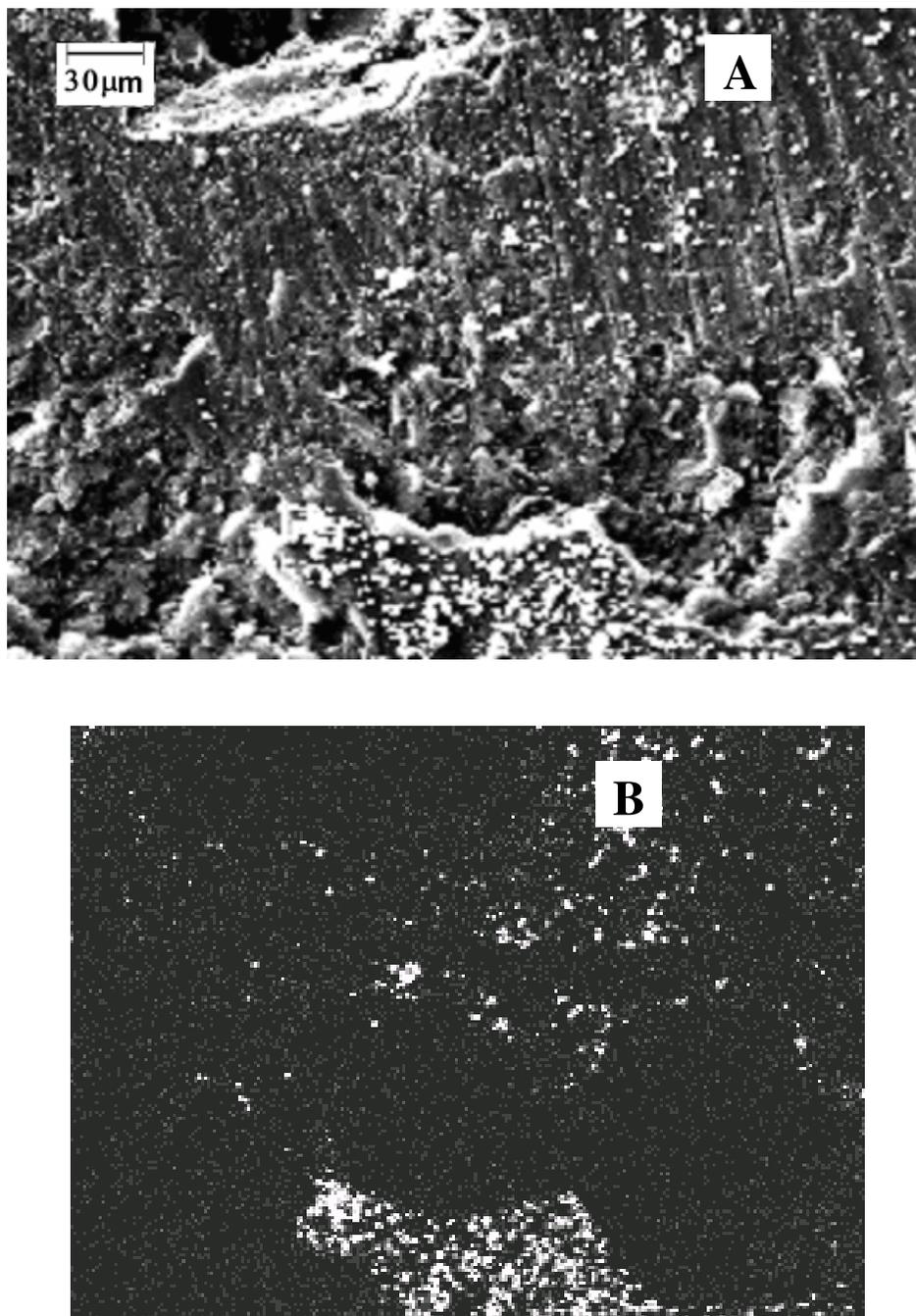


Figura 36: A) Micrografia do EM Pd e B) Mapeamento do paládio.

Em seguida foi feita a caracterização do filme poli-éter alílico do *p*-(benzenossulfonato) pela análise de MEV-EDX que indicou a presença de oxigênio (12,96%) e de enxofre (0,44%). O mapeamento das micrografias obtidas do carbono revestido pelo filme mostrou um revestimento com distribuição homogênea desses elementos (figuras 37 A, B e C).

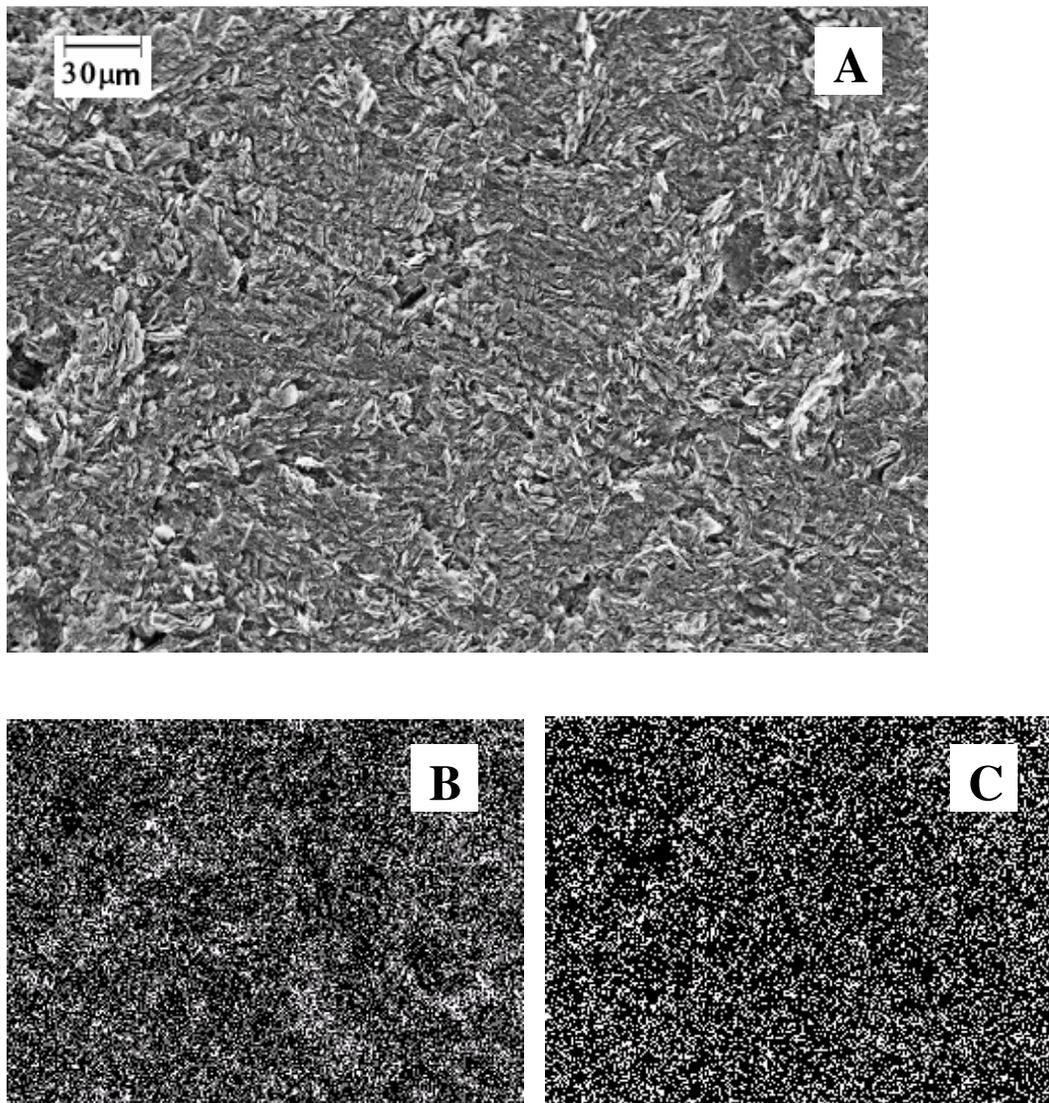


Figura 37: A) Micrografia do filme éter alílico do *p*-benzenossulfonato, B) mapeamento do oxigênio e C) mapeamento do enxofre.

Análise por MEV obtida do EM Ni mostrou a presença de 8,29 % de níquel e o mapeamento deste elemento apresentou uma distribuição sobre toda a superfície da amostra. Contudo, observam-se regiões com segregação deste elemento (figuras 38 A e B).

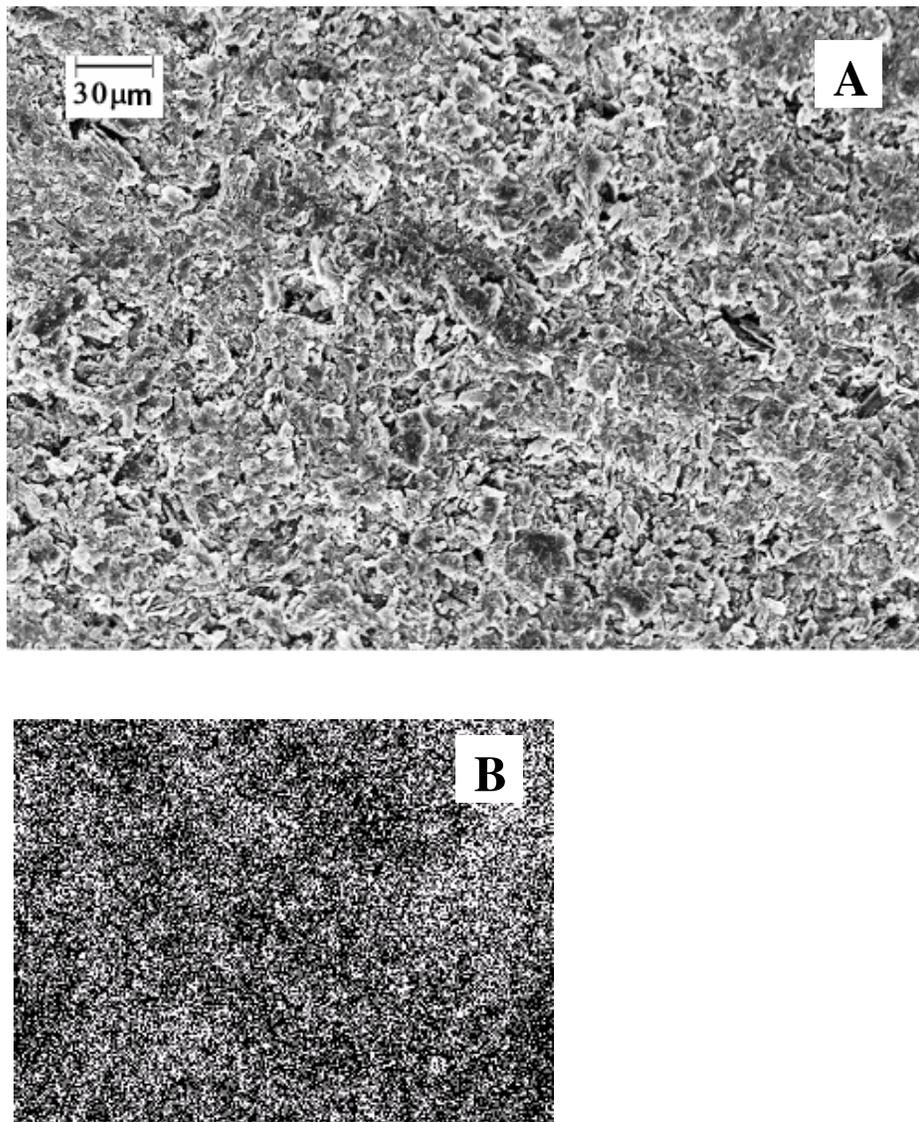


Figura 38: A) Micrografia do EM Ni e B) Mapeamento do níquel.

A MEV do EM Ni/Pd apresentou uma morfologia regular do depósito. A análise por mapeamento dos elementos em algumas regiões da amostra apresentou diferentes concentrações de Ni (0,17%) e Pd (2,59 %). O mapeamento mostrou a presença de paládio sobre a região de maior concentração de partículas de Ni, isto é um forte indicativo, de que ocorreu catálise por parte do níquel com seu conseqüente recobrimento pelo paládio após *electroless* (Figuras 39 A, B e C).

