Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Preparação e caracterização de eletrodos modificados
mistos e seu uso em hidrogenação eletrocatalítica
de substratos orgânicos.”**

Maria Isabel de Campos Ferreira Costa

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
– USP, como parte das exigências para
obtenção do título de Doutor em Ciências,
Área: Química.

RIBEIRÃO PRETO – SP
2006

Universidade de São Paulo

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

“Preparação e caracterização de eletrodos modificados mistos e seu uso em hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos.”

Maria Isabel de Campos Ferreira Costa

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Romero

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
– USP, como parte das exigências para
obtenção do título de Doutor em Ciências,
Área: Química.

RIBEIRÃO PRETO – SP
2006

Agradeço à Deus e ao Espírito Santo, que me acompanharam durante todos estes anos nos caminhos que percorri para realizar esta pesquisa. Foram longas e cansativas idas e vindas sempre acompanhadas, mas muitas vezes conduzidas por Eles.

Ofereço esta Tese aos meus filhos Julia e João
Pedro de onde tirei forças para prosseguir meu objetivo,
cada vez que tudo se tornava complicado.

“A família é o alicerce da vida. Sem ela não temos identidade, não somos ninguém. Lutamos sempre por algo, mas se formos sozinhos, vencer não tem graça e, se cairmos, não conseguiremos nos reerguer porque é a família que nos levanta a cada tombo...”

Por isso agradeço à minha família...

Meu marido Juelcio, minha mãe Glória, meu pai Toninho, minha avó Zilda e meu avô Josino pelo apoio, amor, dedicação e força nestes anos de estudo. Também não posso esquecer de agradecer minha sogra, Terezinha, que cuidou de meus filhos como se fossem seus.

Agradeço ao Prof. Dr. José Ricardo Romero pela orientação nesta pesquisa e colaboração para minha formação profissional.

Agradeço aos colegas de laboratório Fabiana, José Olavo, Juliana Steter, Juliana Posca, Olímpia, Ana Flavia pelo companheirismo e apoio.

Receita de Vida

Qual...

O dia mais belo? Hoje
A coisa mais fácil? Equivocar-se
O obstáculo maior? O medo
O erro maior? Abandonar-se
A raiz de todos os males? O egoísmo
A distração mais bela? O trabalho
A pior derrota? O desalento
Os melhores professores? As crianças
A primeira necessidade? Comunicar-se
O que mais faz feliz? Ser útil aos demais
O mistério maior? A morte
O pior defeito? O mau humor
A pessoa mais perigosa? A mentirosa
O sentimento pior? O rancor
O presente mais belo? O perdão
O mais imprescindível? O lar
A estrada mais rápida? O caminho correto
A sensação mais grata? A paz interior
O resguardo mais eficaz? O sorriso
O melhor remédio? O otimismo
A maior satisfação? O dever cumprido
A força mais potente do mundo? A fé
As pessoas mais necessárias? Os pais
A coisa mais bela de todas? O amor

Madre Teresa de Calcutá

Índice Geral

I - Abstract.....	19
II - Resumo.....	21
III - Introdução.....	23
III.1 - Reações de Redução de Compostos Orgânicos.....	25
III.1.1 – Redução Química.....	25
III.1.2– Redução Eletroquímica.....	30
III.2 - Eletrodos Modificados (EMs)	33
III.3 - Eletrodos Modificados Mistos (EMs mistos).....	37
III.4 - Deposição Metálica <i>Electroless</i> (DME)	39
III.5 - Deposição Galvânica (DG)	41
IV - Objetivos.....	43
V - Organograma.....	44
VI - Parte experimental.....	45
VI.1 - Equipamentos e materiais usados.....	47
VI.2 - Sínteses.....	48
VI.2.1 - Preparação do sal <i>p</i> -hidroxibenzenossulfonato de sódio.....	48
VI.2.2 - Preparação do monômero éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato de sódio.....	48
VI. 3 - Estudos eletroquímicos.....	49
VI.3.1 - Eletropolimerização do monômero éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato de sódio.....	49
VI.3.2 - Preparação dos EMs misto.....	50
VI.3.3 - Preparação das amostras para análise de Difração de Raios X.....	51