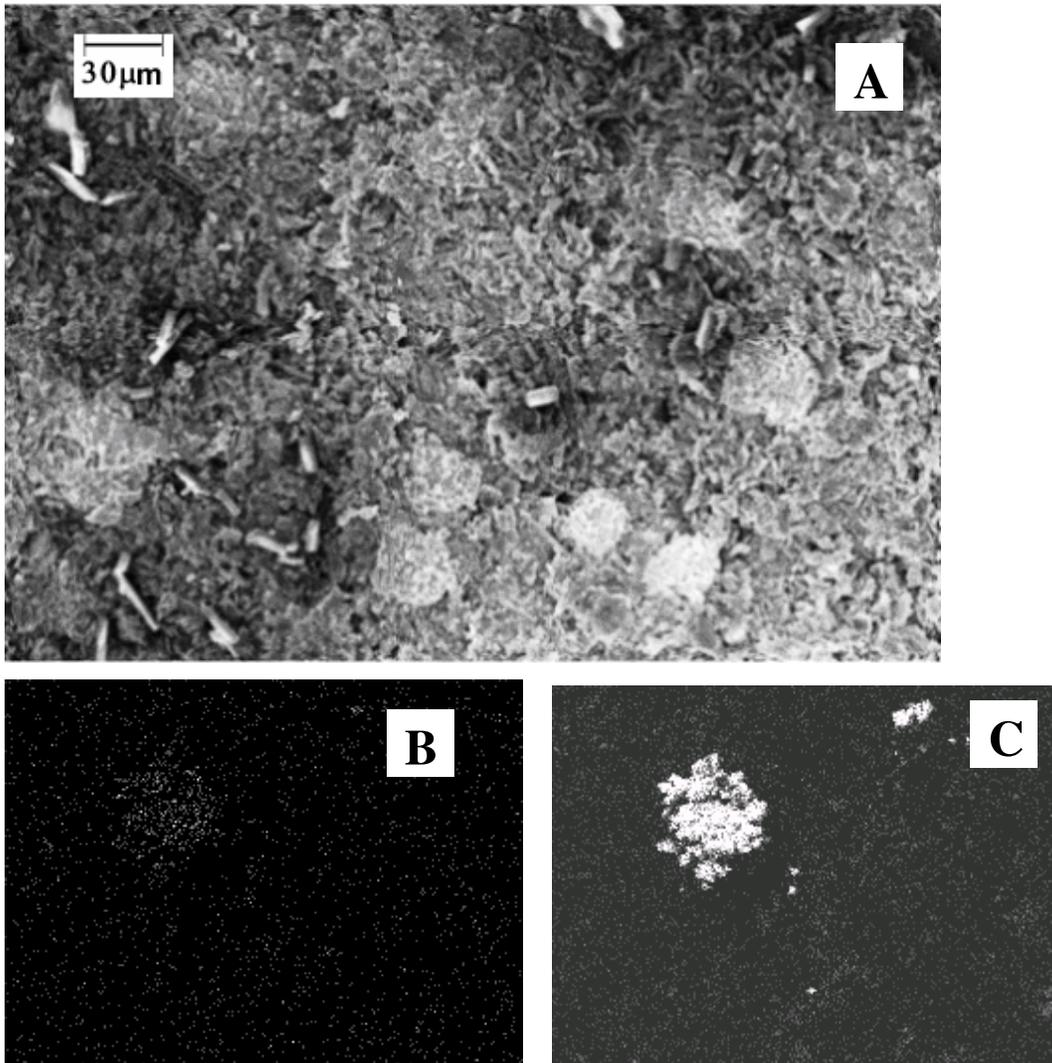
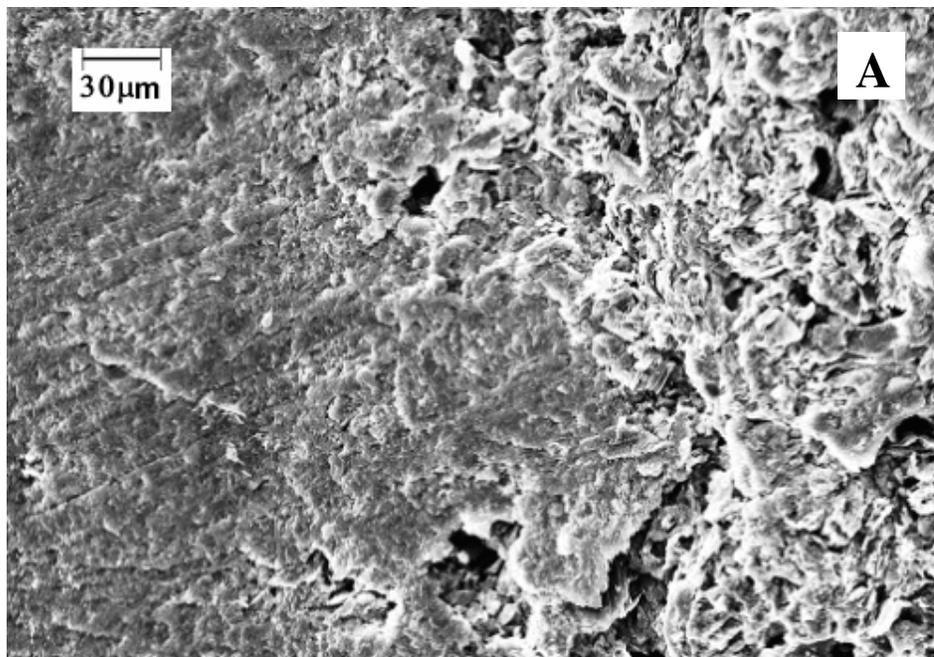


Figura 39: a) Micrografia do EM Ni/Pd, b) mapeamento do níquel e c) mapeamento do paládio.

A caracterização do EM Ni/Pt mostra uma morfologia irregular da superfície, onde se observa regiões lisa e rugosa. O mapeamento dos elementos, níquel e platina, acusa a presença destes metais distribuídos com boa homogeneidade na superfície do filme (figuras 40 a, b e c), porém não é possível afirmar se houve deposição por *electroless* das partículas de níquel pela platina ou outra forma de deposição da platina (1,23 % de níquel mais 0,40% de platina).

a) Micrografia do EM Ni/Pt.



b) mapeamento do Ni



c) mapeamento da Pt

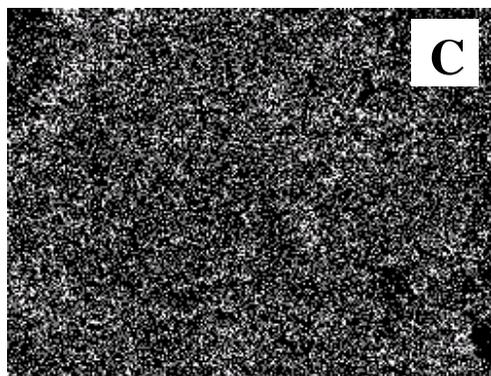


Figura 40: a) Micrografia do EM Ni/Pt, b) mapeamento do níquel e c) mapeamento da platina.

As diferenças entre as quantidades relativas de níquel e paládio; e níquel e platina, reforçam a evidência de que houve recobrimento por *electroless* do níquel pelo paládio, mas não pela platina. A possibilidade é o fato de nem todo níquel ter sido recoberto pelo paládio ou pela platina deixando o níquel exposto o que leva ao aumento da porcentagem de níquel com relação a platina. Com relação ao paládio como ele recobriu a maior parte do níquel ele apresenta uma maior proporção.

Temos algumas evidências de que o filme pode catalisar a redução química dos íons metálicos ligados ao grupo sulfonato pelo conhecido agente redutor hipofosfito de sódio, presente na solução *electroless*. A presença de platina no filme pode ser explicada por esta

reação catalisada e não pelo processo *electroless*. Tal catálise está no presente sendo investigada por nosso grupo de pesquisa e será objeto futuro de uma publicação.

Comparando-se o estudo de raios X e MEV-EDX conclui-se que as análises de raios X não mostraram as partículas de Ni/Pd e Ni/Pt nos EMs, mas as análises de MEV comprovaram a presença destas partículas. Isto se deve ao fato da forma que as partículas se apresentam no EM ser amorfa por isso não aparecem no raios X. No EM Pd é possível encontrar as partículas de Pd (cúbico), mas não foi possível calcular o valor de seu diâmetro pela falta de um terceiro valor coincidente com o Pd cúbico.

Outra caracterização dos EMs foi feito através das medidas de potencial de circuito aberto na precipitação de Pd e Pt iniciado com o EM Ni/Pd e em seguida foi feito com o EM Ni/Pt observando-se o mesmo comportamento tanto para a Pt como para o Pd.

Devido à várias possibilidades mecanísticas para a deposição metálica, observou-se que o processo *electroless* poderia não estar ocorrendo e sim a deposição galvânica (ou uma mistura dos 2 processos) de Pt ou Pd onde o EM Ni estaria sendo usado como sacrifício. Neste caso, por diferença de potencial, os íons dos metais nobres presentes em solução agiriam como agentes oxidantes das partículas de Ni, formando íons Ni^{2+} , que ficariam em solução e partículas de Pd ou Pt que ficariam na malha polimérica do filme. Este último processo levaria aos EMs Pd e Pt.

Para melhor compreender este processo de preparação dos EMs, foram feitos vários experimentos de potencial de circuito aberto para saber qual era o potencial que estava sendo gerado entre o EM e os íons presentes na solução usada para fazer o recobrimento nas condições do processo *electroless* e em outras condições semelhantes (ver tabela 3 a seguir).

Tanto o processo deposição metálica *electroless* quanto a deposição galvânica devem ocorrer com potencial negativo, já que o EM age como cátodo, fornecendo elétrons das partículas de Ni (no caso da deposição galvânica) ou fornecendo elétrons através dos $H\bullet$ adsorvidos (no caso da *electroless*). Assim foi feito um branco para cada experimento, que foi padronizado como sendo o zero. Os processos de deposição, então, devem apresentar potenciais negativos, pois ocorrem no cátodo.

Também foram utilizados agentes complexantes indicadores de íons Ni^{2+} (DMG-coloração vermelha e tampão de NH_4Cl), pois se tivesse ocorrido *electroless* não haveria íons Ni^{2+} em solução, somente se ocorresse deposição galvânica.

A tabela 3 a seguir mostra o experimento A que é o branco, ou seja, é usado como referência de potencial para os demais porque não contém os íons metálicos a serem analisados. Em D e E utiliza-se o EM Ni. E é o experimento utilizado para recobrir o EMs por

electroless, pois apresenta todos os componentes citados na literatura e uma superfície metálica (EM Ni). **D** é idêntico ao **E**, porém não é adicionado o agente redutor (NaH_2PO_2). Neste caso, poderia ocorrer um depósito galvânico dos metais nobres e a presença de íons Ni^{2+} em solução, detectados pelo agente complexante característico.

Em **F** e **G** é utilizado um fio de Ni. Em **F** o objetivo é comparar o fio do metal com o EM Ni nos experimentos **D** e **E**.

Os resultados dos experimentos realizados estão na tabela 3, acompanhada dos respectivos gráficos que apresentam as curvas obtidas de potencial em função do tempo.

Tabela 3: Deposição de Pd^0 ou Pt^0 utilizando-se PdCl_2 e PtCl_4 , respectivamente, em meio ácido (HCl , $\text{pH} = 2$), sobre EM Ni e fio de Ni.

Curvas	Eletrodos e reagentes utilizados							
	EM	EM Ni	Fio Ni	PdCl_2 ou PtCl_4	NaH_2PO_2	EDTA	tartarato	DMG/ tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/$ NH_4OH
A*	X				X	X	X	
D		X		X		X	X	X****
E**		X		X	X	X	X	
F***			X	X	X	X	X	
G			X	X				X
H		X		X				X

* = Branco

** = Solução *electroless*

*** = Houve revestimento metálico de cor escura

****= Somente com o Pd

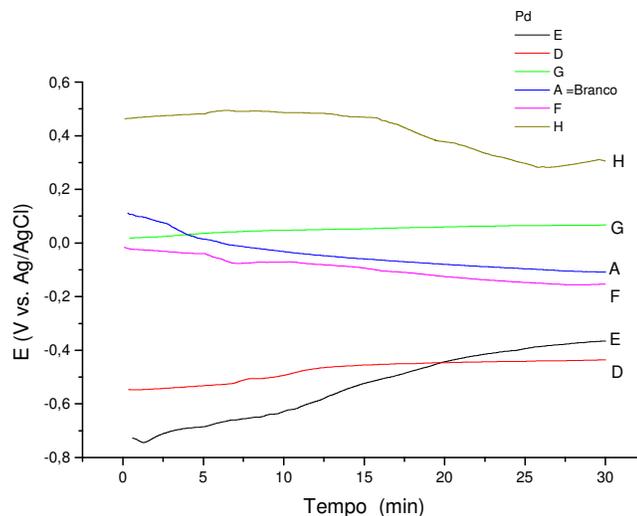


Figura 41: Curvas de potencial de circuito aberto da deposição de Pd sobre EM Ni e fio de Ni, usando diferentes condições reacionais, incluindo o branco.

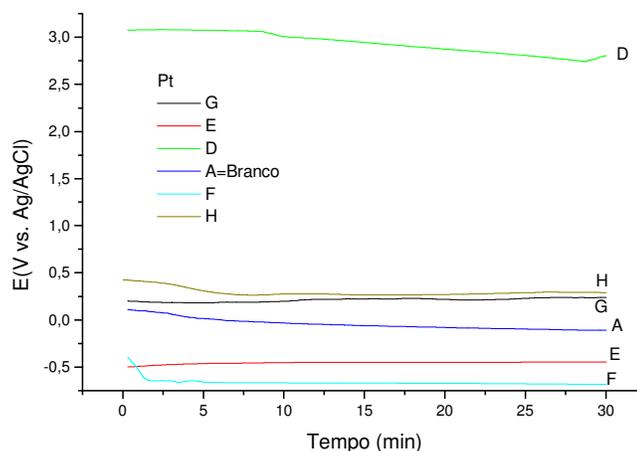


Figura 42: Curvas de potencial de circuito aberto da deposição de Pt sobre EM Ni e fio de Ni, usando diferentes condições reacionais, incluindo o branco.

Pelo experimento **A** observou-se que os potenciais tanto para deposição metálica *electroless* como para deposição galvânica (DG) são negativos em relação ao eletrodo sem metal tomado como padrão, o que está de acordo com o fato deste ser um cátodo, que fornece elétrons das partículas metálicas para os íons metálicos (no caso da DG) ou para adsorver os H^+ (no caso da *electroless*). Nas condições de preparação destes eletrodos com partículas de Pd e Pt (experimento **E**) indica que pode ocorrer *electroless*. O experimento **D** (não há

NaH₂PO₂ em solução) indica que pode estar ocorrendo também a DG devido a coloração vermelha que aparece para o Pd²⁺ no final do experimento quando se adiciona DMG/NH₄Cl, indicando a presença destes íons. Esta coloração não foi observada para a Pt. O experimento **F** mostra que houve *electroless* no fio de Ni e a solução não adquire coloração vermelha depois que se adicionou DMG para o Pd e Pt, reforçando que no experimento **E** deve ser o processo mais provável. No experimento **H** a solução adquire coloração vermelha depois que se adicionou DMG comprovando a ocorrência da DG.

Portanto a partir dos resultados acima se conclui que com o Pd ocorre ambos os processos, *electroless* e DG e com a Pt é possível ocorrer *electroless*. Apesar do experimento **D** não confirmar a DG, pode-se estimar que ela também ocorra a partir dos valores da literatura de diferença de potencial mostrados na tabela 4 a seguir:

Tabela 4: Potenciais de redução padrão (solução 1M)⁸¹

Espécies	E (V)
Ni ²⁺ /Ni	- 0,25
Pt ²⁺ /Pt	+ 1,18
(PtCl ₆) ²⁻ /(PtCl ₄) ²⁻	+ 0,68
(PtCl ₄) ²⁻ /Pt	+ 0,755
Pd ²⁺ /Pd	+ 0,951
(PdCl ₄) ²⁻ /Pd	+ 0,591
(PdCl ₆) ²⁻ /(PdCl ₄) ²⁻	+ 1,288

Observando-se os potenciais da tabela 4 e sabendo-se que quanto mais positivo o potencial, maior a força oxidante (tende a se reduzir), pode-se concluir que ocorre a DG com a Pt já que a diferença entre os potenciais do Ni e da Pt é grande levando, portanto a oxidação da Pt e redução do Ni. No caso do Pd esta diferença também é grande e pode ocorrer a oxidação do Pd e redução do Ni.

A partir dos resultados obtidos nos experimentos de potencial de circuito aberto e MEV-EDX comprova-se que o paládio pode se depositar tanto por DG como por *electroless*. O tempo de imersão do Ni na solução *electroless* contendo Pd²⁺ (5 horas), seria suficiente para consumir todo o Ni através do processo DG. MEV-EDX, no entanto, mostra que existe ainda uma pequena quantidade de Ni, o que sugere que houve uma predominância de *electroless*. Sabendo-se que a Pt não interage com os hidretos do hipofosfito^{82, 83}, não deve

⁸¹ Atkins, P., Jones, L., *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 2001, Apêndice 2, A 17, ed. Bookman.

⁸² Flis J., Duquette D., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, 34.

⁸³ Flis J., Duquette D., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, 254.

ocorrer *electroless* com este metal; a sua presença nos MEV-EDX se deve, portanto, ao processo DG.

Esta contradição entre o experimento E (não ocorre DG), a impossibilidade de ocorrência de *electroless* e os experimentos de MEV-EDX mostrarem Pt no filme, sugere um fenômeno que atualmente estamos estudando e que consiste na catálise do filme para a redução dos íons metálicos pelo hidreto do hipofosfito.

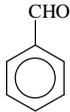
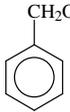
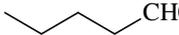
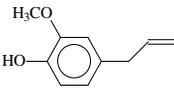
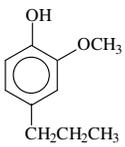
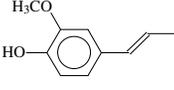
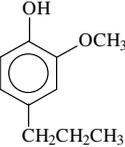
Após preparados e caracterizados os EMs Pd, Ni/Pd e Ni/Pt foram escolhidos vários substratos orgânicos insaturados para serem submetidos à hidrogenação eletrocatalítica. Estes substratos foram selecionados por apresentarem diferentes tipos de insaturações e funções orgânicas como aldeídos e cetonas alifáticos (saturados e insaturados) e aromáticos, olefinas e acetilenos aromáticos e alifáticos e também moléculas polifuncionais com um elevado grau de substituições apresentando restrições estéricas, fator importante para reações em várias fases. A tabela 5 mostra se ocorreu reação apresentando os produtos e os rendimentos obtidos com estes EMs e fez-se uma comparação com os já estudados em nossos laboratórios EM Ni, EM Pt e EM Ni/Ni.

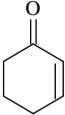
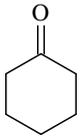
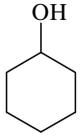
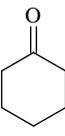
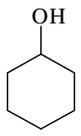
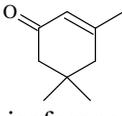
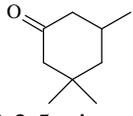
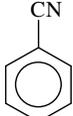
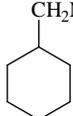
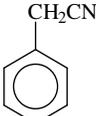
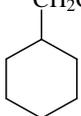
Utilizou-se exatamente a mesma metodologia no processo eletroquímico para cada substrato e para os EMs. Procurou-se também usar a mesma metodologia no isolamento e purificação dos produtos obtidos. Os produtos das reações foram identificados e quantificados por cromatografia a gás comparados com amostras originais ou analisados por técnicas convencionais como ^1H RMN ou IV. Em todos os casos o potencial constante aplicado foi de -0,7 V, valor ao pé da onda da geração de hidrogênio, suficiente para obterem-se os átomos de hidrogênio adsorvidos pelos metais nobres¹⁸ sem que haja evolução de gás, o que poderia dificultar a aproximação dos substratos por convecção na solução para serem igualmente adsorvidos.

Anteriormente às HEC, foram sintetizados alguns substratos orgânicos. O primeiro a ser sintetizado foi o fenilacetileno, que levou a bom rendimento em sua preparação e obtenção da estrutura esperada de ^1H RMN e IV. Em seguida sintetizou-se a fenilacetoneitrila obtendo-se a estrutura esperada de ^1H RMN e IV.

Depois de preparados e caracterizados todos os EMs Pd, Ni/Pd e Ni/Pt e os substratos orgânicos insaturados fez-se as HEC e os resultados obtidos estão na tabela 5 a seguir.

Tabela 5: Comparação dos rendimentos das HEC dos substratos orgânicos estudados utilizando o EM Ni¹³, Pt⁵⁸, Pd, Ni/Ni¹³, Ni/Pd e Ni/Pt aplicando-se -0,7 V vs. Ag/AgCl.

Reagentes	Produtos	EM Ni	EM Pt	EM Pd	EM Ni/Ni	EM Ni/Pd	EM Ni/Pt
 benzaldeído	 álcool benzílico	93,1%	94,9%	95,0%	88,7%	96,0%	90,6%
 <i>n</i> - valeraldeído	 <i>n</i> -pentanol	não reage	65,3%	não reage	não reage	não reage	não reage
 eugenol	 2-metoxi-4- <i>n</i> - propil-fenol	-	85**	26,0%	-	50,0%	não reage
 isoeugenol	 2-metoxi-4- <i>n</i> - propil-fenol	-	não reage	20,0%	-	33,0%	não reage
 fenilacetileno	 etilbenzeno	75,5%	92,5%	72,4%	não reage	71,6%	-
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 3-butin-1-ol	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ <i>n</i> -butanol	não reage	89,0%	59,1%	não reage	68,1%	30,1%

Reagentes	Produtos	EM	EM	EM	EM	EM	EM
		Ni	Pt	Pd	Ni/Ni	Ni/Pd	Ni/Pt
	 cicloexanona	49,6%	54,0%	47,5%	40,0%	48,0%	58,7%
2-cicloexen-1-ona	 cicloexanol	-	23,3%	45,2%	-	40,0%	15,6%
	 cicloexanol	22,7%	88,5%	44,2%	não reage	71,5%	47,0%
	 3,3,5-trimetil cicloexanona	não reage	25,3%	não reage	não reage	não reage	não reage
	 2-cicloexilmetil-amina	-	-	-	-	*34,8%	-
	 3-cicloexiletil-imina	-	-	-	-	*28,6%	-

Reagentes	Produtos	EM	EM	EM	EM	EM	EM
		Ni	Pt	Pd	Ni/Ni	Ni/Pd	Ni/Pt
CH ₃ (CH ₂) ₃ CN valeronitrila	-	-	-	-	-	reage	-
						não	
NCCH ₂ CN malononitrila	-	-	-	-	-	reage	-
						não	

- : não foi feito

*Rendimento cromatográfico. Embora tenha sido possível sua identificação, os dois produtos apresentam-se impuros.

**O filme utilizado neste EM é o perclorato do éter alílico do *p*-anilônio

Como pode ser observado, o EM Ni/Pd é o mais eficiente se comparado com os demais EMs, o que está de acordo com sua mais eficiente geração de hidrogênio (Figura 26). Esta eficiência se evidencia não apenas em relação ao maior número de substratos hidrogenados como também pelos maiores rendimentos obtidos. E comparando-se EM Ni, EM Pd e EM Pt observa-se maior eficiência do Pd e da Pt¹³ como descrito na introdução.

Os EMs Ni, Pd, Ni/Pd e Ni/Pt somente não reagiram com o *n*-valeraldeído e a isoforona, substratos volumosos: o primeiro por ter a cadeia carbônica hidrofóbica provavelmente enovelada num meio aquoso e o segundo devido à presença de três grupos metilas ligados ao anel.

Eugenol e isoeugenol, moléculas polifuncionais e volumosas, somente reagiram de forma significativa e seletiva com o EM Ni/Pd na qual apenas a dupla ligação foi hidrogenada. Aqui há de se considerar a extensa conjugação do anel aromático e de dupla ligação ou pares de elétrons que se adsorvem melhor na superfície do metal, funcionando assim apenas para o EM mais eficiente.

O fenilacetileno e o 3-butin-1-ol tiveram as suas triplas ligações totalmente hidrogenadas e o benzaldeído e a cicloexanona produziram respectivamente o álcool benzílico e o ciclohexanol.

A 2-cicloexen-1-ona formou dois produtos possíveis: a hidrogenação seletiva da dupla ligação levando a cicloexanona e a hidrogenação total a cicloexanol. Com os EMs Ni e Ni/Ni formou-se somente cicloexanona e com os demais EMs formaram-se os dois produtos.

Resultados muito interessantes foram os obtidos com as cetonas e nitrilas aromáticas estudadas: a acetofenona, benzofenona, benzonitrila e fenilacetoneitrila foram peridrogenadas pelo EM Ni/Pd, enquanto que os outros EMs somente a carbonila e a tripla ligação foram hidrogenadas. Esta seletividade variando o eletrodo utilizado é importante principalmente pela

hidrogenação dos anéis aromáticos que, nestas condições experimentais de eletrocatalise, nunca foram descritos na literatura. É oportuno lembrar que a hidrogenação convencional de anéis aromáticos por gás hidrogênio mais um catalisador exige altas pressões e temperaturas. O resultado da HEC do benzaldeído e do fenilacetileno, onde os anéis aromáticos não foram hidrogenados, pode ser explicado pela alta reatividade dos grupamentos funcionais cujos produtos dessorvem tão logo tenham sido formados, enquanto que no caso das cetonas aromáticas, menos reativas, a molécula fica mais firmemente adsorvida permitindo a hidrogenação dos anéis.

A 2-cicloexen-1-ona foi hidrogenada a uma mistura de produtos: cicloexanol e cicloexanona. Tal resultado já havia sido obtido na HEC utilizando o EM Pt⁵⁸ por isso não foi feita sua purificação já que suas proporções foram confirmadas pela CG.

A explicação para o comportamento singular do EM Ni/Pd pode estar relacionada com o fato do Pd adsorver H₂ e insaturações como os outros metais, e, além disto, absorver hidrogênio¹⁹, o que não se observa nos outros metais, Ni e Pt.

A carbonila das cetonas estudadas assemelham-se estruturalmente às nitrilas; este fato pode distinguir o comportamento destas funções quando as compara com aldeídos e acetilenos. As cetonas levaram a rendimentos satisfatórios com separação dos produtos obtidos. Nas nitrilas, o rendimento obtido ainda é baixo e impurezas se formaram dificultando a purificação.

Os espectros de ¹H RMN e IV mostram as estruturas obtidas nas HEC como mostrado na tabela 5.

VI- Espectros

A figura 43 a seguir mostra os espectros de ^1H R.M.N da síntese do monômero éter alílico do *p*-(2-etilamônio) benzeno necessário para a preparação do EM Pd.