VI.3.4 - Preparação das amostras para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
VI.3.5 - Determinação dos potenciais redox dos íons nas condições experimentais.....	51
VI.3.6 - Medidas de potencial de circuito aberto na preparação dos EMs mistos.....	51
VI.3.7 - Comportamento catalítico do filme na preparação de EMs de Ni, Pd e Pt.....	52
VI.3.7.1 - Troca iônica/redução eletroquímica.....	52
VI.3.7.2 - Troca iônica/redução química.....	52
VI.3.7.3 - Espectroscopia de UV/Vis.....	53
VI.3.8 - Hidrogenações eletrocatalíticas - Estudo cinético	54
VII - Resultados e discussão.....	55
VII.1 - Eletropolimerização do monômero éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato de sódio.....	57
VII.2 - Preparação dos Eletrodos Modificados (EMs).....	59
VII.2.1 - Preparação dos EMs Cu e Fe.....	59
VII.2.2 - Preparação dos EMs mistos.....	61
VII.3 - Caracterização dos EMs mistos.....	63
VII.3.1 - Geração de hidrogênio (GH).....	63
VII.3.2 - Difração de raios X.....	67
VII.3.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	71
VII.4 - Determinação do mecanismo de deposição metálica.....	87
VII.5 - Comportamento catalítico do filme na preparação de EMs de Ni, Pd e Pt....	106
VII.5.1 - Preparação do EM Ni.....	107

VII.5.2 - Preparação do EM Pd.....	109
VII.5.3 - Preparação do EM Pt.....	111
VII.5.4 - Comparação da eficiência entre estes EMs.....	114
VII.5. - Proposta de mecanismo da catálise do filme poli-(éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato) na preparação dos EMs de Ni, Pd e Pt.....	115
VII.6 - Conclusões sobre os dos processos de deposição metálica envolvidos na preparação dos EMs mistos.....	118
VII.7 - Hidrogenações Eletrocatalíticas.....	122
VII.7.1 - Estudo cinético - determinação da reatividade dos EMs.....	122
VII.7.2 - Comparação da reatividade do EM misto de platina (Cu/Pt) com outros EMs de platina.....	130
VIII - Conclusões.....	132
IX - Referências bibliográficas.....	134
X - Curriculum Vitae.....	139

Índice de Figuras

Figura 1: Eletropolimerização do monômero <i>p</i> -benzenossulfonato de sódio, usando A) ECV, B) placa de CV e C) bastões de grafite, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, de 1 a 2 V, à 10 mV.s^{-1}	57
Figura 2: Primeira onda de redução e oxidação dos íons Cu em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, de vários experimentos em diferentes tempos de imersão na solução de CuSO_4 , de 0 a -1 V , a 10 mV.s^{-1}	59
Figura 3: Ciclovoltagem da redução e oxidação A) dos íons Cu^{2+} após troca iônica em disco de CV e B) dos íons Fe^{2+} após troca iônica em placa de CV, em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, de $+0,4$ a $-0,8 \text{ V}$, a 10 mV.s^{-1} . Caracterização do Cu e Fe no filme polimérico.....	60
Figura 4: Ciclovoltagens da redução e oxidação dos íons Cu^{2+} e Fe^{2+} após troca iônica e após DME de Ni, Pd e Pt de $0,4$ a $-0,8 \text{ V}$, a 10 mV.s^{-1} , em placa de CV. A) EM Cu/Ni; B) EM Fe/Ni; C) EM Cu/Pd; D) EM Fe/Pd; E) EM Cu/Pt e F) EM Fe/Pt.....	62
Figura 5: Ciclovoltagem genérico mostrando o potencial que se inicia a geração de $\text{H}^\bullet$, e sua respectiva reação química.....	64
Figura 6: Voltamogramas correspondentes à GH do eletrodo polido, do polímero, do EM Cu e de Fe e A) EM Cu/Ni, B) Fe/Ni, C) Cu/Pd, D) Fe/Pd, E) Cu/Pt e F) Fe/Pt, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, de 0 a -1 V , a 100 mV.s^{-1} , em placa de CV.....	66
Figura 7: Comparação entre os voltamogramas correspondentes à GH dos EMs mistos A) de cobre e ^{B)} de ferro.....	66
Figura 8: Padrão de raios X do eletrodo de grafite, do eletrodo com o filme e dos EMs de Cu, Cu/Pt, Cu/Pd e Cu/Ni, sem ampliação dos eixos.....	68

Figura 9: Padrão de raios X: **A)** do eletrodo de grafite, **B)** do eletrodo com o filme e dos EMs de **C)** Cu, **D)** Cu/Pt, **E)** Cu/Pd e **F)** Cu/Ni, com ampliação do eixo y.....69

Figura 10: Padrão de raios X do eletrodo de grafite, do eletrodo com o filme e dos EMs de Fe, Fe/Pt, Fe/Pd e Fe/Ni, sem ampliação dos eixos.....69