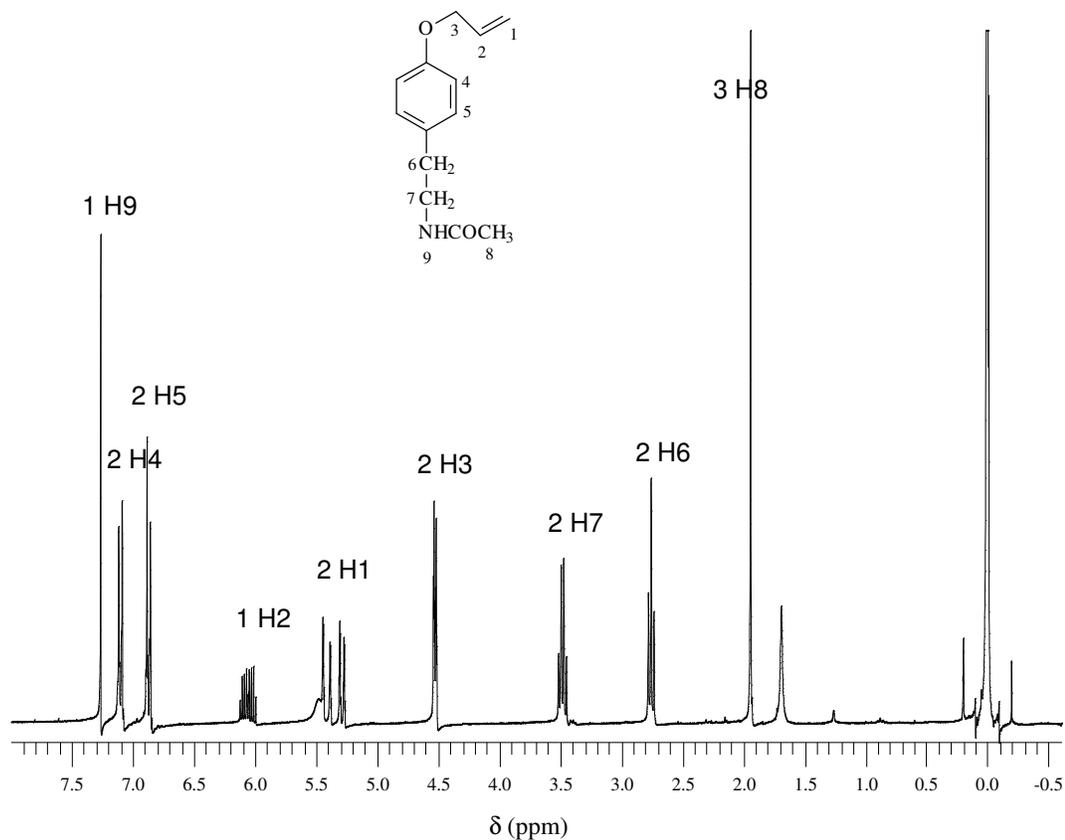


Figura 43: Espectro de ^1H R.M.N. do éter alílico do *p*-(2-etilamônio) benzeno

^1H R.M.N. (CDCl_3), δ (ppm): 1,99 (s, 3H); 2,80 (t, 2H); 3,50 (td, 2H), 4,50 (d, 2H); 5,30 (d, 1H); 5,40 (d, 1H); 6,10 (m, 1H), 6,90 (d, 2H); 7,10 (d, 2H); 7,30 (s, 1H)

As figuras 44 e 45 a seguir mostram os espectros de ^1H R.M.N das sínteses do 4-hidroxibenzenossulfonato de sódio e éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio, respectivamente, necessário para a preparação dos EMs Ni/Pd e Ni/Pt.

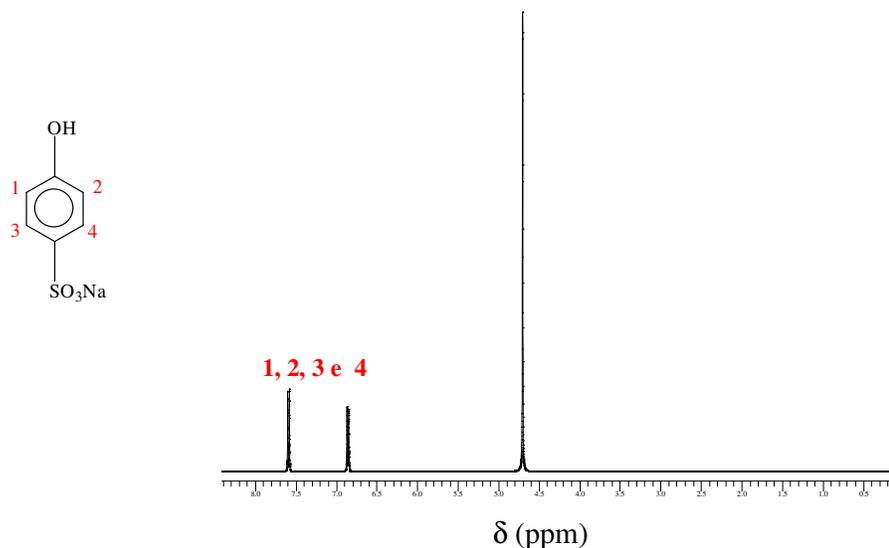


Figura 44: Espectro de ^1H RMN do 4-hidroxibenzenossulfonato de sódio

^1H RMN (D_2O) $\delta(\text{ppm})$: 4,7(s, 6H)*, 6,8(d, 1H), 7,6(d, 1H)

*O sinal (s, 6H) são correspondentes a 3 moléculas de H_2O

- Faixa de fusão: acima de 290°C

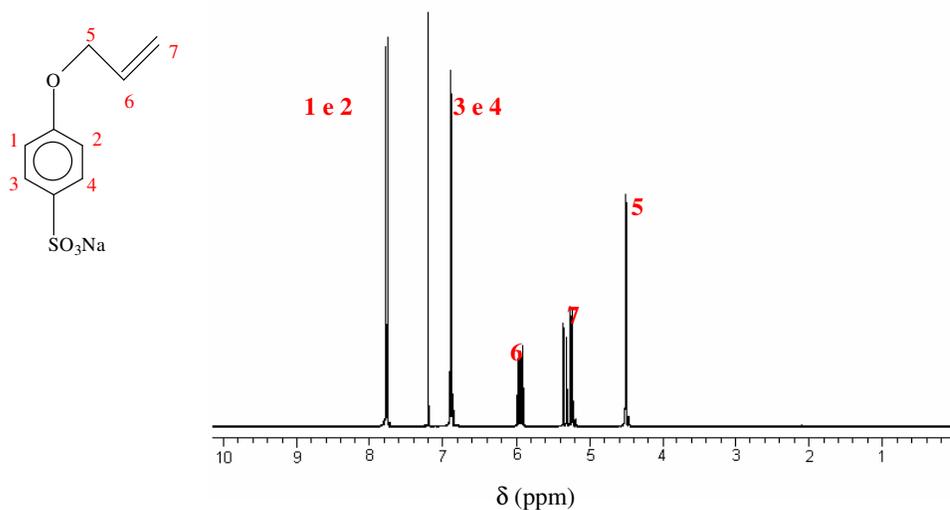


Figura 45: Espectro de ^1H RMN do éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio

^1H RMN (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 4,5 (d, 2H), 5,2 (d, 1H) e 5,3 (d, 1H), 5,9 (m, 1H), 6,9 (d, 2H), 7,8 (d, 2H)

- Faixa de fusão: acima de 290°C

As figuras a seguir são da síntese dos substratos orgânicos (fenilacetileno, fenilacetonitrila e valerionitrila) utilizados nas HECs.

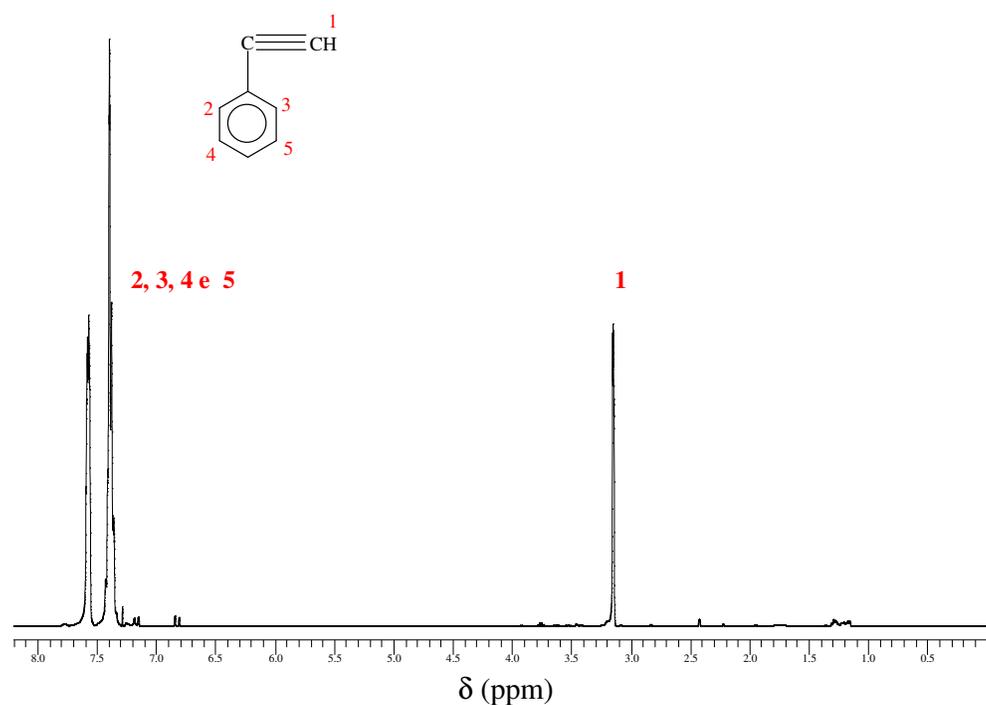


Figura 46: Espectro de ¹H RMN do fenilacetileno

¹H RMN (CDCl₃), δ (ppm): 3,10 (s, 1H) e 7,40 (m, 5H)

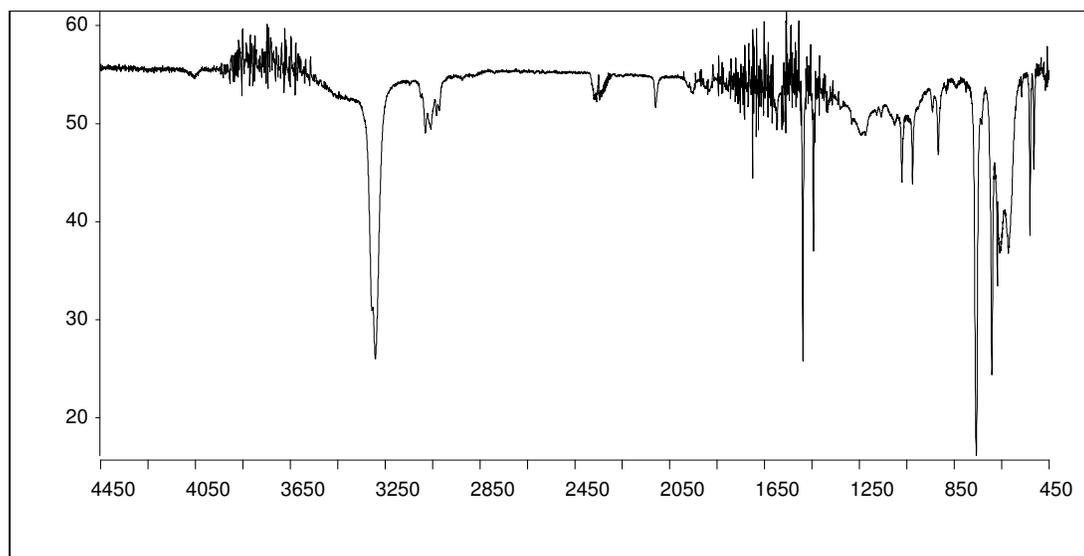


Figura 47: IV do fenilacetileno (cm⁻¹): 3297 (≡CH,v) e 2112 (C≡C,v)

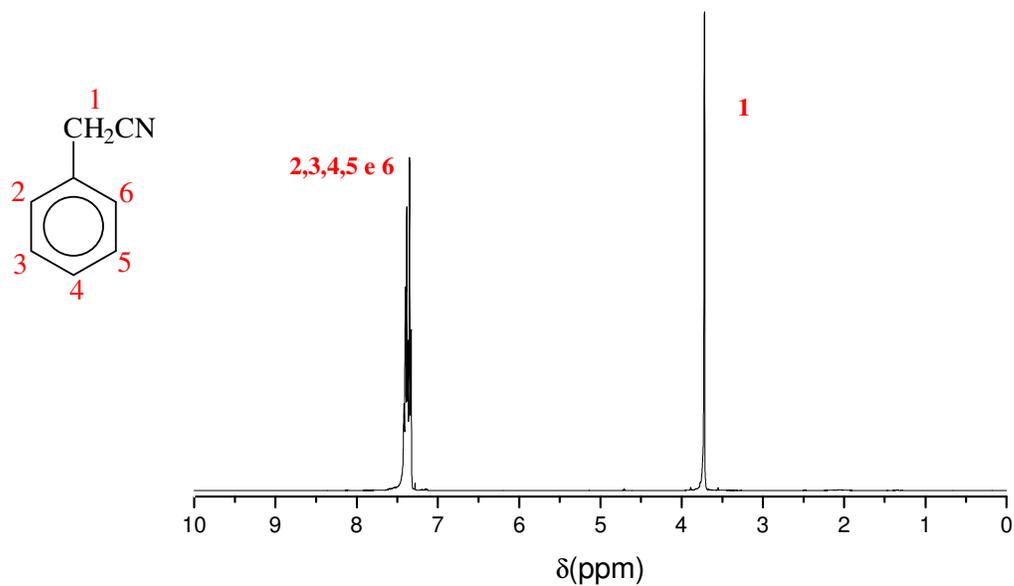


Figura 48: Espectro de ^1H RMN da preparação da fenilacetnitrila

^1H RMN δ (ppm): (CDCl_3): 3,7(s,2H), 7,45 (m, 5H).