Figura11: Padrão de raios X: **A)** do EM Fe, **B)** EM Fe/Ni, **C)** EM Fe/Pd e **D)** Fe/Pt, com ampliação do eixo y.....70

Figura 12: **A)** Micrografia do filme poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico, **B)** mapeamento do oxigênio e **C)** mapeamento do enxofre.....72

Figura 13: **A)** Micrografia do EM Cu e **B)** Mapeamento do cobre.....73

Figura 14: **A)** Micrografia do EM Cu/Pt, **B)** Mapeamento da platina e **C)** Mapeamento do cobre.....75

Figura 15: **A)** Micrografia do EM Cu/Pd, **B)** Mapeamento do paládio e **C)** Mapeamento do cobre.....77

Figura 16: **A)** Micrografia do EM Cu/Ni, **B)** Mapeamento do níquel e **C)** Mapeamento do cobre.....79

Figura 17: **A)** Micrografia do EM Fe, **B)** Mapeamento do ferro.....80

Figura 18: **A)** Micrografia do EM Fe/Pt, **B)** Mapeamento da platina e **C)** Mapeamento do ferro.....82

Figura 19: **A)** Micrografia do EM Fe/Pt, **B)** Mapeamento do paládio e **C)** Mapeamento do ferro.....84

Figura 20: **A)** Micrografia do EM Fe/Pt, **B)** Mapeamento do níquel e **C)** Mapeamento do ferro.....86

Figura 21: Potenciais de redução obtidos experimentalmente **A)** do paládio (PdCl_2) em água e em meio ácido com EDTA, tartarato de sódio e potássio; **B)** da platina (PtCl_4) em água e em meio ácido com EDTA, tartarato de sódio e potássio e **C)** do níquel (NiSO_4) em água e em meio básico.....90

Figura 22: Potenciais de redução e oxidação obtidos experimentalmente dos íons **A)** de cobre (CuSO_4) no filme e **B)** de ferro (FeSO_4) no filme.....91

Figura 23: Esquema onde o EM age como cátodo **A)** e **B)** quando o EM age como ânodo.....93

Figura 24: Esquema da deposição metálica *electroless* de Ni, Pd e Pt em EM Cu.....94

Figura 25: Esquema da deposição metálica de Ni, Pd e Pt por deslocamento galvânico das partículas de cobre contidas no polímero.....94

Figura 26: Curvas de potencial de circuito aberto da deposição de **A)** paládio em EM Cu; **B)** paládio em EM Fe; **C)** platina em EM Cu; **D)** platina em EM Fe; **E)** níquel em EM Cu e **E)** níquel em EM Fe na presença e ausência de hipofosfito de sódio e agentes complexantes (EDTA e $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....98

Figura 27: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Ni preparado por troca iônica/redução química dos íons metálicos, **A)** pH=2; **B)** pH=8; **C)** estabilização das correntes em função do tempo obtidas em -1,0 V nas figuras A e B.....108

Figura 28: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Ni preparado por troca iônica/redução eletroquímica dos íons metálicos, pH neutro.....108

Figura 29: Absorbâncias das soluções de Ni^{2+} em água, de ác. pts $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e de Ni^{2+} em ác. pts em diferentes pHs.....109

Figura 30: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Pd preparado por troca iônica/redução química dos íons metálicos, **A)** pH=2; **B)** pH=8; **C)** estabilização das correntes em função do tempo obtidas em $-1,0 \text{ V}$ nas figuras A e B.....110

Figura 31: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Pd preparado por troca iônica/redução eletroquímica dos íons metálicos, pH neutro.....110

Figura 32: Absorbâncias das soluções de Pd^{2+} em água, de ác. pts $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e de Pd^{2+} em ác. pts em diferentes pHs.....111

Figura 33: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Pt preparado por troca iônica/redução química dos íons metálicos, **A)** pH=2; **B)** pH=8; **C)** estabilização das correntes em função do tempo obtidas em $-1,0 \text{ V}$ nas figuras A e B.....112

Figura 34: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Pt preparado por troca iônica/redução eletroquímica dos íons metálicos, pH neutro.....112

Figura 35: Absorbâncias das soluções de PtCl_4 em água, de ác. pts $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e de PtCl_4 em ác. pts em diferentes pHs.....113

Figura 36: Curva da velocidade da HEC do benzaldeído, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aplicando-se $-0,7 \text{ V}$, usando **A)** EM Cu/Ni, **B)** EM Cu/Pd, **C)** EM Cu/Pt e **D)** EM Fe/Pt.....124