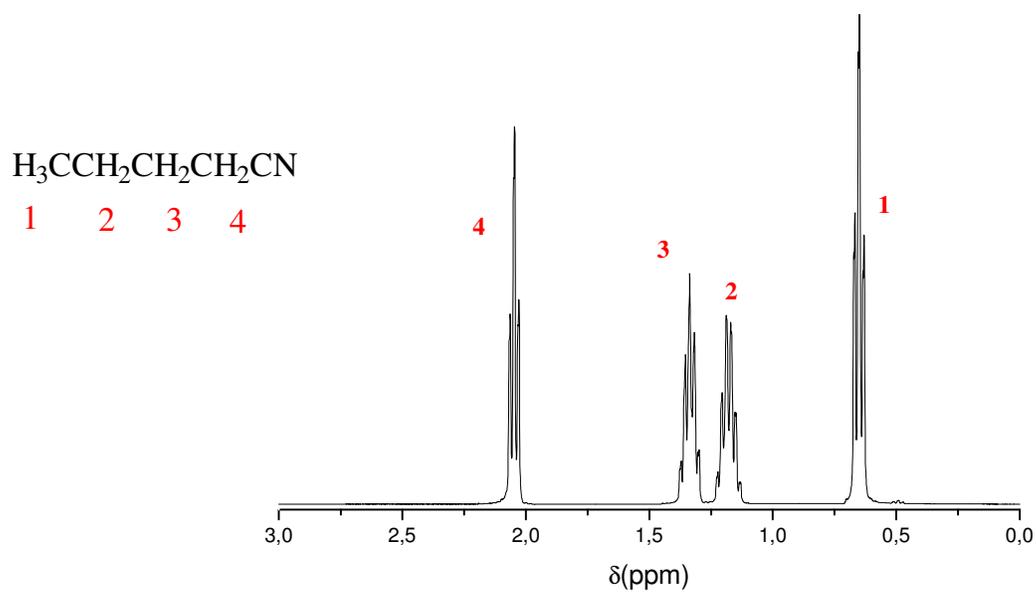


Figura 49: Espectro ^1H R.M.N da preparação da valerionitrila

^1H RMN δ (ppm): (CDCl_3): 0,7 (t,3H), 1,4 (m, 2H), 1,6 (m, 2H) e 2,3 (t, 2H).

As figuras a seguir são dos produtos obtidos nas HECs.

Os resultados obtidos no espectro de ^1H RMN e IV foram confirmados por CG dando um resultado de 97% álcool benzílico.

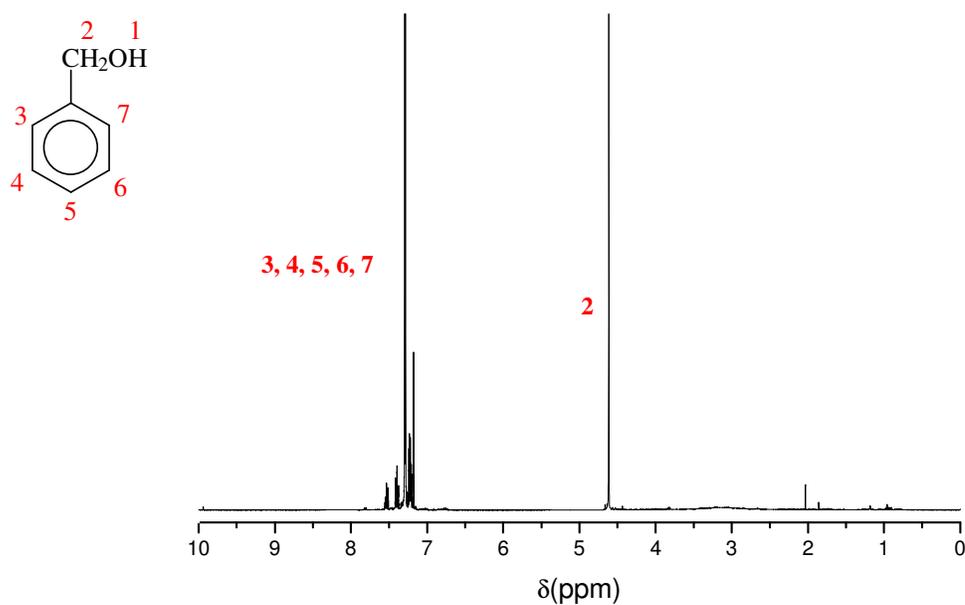


Figura 50: Espectro de ^1H RMN do álcool benzílico

$\delta(\text{ppm})$: 4,6 (s, CH_2), 7,2 (m, CH)

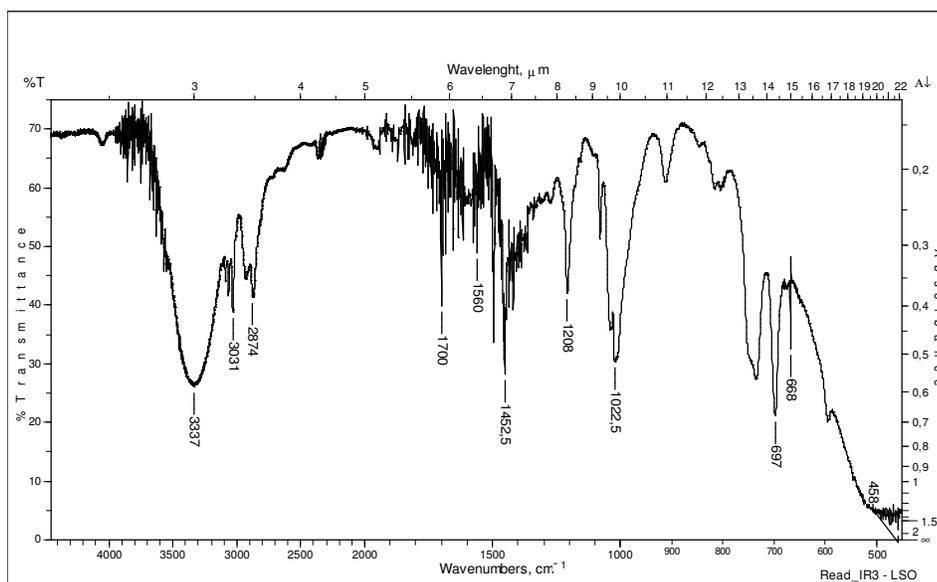


Figura 51: IV do álcool benzílico (cm^{-1}): 3337 (O-H); 3031(C-H aromático), 2874(C-H metileno); 1022,5 (C-O álcool primário); 697(C-C anel).

Os resultados obtidos no espectro de ^1H RMN e IV foram confirmados por CG dando 26% de 2-metoxi-4-*n*-propil-fenol.

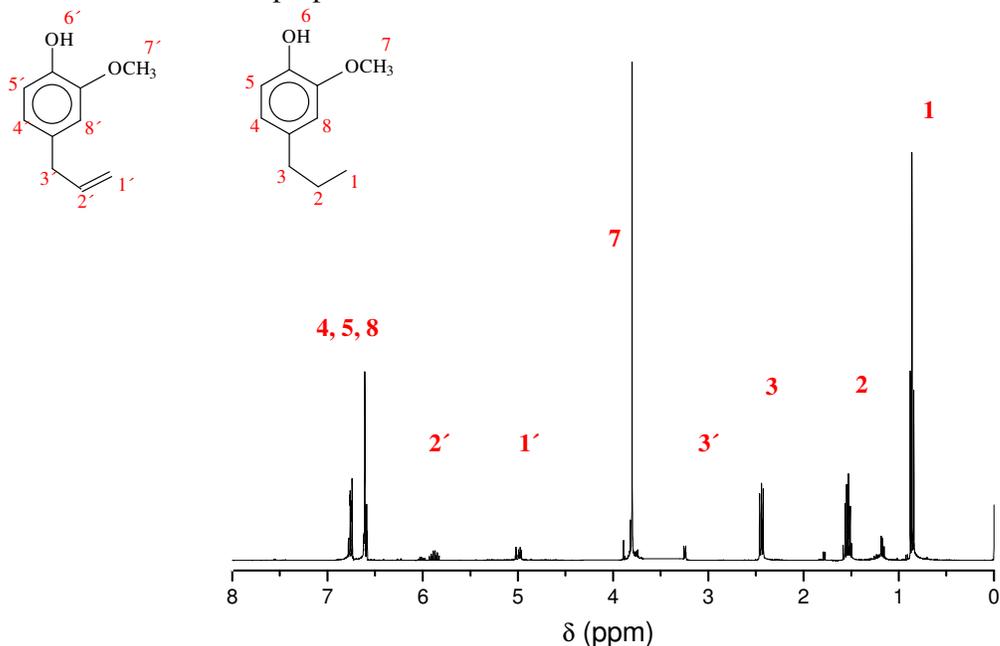


Figura 52: Espectro de ^1H RMN do 2-metoxi-4-*n*-propil-fenol

δ (ppm): 0,8 (t, CH_3), 1,6 (m, CH_2), 2,4 (t, CH_2), 3,3 (d, CH_2), 3,8 (s, CH_3), 5,0 (d, CH), 5,8 (m, CH), 6,6 e 6,8 (m, CH).

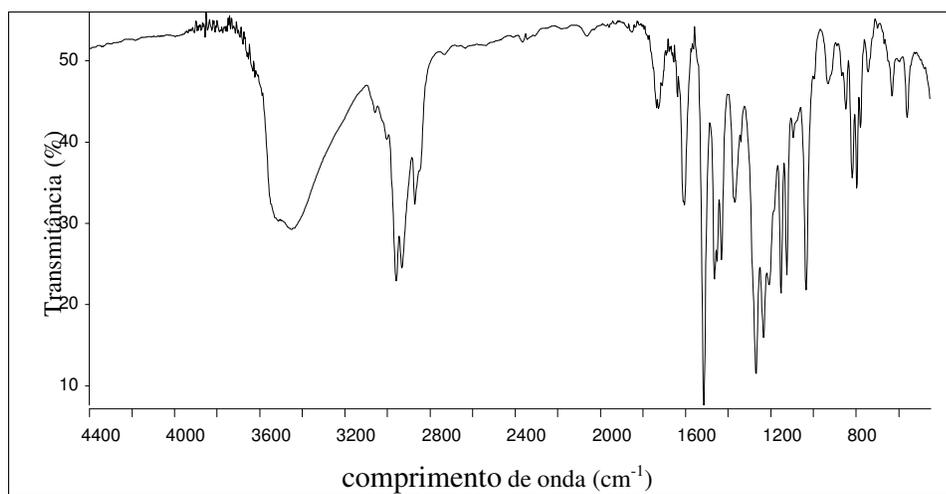


Figura 53: IV do 2-metoxi-4-*n*-propil-fenol (cm^{-1}): 2962 e 2872 (CH_3 alif.,v); 2092 (CH_2 alif.,v)

Os resultados obtidos no espectro de ^1H RMN foram confirmados por CG dando 72% de etilbenzeno.

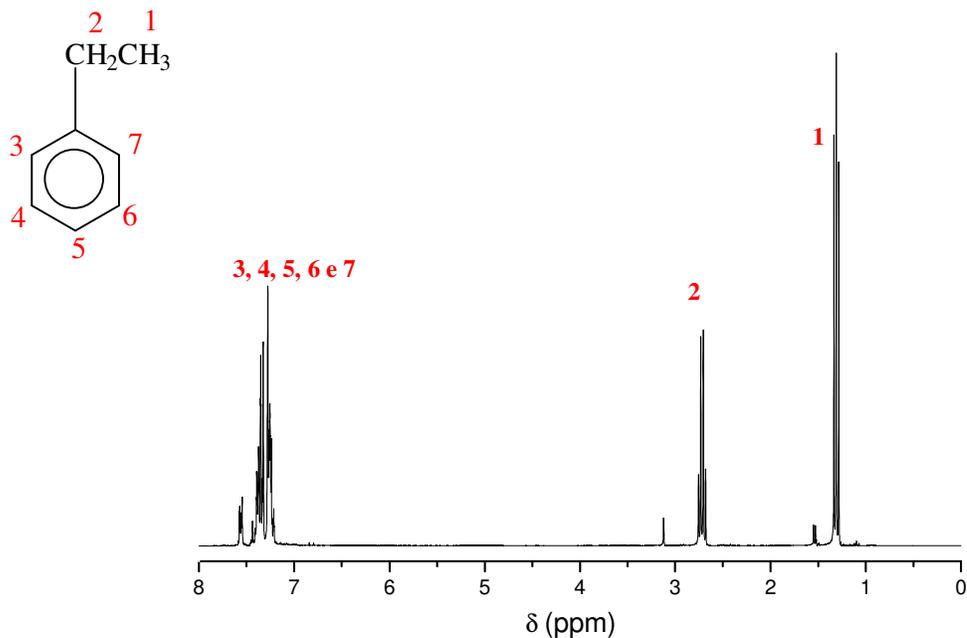


Figura 54: Espectro de ^1H RMN do etilbenzeno

$\delta(\text{ppm})$: 1,30 (t, CH_3), 2,75 (m, CH_2), 7,25 e 7,35 (m, CH anel aromático).

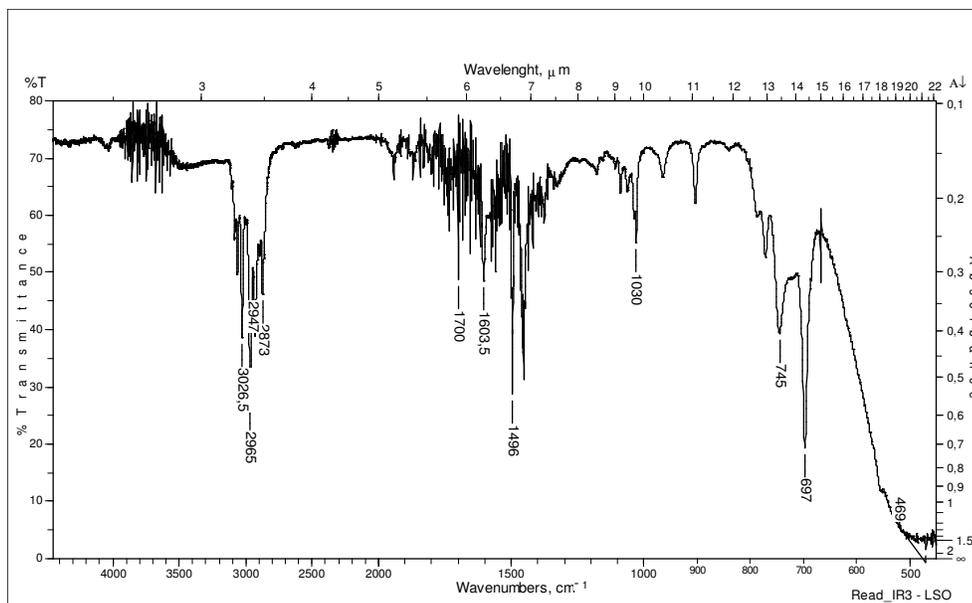


Figura 55: IV do etilbenzeno: (cm^{-1}): 3026,5 (C-H aromático); 2965 e 2947 (C-H metileno), 1603,5 e 1496 (C-C anel aromático), 1030 (C-H), 745 (C-H).

Os resultados obtidos no espectro de ^1H RMN foram confirmados por CG dando 83,76% de *n*-butanol.

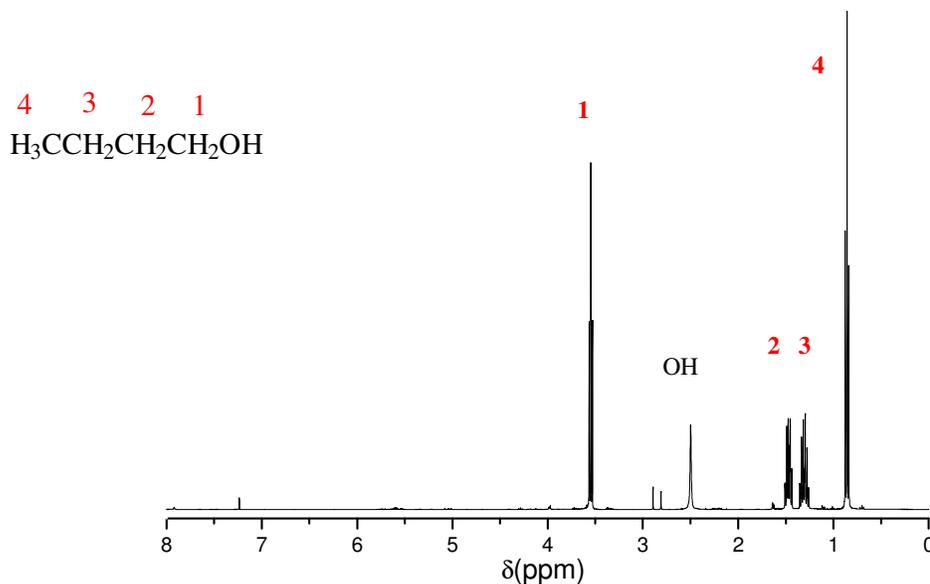


Figura 56: Espectro de ^1H RMN do *n*-butanol

$\delta(\text{ppm})$: 0,8 (t, CH_3), 1,3 (m, CH_2), 1,5 (m, CH_2) e 3,6 (t, CH_2).

Os resultados obtidos no espectro de ^1H RMN foram confirmados por CG dando 37,2 % cicloexanona e 62,0 % cicloexanol.

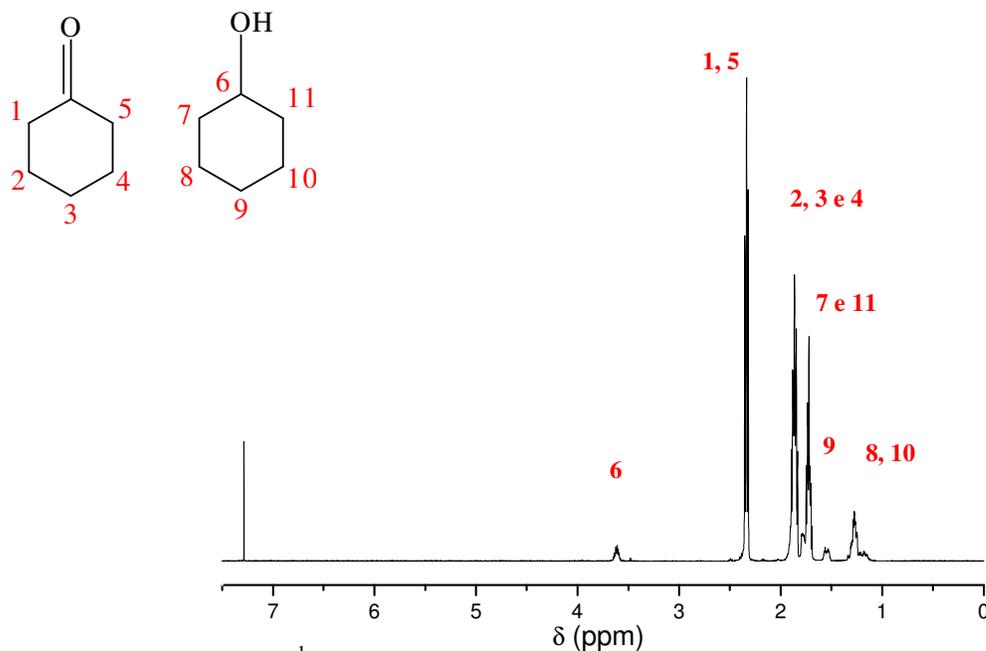


Figura 57: Espectro de ^1H RMN do cicloexanol

$\delta(\text{ppm})$: 1,3 (m, CH_2), 1,5 (m, CH_2), 1,7 (m, CH_2) e 3,6 (m, CH vizinho ao OH).

Espectro de ^1H RMN do cicloexanona:

$\delta(\text{ppm})$: 1,7 (m, CH_2), 1,9 (m, CH_2) e 2,4 (t, CH_2).

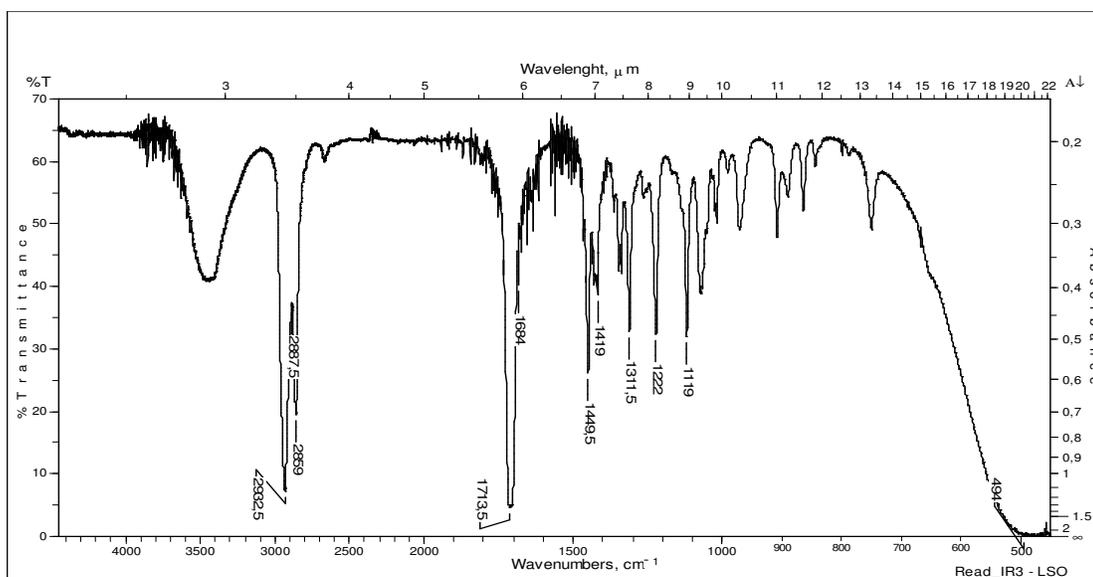


Figura 58: Espectro de IV do cicloexanol (cm^{-1}): 3441 (O-H), 2932,5 - 2887,5 - 2859 (C-H metileno), 1713,5 (C=O), 1119 (C-O álcool secundário).

O resultado obtido no espectro de ^1H RMN foi confirmado por CG dando 70,0 % cicloexanol.

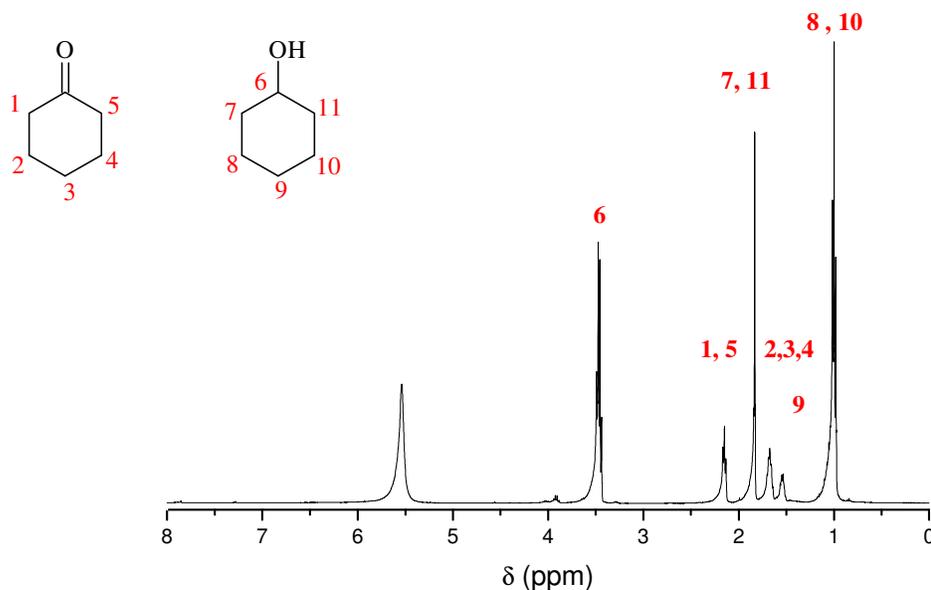


Figura 59: Espectro de ^1H RMN do cicloexanol

δ (ppm): 1,0 (m, CH_2), 1,5 (m, CH_2), 1,6 (m, CH_2), 1,8 (m, CH_2), 2,2 (t, CH_2), 3,4 (m, CH vizinho ao OH).

δ (ppm): 1,0 (m, CH_2), 1,5 (m, CH_2), 1,6 (m, CH_2), 1,8 (m, CH_2), 2,2 (t, CH_2), 3,4 (m, CH vizinho ao OH).

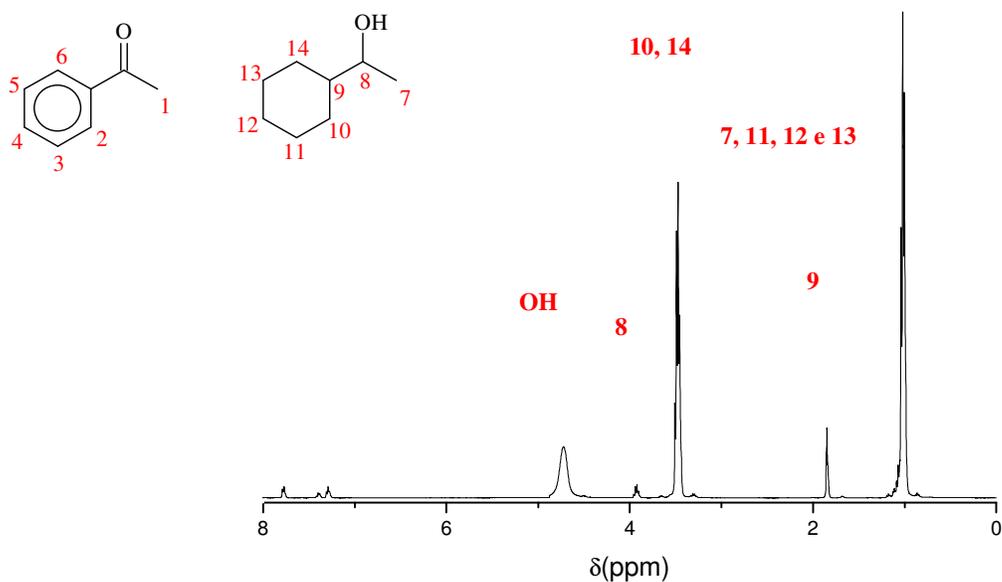


Figura 60: Espectro de ^1H RMN do cicloexilmetilcarbinol

$\delta(\text{ppm})$: 1,1 (m, 6H alifáticos do cicloexano- CH_2 + d, 3H do CH_3), 1,8 (m, CH do anel), 3,4 (m, CH_2), 3,9 (m, CH-OH) e 4,7 (-OH).