Figura 37: Curva da velocidade da HEC da acetofenona, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aplicando-se $-0,7 \text{ V}$, usando **A)** EM Cu/Pd, **B)** EM Cu/Pt, **C)** EM Fe/Pd e **D)** EM Fe/Pt.....125

Figura 38: Curva da velocidade da HEC da isoforona, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aplicando-se $-0,7 \text{ V}$, usando **A)** EM Cu/Pd, **B)** EM Cu/Pt, **C)** EM Fe/Pd e **D)** EM Fe/Pt.....125

Figura 39: Curva da velocidade da HEC da 2-cicloexen-1-ona, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aplicando-se $-0,7 \text{ V}$, usando **A)** EM Cu, **B)** EM Cu/Ni, **C)** EM Cu/Pd, **D)** EM Cu/Pt, **E)** EM Fe/Ni, **F)** EM Fe/Pd e **G)** EM Fe/Pt.....127

Figura 40: Curva da velocidade da HEC do fenilacetileno, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aplicando-se $-0,7 \text{ V}$, usando **A)** EM Cu, **B)** EM Cu/Pd, **C)** EM Cu/Pt, **D)** EM Fe/Ni, **E)** EM Fe/Pd e **F)** EM Fe/Pt.....128

Índice de Tabelas

Tabela 1: Correntes obtidas nos potenciais -0,4, -0,7 e -1,0 V dos voltamogramas dos EMs mistos de cobre e ferro, a partir dos gráficos da figura 3.....	66
Tabela 2: Potenciais de redução padrão (solução 1 mol.L ⁻¹).....	89
Tabela 3: Potenciais experimentais referentes à primeira onda de redução dos íons Ni ²⁺ , Pd ²⁺ e Pt ²⁺ em água e na presença de agentes complexantes e potenciais experimentais referentes à primeira onda de oxidação das partículas de cobre e ferro contidos no filme.....	91
Tabela 4: Deposição de Pd ⁰ , Pt ⁰ , pH = 2, e Ni ⁰ , pH=8, em EM Cu e em EM Fe usando diferentes condições.....	96
Tabela 5: Processos de deposição metálica envolvidos na preparação dos EMs mistos.....	106
Tabela 6: Correntes de geração de hidrogênio molecular (H _{2(g)}), potencial em que se inicia a geração de hidrogênio atômico (H [•]) e tempos necessários para a máxima deposição dos metais, obtidos pelos EMs Ni, Pd e Pt nos pHs 2, 8 e 7 a partir das figuras 4, 5, 7, 8, 10 e 11.....	114
Tabela 7: Processos de deposição metálica envolvidos na preparação dos EMs mistos.....	119
Tabela 8: Valores das constantes de velocidade aparente dos substratos orgânicos obtidas a partir de HECs, usando diferentes EMs.....	128
Tabela 9: Constantes de velocidade aparente obtidas a partir das HECs de alguns substratos orgânicos com diferentes EMs de Pt e os respectivos potenciais aplicados.....	131

Índice de Esquemas

Esquema 1: Mecanismo de eletropolimerização do monômero éter alílico do <i>p</i> -benzenossulfonato de sódio, em meio ácido.....	36
Esquema 2: Preparação dos EMs e sua utilização nas HECs dos substratos orgânicos insaturados.....	39
Esquema 3: Mecanismo para o comportamento catalítico do filme polimérico na redução química de íons metálicos por hipofosfito (onde M = Ni, Pd, Pt).....	116
Esquema 4: Processos de deposição metálica por <i>electroless</i> e por deslocamento galvânico. Preparação dos respectivos EMs mistos e EMs Ni, Pd e Pt.....	118
Esquema 5: Processos envolvidos na preparação dos EMs estudados.....	121

Abreviaturas

ác. pts = ácido *p*-toluenossulfônico

CV = carbono vítreo

EM = eletrodo modificado

HEC = hidrogenação eletrocatalítica

HC = hidrogenação catalítica

DME = deposição metálica *electroless*

DG = deposição por deslocamento galvânico

MEV = microscopia de varredura eletrônica

EDX = espectroscopia dispersiva de raios X

UV/Vis. = ultravioleta/visível

EM Cu/Ni = eletrodo modificado contendo partículas de cobre e níquel

EM Cu/Pd = eletrodo modificado contendo partículas de cobre e paládio

EM Cu/Pt = eletrodo modificado contendo partículas de cobre e platina

EM Fe/Ni = eletrodo modificado contendo partículas de ferro e níquel

EM Fe/Pd = eletrodo modificado contendo partículas de ferro e paládio

EM Fe/Pt = eletrodo modificado contendo partículas de ferro e platina

I – Abstract

This thesis describes the preparation of new modified electrodes (MEs) using the method of noble metal particles deposition like nickel, palladium and platinum in the surface of common metals particles as copper and iron. These new electrodes were denominated mixed MEs, and can show different characteristics and present higher efficiency than others already studied, being their principal application in electrocatalytic hydrogenation (ECH) of unsaturated organic substrates.