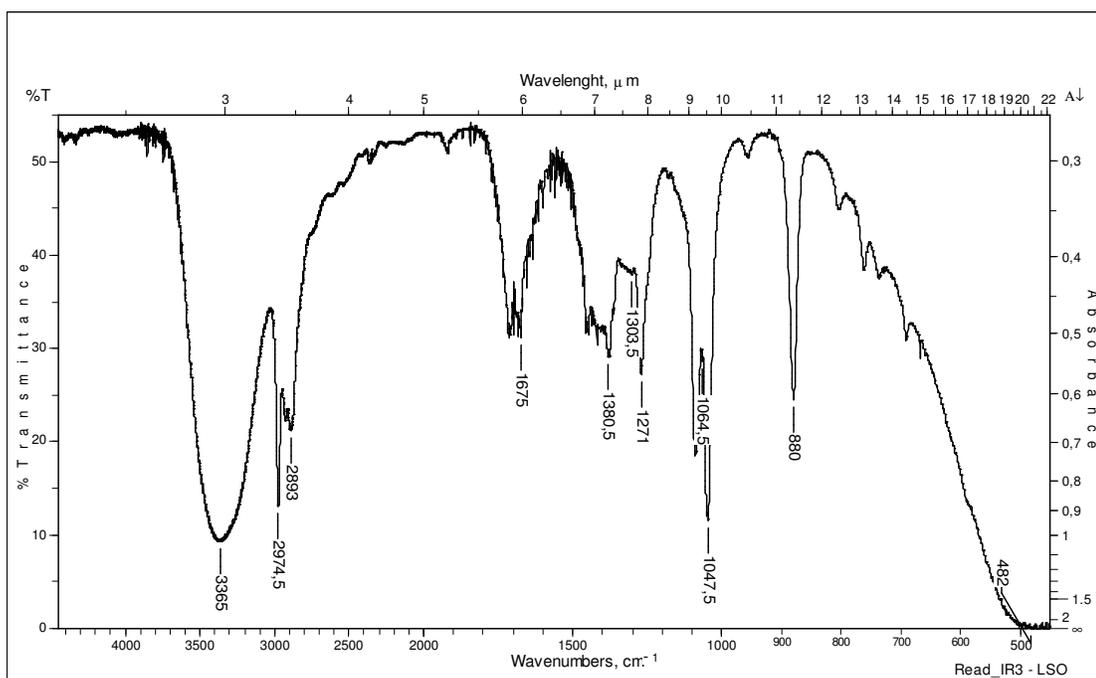


Figura 61: Espectro de IV do cicloexilmetilcarbinol (cm^{-1}): 3365cm^{-1} (OH) e $2974,5\text{ cm}^{-1}$ (CH alifáticos saturados)

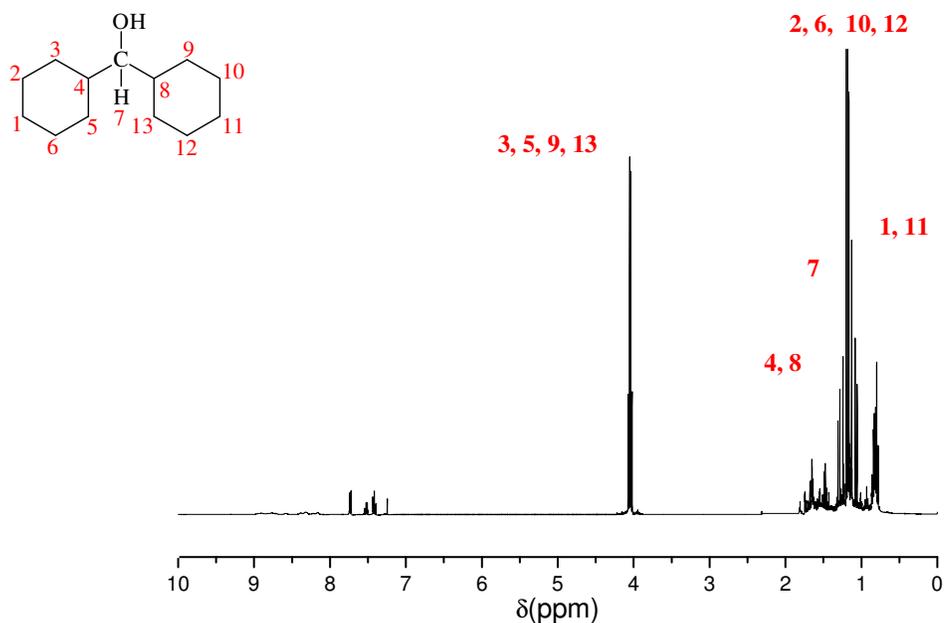


Figura 62: Espectro de ¹H RMN do dicitloexil carbinol

δ (ppm): 1,10 a 1,4 (m, 20H alifáticos de 2x cicloexano), 1,60 (2x m, CH anel) e 4,10 (q, HC-OH);

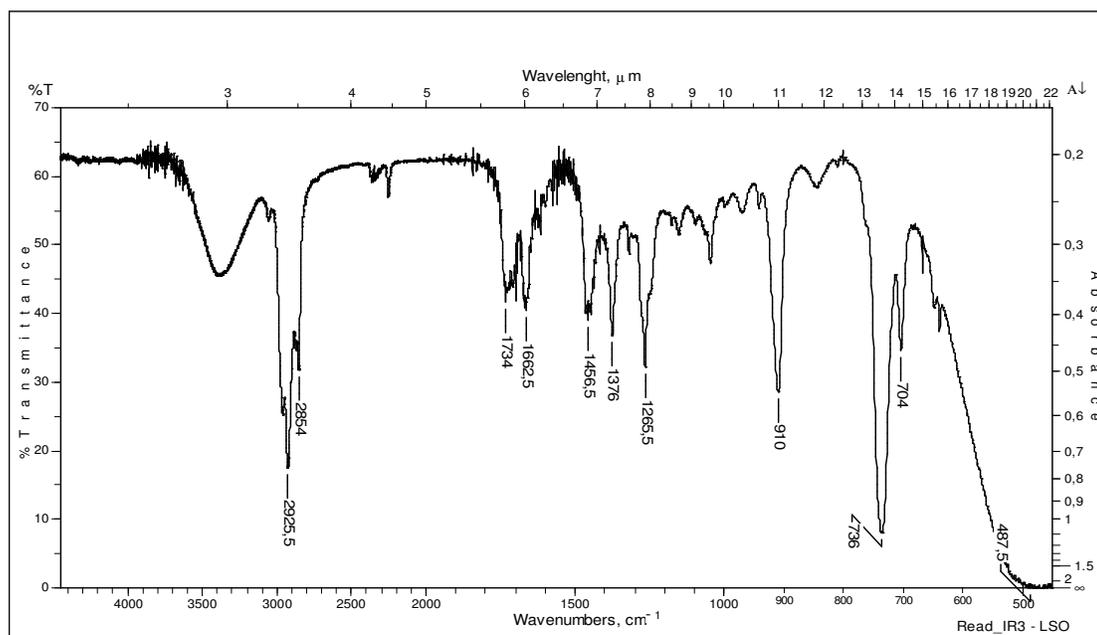


Figura 63: Espectro de IV do dicitloexil carbinol (cm⁻¹): 3373 cm⁻¹ (OH) e 2933cm⁻¹ (CH alifáticos saturados)

VII- Conclusões

O EM pelo filme éter alílico do *p*-(2-amônioetil) benzeno e co-monômero éter fenil e alílico contendo partículas de Pd dispersos é de fácil preparação e mostrou-se bastante estável.

Comparou-se o EM Pd com os EMs Ni e Pt já estudados em nossos laboratórios complementando o estudo da reatividade destes metais nobres nas HEC de substratos orgânicos. Entre estes EMs, o que se mostrou mais eficiente foi o EM Pt. As HECs destes 3 EMs apresentaram bons rendimentos para o benzaldeído e o fenilacetileno e variações nos rendimentos para cada um dos EMs com cada substrato. Desta forma tornou-se viável a preparação destes para sua utilização nas HECs.

Os EMs mistos pelo filme éter alílico do *p*-benzenossulfonato contendo Ni/Pd e Ni/Pt são simples de preparar e se mostraram eficientes nas HEC dos substratos orgânicos. Fez-se a comparação da reatividade destes EMs com o EM misto Ni/Ni já estudado em nossos laboratórios nas HECs dos substratos orgânicos.

Chegou-se a conclusão que ocorre deposição galvânica e *electroless* ao mesmo tempo com o Pd incorporado ao EM Ni e provavelmente catálise do filme com a Pt no EM Ni.

A caracterização dos EMs Pd, Ni/Pd e Ni/Pt utilizando as técnicas de potencial de circuito aberto, cálculo da massa de metal e densidade de corrente na geração de H₂ do EM Pd e análise de raios X e MEV-EDX mostraram que a incorporação das partículas foi eficiente e tal fato foi comprovado pelos rendimentos obtidos nas HECs.

A eficiência dos EMs foi verificada através da GH a partir de uma solução de ácido sulfúrico, do volume de hidrogênio gerado, medidas de potencial de circuito aberto e de reação de HEC de substratos orgânicos.

O EM Ni/Pd foi o que se mostrou mais eficiente entre os EMs estudados Ni, Pd e Pt e EMs mistos Ni/Ni e Ni/Pt nas HECs dos substratos orgânicos e também apresentou maior geração de hidrogênio em corrente catódica em solução ácida.

VIII - Bibliografia

- 1- Alcântara A. F. C., Barroso H. S., *Quim. Nova*, **2002**, 25, 2, 300.
- 2- Cha, J.S., Lee, J.C., Lee, H.S.; Lee, S.E., Kim, J.M.; Kwon, O.O., Min, S.J., *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 6903.
- 3- Carey, F.A., Sundberg, R.J., *Advanced Organic Chemistry*, 3^a ed. Part B, 255.
- 4- Schultz, A.G.,* Pettus, L. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 6855.
- 5- Chapuzet, J. M., Lasia, A., Lessard, J., *Electrocatalytic Hydrogenation of Organic Compounds in Electrocatalysis-Frontiers in Electrochemistry*; Lipkowski, J., Ross, P. N., Wiley 2nd ed., **1998**, 168.
- 6- Chapuzet, J. M., Lasia, A., Lessard, J., *Electrocatalytic Hydrogenation of Organic Compounds in Electrocatalysis-Frontiers in Electrochemistry*, Lipkowski, J., Ross, P. N., Wiley 2nd ed., **1998**, 159.
- 7- Chapuzet, J. M., Lasia, A., Lessard, J., *Electrocatalytic Hydrogenation of Organic Compounds in Electrocatalysis-Frontiers in Electrochemistry*, Lipkowski, J., Ross, P. N., Wiley 2nd ed., **1998**, 170.
- 8- McMurry J., *Química Orgânica*, Ed.TCL, Rio de Janeiro, 4^o ed., **1997**, cap.7 e 10.
- 9- Morrison, R., Boyd R., *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, 9^a ed., Lisboa, **1990**, 408.
- 10- Carey F. A., Sundberg R. J., *Advanced Organic Chemistry – Part B*; Plenum Press, 3rd ed., New York, **1990**, 224.
- 11- House H. O., *Modern Synthetic Reactions*, Ed. W. A. Benjamin, 2^a ed., Philippines, **1972**, cap.1.
- 12- Koech, P. K., Krische M. J., *Org. Lett.*, **2004**, 6, 5, 691.
- 13- Pontólio, J.O.S., Purgato, F.L.S., Romero, J.R., *Quim. Nova*, **2004**, 27, 4, 550.
- 14- Russell, J. B., *Química Geral*, 2^a ed., **1994**, 308.
- 15- Christmann, K., *Hydrogen Adsorption at Metal Surfaces in Electrocatalysis-Frontiers in Electrochemistry*, Lipkowski, J., Ross, P. N., Wiley, 2nd ed., **1998**, 15.
- 16- Purgato, F.L.S., Romero, J.R., 13^o Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica-SIBEE, Araraquara, Brasil, **2002**.
- 17- Christmann, K., *Hydrogen Adsorption at Metal Surfaces in Electrocatalysis-Frontiers in Electrochemistry*, Lipkowski, J., Ross, P. N., Wiley, 2nd ed., **1998**, 13.
- 18- Shin, E.W., Cho, S., Kang, J.H., Kim, W.J., Park, J.D., Moon, S.H., *Korean J. Chem. Engin.*, **2000**, 17, 468.

- 19- Watson, G.W., Wells, R.P.K., Willock, D.J., Hutchings, G.J., *Chem. Comm.*, **2000**, 705.
- 20- Kotz J. C., *Chemistry & Chemical Reativity*; Saunders College Publishing, 2nd ed., **1991**, cap.5, 168.
- 21- Dima, G.E., de Voots A.C.A., Koper, M.T.M., *J. Electroanal. Chem.*, 554, **2003**, 15.
- 22- Haber, F., *Phisik Chemical*, **1900**, 32,193 e Fokin, S.Z., *Elektrochem.*, **1906**, 12, 749.
- 23- Navarro, D.M.A.F., Navarro, M., *Quim. Nova*, **2004**, 27 , 2, 301.
- 24- Ourari A., *Tese de Doutorado*, Universidade Joseph Fourier, Grenoble, França, **1992**.
- 25- Ono S., Hayashi T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1953**, 26, 11.
- 26- Junghans K., *Chem. Ber.*, **1974**, 107, 3191.
- 27- Miller L.L., Christensen L., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 2059.
- 28- Lain M.J., Pletcher D., *Electrochim. Acta*, **1987**, 32, 99 e 109.
- 29- Chiba T., Okimoto M., Nagai H., Takata Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, 53, 719.
- 30- Belot G., Desjardins S., Lessard J., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 5347.
- 31- Robin D., Comtois M., Martel A., Lemiex R., Cheong A. K., Belot G., Lessard J., *Can. J. Chem.*, **1990**, 68, 1218.
- 32- Park K., Pintauro P. N., Baiser M. M., Nobe K., *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, 132, 1850.
- 33- Park K., Pintauro P. N., Baiser M. M., Nobe K., *J. Appl. Electrochem.*, **1986**, 16, 941.
- ³⁴ J.O'M. Bockris, *Comprehensive treatise of electrochemistry*, Ed. J.O'M. Bockris, E. Yeager, and R.E. White, Plenum Press, New York, **1981**, Vol. 3, 1-505.
- ³⁵- A. Lasia. *In Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and applications*. Vol. 2. Ed. W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gasteiger. John Wiley and Sons, Ltd., New York, **2003**, 416-440.
- 36- A. Chagnes, F. Laplante, F. Kerdouss, P. Proulx, H. Ménard, *Can. J. Chem.*, **2004**, 82, 641.
- 37- Mcgrath, M. P., Sall E. D., Tremont S. J.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 381; Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D.; *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 129; Hoelscher, H. E.; Poynter, W. G.; Weger, E.; *Chem. Rev.*, **1954**, 54, 575; Brieger, G.; Nestruck, T. J.; *Chem. Rev.*, **1974**, 74, 567; House, H. O.; *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed., W. A. Benjamin: Menlo Park, **1972**, cap. 1.
- 38- Beck, F., *Int. Chem. Eng.*, **1979**, 19, 1.
- 39- Moutet J-C., *Org. Prep. Proced. Int.*, **1992**, 24, 309; Moutet J-C., *Actual. Chimique*, **1998**, 63.
- 40- Pereira, A.C., Santos, A. S., Kubota, L. T., *Quim. Nova*, 25, **2002**, 1012.
- 41- Forkin, S., *Z. Elektrochem.*, **1906**, 12, 749.

- 42- Coche, L., Moutet, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6887.
- 43- Persson, B., Lan, H.L., Gorton, L., Okamoto, Y., Hale, P.D., Boguslavsky, L., Skotheim, T., *Biosens. Bioelectron.*, **1993**, 8, 81.
- 44- Alvarez-Icaza, M., Bilitewski, U., *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 525.
- 45- Wallace G.G., Smyth, M., Zhao, H., *Trends Anal. Chem.*, **1999**, 18, 245.
- 46- Garcia C. A. B., Oliveira Neto, G., Kubota L.T., *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 374, 201.
- 47- Ratner, B.D., *Biosens. Bioelectron.*, **1995**, 10, 797.
- 48- Fungaro, D. A., *Eclat. Quim.*, **2004**, 29, 1, 63.
- 49- Purgato, F.L.S., Ferreira, M.I.C., Romero, J.R., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2000**, 161, 99.
- 50- Ferreira M.I.C., De Giovani Wagner F., Romero J.R., *Anais XI SIBEE*, **1999**, sessão P091, 651.
- 51- Aleixo, P.C., Cho, L.Y., Romero, J.R., *J. Cat.*, **2001**, 192, 248.
- 52- Lofrano R.C.Z., Madurro, J.M., Romero, J.R., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2000**, 153, 237.
- 53- Lofrano R.C.Z., Queiroz, J.V., Romero, J.R., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2001**, 168, 3193.
- 54- Lofrano, R. C. Z.; *Dissertação de Mestrado*; USP, Ribeirão Preto, SP, **2000**.
- 55- Lofrano, R. C. Z., Madurro, J. M., Abrantes, L.M., Romero, J. R., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2004**, 218, 73.
- 56- Lofrano, R. C. Z.; *Tese de Doutorado*, USP, Ribeirão Preto, SP, **2002**.
- 57- Queiroz, J. V., *Tese de Doutorado*, USP, Ribeirão Preto, SP, **2002**.
- 58- Lofrano, R. C. Z., Padovan, N. A., Romero, J. R., *Quim. Nova*, **2002**, 25, 1186.
- 59- Correia, J.P., Ricardo, A.P., Abrantes L.M., *Boletim SPQ*, **1990**, 41, 27.
- 60- Abrantes, L.M., Correia, J.P., *Surface and Coating Technology*, **1998**, 107, 1420.
- 61- Abrantes, L.M., Correia, J.P., *Material Science Forum*, **1995**, 191, 235.
- 62- Abrantes, L.M., Oliveira, M.C., Correia, J.P., Bewick, A., Kalagi, M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, 93, 6, 1119.
- 63- Mallory G.O.; Hajdu, J.B. (Ed.) "*Electroless Plating: Fundamental and Applications*", American Electroplaters and surface Finishers Society, **1997**.
- 64- Abrantes, L.M., Correia, J.P., *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 2356.
- 65- Abrantes, L.M., Correia, J.P., *Port. Electrochim. Acta*, **1998**, 16, 85.
- 66- Yue Zeng, Shaomin Zhou, *Electrochem. Comm.*, **1999**, 1, 217.
- 67- Henry, J.R., *Standards and Guidelines for Electroplated Plastics*, 4th ed., **1998**, 431.
- 68- Costa, M.I.C. F., Fundo A., Romero, J.R., Abrantes, L.M., *J. Appl. Electrochem.*, *in press*.
- 69- Dastango, H., Pournaghi-Azar, M.H., *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 1797.
- 70- Nahalparvari, H., Pournaghi-Azar, M.H., *J. Solid State Electrochem.*, **2004**, 8, 550.

- ⁷¹-Alonso-Valente, N., *Electroquímica y Electrocatalisis-Técnicas de Investigación Aplicada a Sistemas Electroquímicos in situ y ex situ*, ed.N.Alonso-Vante, **2003**, Buenos Aires, Vol.IIb, 17-70.
- ⁷²-Kestenbach, H.J., Botta Filho, W.J., *Microscopia eletrônica: transmissão e varredura*, São Paulo ABM, **1994**.
- ⁷³-Bockris, J.O.M.,Kahn, S.U.M., *Surface Electrochemistry*, New York, Plenum Press, **1993**.
- 74**- Lofrano, R.C.Z., Madurro, J.M., Abrantes, L.M., Romero, J.R., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2004**, 218, 73.
- 75**- Pontólio, J.O.S., *Dissertação de Mestrado*, USP, Ribeirão Preto, **2003**.
- 76**- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R., *Vogel's-Textbook of Practical Organic Chemistry*, Ed. Longman, 5^a ed., London, **1989**, 511.
- 77**- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R., *Vogel's-Textbook of Practical Organic Chemistry*, Ed. Longman, 5^a ed., London, **1989**, 713.
- 78**- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R., *Vogel's-Textbook of Practical Organic Chemistry*, Ed. Longman, 5^a ed., London, **1989**, 714.
- 79**- Grafite 6,15mm (0,242in) diâmetro x 51mm (4in) longitude, 99,9995 % (pureza), Alfa.
- 80**- Compton, R.G., Sanders, G.H.W., *Electrode Potentials*, Oxford Chemistry Primers 41, Ed. The Bath Press, 2^a ed., New York, **1998**, 21.
- 81**- Atkins, P., Jones, L., *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*, **2001**, Apêndice 2, A 17, ed. Bookman.
- 82**- Flis J., Duquette D., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, 34.
- 83**- Flis J., Duquette D., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, 254.

IX-CURRICULUM VITAE**Fabiana Lopes da Silva Purgato**

contato: (16) 3942-2115 (16) 97174008
fabianalsp@yahoo.com.br e fpurgato@usp.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA**Mestre em Química**

Universidade de São Paulo (USP)-Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Título da Dissertação: “Mecanismo das oxidações eletrocatalíticas de álcoois, dióis e terpenóis utilizando *p*-toluenossulfonato de cério III e *p*-metoxibenzenossulfonato de cério III como mediadores”

(1999-2001)

Bacharel e Licenciatura em Química com Atribuições Tecnológicas

Universidade de São Paulo (USP)-Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

(1994-1998)

EXPERIÊNCIA DIDÁTICA E PESQUISA

- Estágio no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP (1997-1999).
- Participação no 5º Encontro de Professores e Autores da Editora Moderna sobre Geometria no ensino de 1º e 2º grau.(1996).
- Participação no Projeto de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) – promovido pela Universidade de São Paulo, nas disciplinas “Métodos Espectroscópicos em Química Orgânica” (1999), “Química Orgânica I” (2000) e “Química Geral” (2002).
- Participação no 1º Seminário do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) - Estágio em Docência – promovido pela FFCLRP-USP (2003).
- Participação como Debatedor no Simpósio de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo (SICUSP) – promovido pela FFCLRP-USP (2003-2004).

PARTICIPAÇÕES EM SIMPÓSIOS E CONGRESSOS

- V Simpósio de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo (SICUSP); “Preparação de Alguns Derivados do Ácido Benzenossulfônico e Seus Sais Cerosos” novembro/**1997**.
- VI Simpósio de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo (SICUSP); “Derivados do Benzenossulfonato Ceroso como Mediadores em Oxidações Eletrocatalíticas de Substratos Orgânicos ” novembro/**1998**.

- 22º Reunião Anual da SBQ: “Oxidações Eletrocatalíticas de Alguns Álcoois Utilizando *p*-metoxibenzenossulfonato Ceroso Como Mediador”- Poços de Caldas-MG de 25 a 28 de maio de **1999**.
- 23º Reunião Anual da SBQ: ‘Oxidações Eletrocatalíticas de Alguns Álcoois Terpênicos Utilizando *p*-toluenossulfonato ceroso como mediador’- Poços de Caldas-MG23a 26 de maio de **2000**.
- 24º Reunião Anual da SBQ: “Formação do complexo substrato-CeIV a partir de álcoois com os mediadores *p*-toluenossulfonato e *p*-metoxibenzenossulfonato cerosos.”- Poços de Caldas-MG de 28 a 31 de maio de **2001**.
- 25º Reunião Anual da SBQ-“Eletrodos modificados de grafite recobertos por filmes mistos com partículas de paládio. Hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos”- EQ-066-Poços de Caldas – MG de 20 a 23 de maio de **2002**.
- 27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- trabalho apresentado intitulado: “Preparação do EM Cu/Pt usando diferentes materiais como suporte. Comparação entre as reatividades”- Salvador-BA- realizado no período de 30 de maio a 2 de junho de **2004**.
- 27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química trabalho apresentado intitulado: “Comparação da reatividade entre diferentes eletrodos modificados mistos: EM Fe/Pd, EM Ni/Pd e EM Cu/Pd” Salvador-BA- realizado no período de 30 de maio a 2 de junho de **2004**.
- 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- “Preparação do eletrodo modificado de Ni por deposição *electroless* em diferentes filmes poliméricos. Comparação com o método de preparação por troca iônica.” - Poços de Caldas – MG de 02 de junho de **2005**
- 12º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química Araraquara-São Carlos e Ribeirão Preto-“Estudo da reatividade de álcoois, dióis e arenos utilizando *p*-metoxibenzenossulfonato e *p*-toluenossulfonato ceroso como mediador em oxidações eletrocatalíticas”- Ribeirão Preto, 12 de outubro de **1999**.
- 14º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química Araraquara-São Carlos e Ribeirão Preto- “Hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos. Estudo da eficiência dos metais nobres Ni, Pd e Pt usando eletrodos modificados”- realizado no período de 12 a 14 de novembro de **2003**.
- 54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)-“Electrocatalytic hydrogenation of organic substrates using modified electrodes with nickel/nickel and nickel/paladium microcrystals”- Águas de São Pedro- SP- 31 de agosto a 05 de setembro de **2003**.
- 54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) - “Mixed Modified Electrodes For Electrocatalytic Hydrogenation of Organic Substrates” - Águas de São Pedro- SP- 31 de agosto a 05 de setembro de **2003**.
- XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica- SIBEETrabalho intitulado: ‘Preparação de dois novos mediadores para eletrooxidação de substratos orgânicos: *p*-toluenossulfonato e *p*-metoxibenzenossulfonato cerosos’- Maragogi, 5 a 9 de abril de **1999**.
- XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica- SIBEE; Trabalho intitulado: “Oxidações eletrocatalíticas de alguns álcoois terpênicos utilizando *p*-toluenossulfonato e *p*-metoxibenzenossulfonato cerosos como mediadores”- Gramado-RS- 26 de abril de **2001**.
- XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica- SIBEE;. Trabalho intitulado: “Hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos utilizando eletrodos modificados com microcristais de paládio e níquel/paládio”- Araraquara-SP- dezembro de **2002**.
- XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE- trabalho apresentado intitulado: ”Hidrogenação do anel aromático de algumas cetonas e nitrilas usando eletrodo modificado misto com microcristais de Ni/Pd” -Teresópolis-RJ- realizado no período de 08 a 12 de agosto de **2004**.

- XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica- SIBEE- trabalho apresentado intitulado: “Preparação do eletrodo modificado misto Cu/Pt, caracterização e uso em hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos insaturados” - Teresópolis-RJ- realizado no período de 08 a 12 de agosto de **2004**.

- XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica- SIBEE- trabalho será apresentado intitulado: “Preparação e caracterização de eletrodos modificados contendo cristalitos de paládio” Londrina-PA- realizado no período de 04 a 07 de dezembro de **2005**.

TRABALHOS PUBLICADOS

Purgato, F.L.S., Ferreira, M.I.C., Romero, J.R., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, 161, 99-104.

Purgato, F.L.S., Romero, J.R., *Journal of Catalysis*, **2002**, 209, 394-400.

Pontólio, J.O.S., Purgato, F.L.S., Romero, J.R. *Química Nova*, **2004**, 27, 550-554.

CURSOS EXTRACURRICULARES

Participação na oficina de trabalho “Metodologia do Trabalho Científico”- Instituto de Letras da **PUC** (1993).

Novos Materiais - Departamento de Química da **FFCLRP-USP** (outubro-1995).

Açúcar e Álcool - ministrado pela equipe da **Usina São Martinho S/A Açúcar e Álcool** (outubro-1995) .

Cosmetologia – Departamento de Química da **FFCLRP-USP** (outubro-1997).

Polímeros e Aplicações - Departamento de Química da **FFCLRP-USP** (outubro-1997).

Química Ambiental – Departamento de Química da **FFCLRP-USP** (outubro-1998).

Introdução à Biotecnologia – Departamento de Química da **FFCLRP-USP** (outubro-1998).

IDIOMAS

Francês – básico

Inglês – avançado

INFORMÁTICA

Office (Word, PowerPoint); Origin 5.0 e programas específicos para químicos.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)