The surface electrode was coated with the polymer poly-(ether allyl *p*-benzenesulfonic), an anionic film with good chemical and mechanical stability that can undergoes ion exchange of ions H^+ by metallic cations. This film is prepared by anodic oxidation of the monomer using voltammetric cycles, producing a cation radical initiator of a chain reaction polymerization.

Copper and iron metals are incorporated in the polymer by ion exchange/electrochemical reduction; the ME was dipped in saturated solution of copper or iron salt to produce the ion exchange. The ions are then electrochemically reduced.

The preparation of mixed MEs is carried out by electrolessly deposited Ni, Pd or Pt. This methodology uses NaH_2PO_2 to reduce the metal ions. This procedure deposits Ni, Pd and Pt in the surface of Cu or Fe MEs with an expected higher superficial area. The mixed Cu/Ni, Cu/Pd, Cu/Pt, Fe/Ni, Fe/Pd e Fe/Pt MEs were prepared.

The characterization of the MEs metals was made indirectly by electrochemically hydrogen generation from an acid solution (HG) and directly by SEM-EDX and Ray X Diffraction analysis. The metallic deposition process was investigated by open circuit during the deposition of noble metals that indicate the occurrence of electroless deposition (EMD) process in some cases or spontaneous displacement reaction (galvanic deposition - GD) in others.

Despite the two mechanisms related above, a catalytic process would occur. To put in evidence this third process Ni, Pd and Pt MEs were prepared by two methods: ion exchange/electrochemical reduction and ion exchange/chemical reduction catalyzed by the film. The resulting MEs were characterized by HG and spectroscopy in the UV/Vis. For this last analysis, *p*-toluenesulfonic acid was used as model and the results proved the catalytic mechanism. UV spectroscopy analysis showed strong bonds between the *p*-

toluenosulfonic and the noble metal salts. So particles of noble metals can be deposited not only by EMD or GD but in all cases occur the deposition by film catalysis too.

The reactivity of mixed MEs was done by kinetic study, where ECH of some organic substrates were carried out and monitored by UV/Vis spectroscopy. The constant rate (k) of the reactions was calculated and compared with the others mixed MEs. The k s of this ME were compared with the k s of other Pt MEs, already studied. The more reactive of them was the Cu/Pt ME.

II – Resumo

Esta Tese descreve a preparação de novos eletrodos modificados (EMs) fazendo uso de um método novo, a deposição de partículas de metais nobres, como níquel, paládio e platina sobre partículas de metais comuns, como cobre e ferro. Este método leva aos denominados EMs mistos, que podem apresentar características diferentes e mais eficientes que os EMs Ni, Pd e Pt já estudados, sendo a principal aplicação nas reações de hidrogenação eletrocatalítica (HEC) de substratos orgânicos insaturados.

A preparação dos EMs mistos se inicia pelo recobrimento da superfície do eletrodo de trabalho com um filme polimérico. O polímero usado foi o poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico), um filme aniônico com boa estabilidade química e mecânica, que pode fazer troca iônica de seus íons H^+ por cátions metálicos. Este filme é preparado por varreduras de voltametria cíclica de uma solução do respectivo monômero, que se oxida eletroquimicamente iniciando a reação química de polimerização.

Os metais cobre e ferro são introduzidos ao polímero pelo método de troca iônica/redução eletroquímica, onde o EM é mergulhado em uma solução saturada de um sal de cobre ou de ferro para ocorrer a troca iônica. Em seguida, estes íons são reduzidos eletroquimicamente por varreduras de voltametria cíclica, usando uma faixa de potencial adequada.

Para se preparar os EMs mistos, mergulhou-se estes EMs (Cu ou Fe) na solução do “banho *electroless*” de níquel, paládio e platina. Por esta metodologia partículas destes metais nobres são depositadas pelo processo de deposição metálica *electroless* (DME), que faz uso de um agente redutor, hipofosfito de sódio, para reduzir os íons destes metais de forma adequada nos EMs Cu ou Fe e onde se espera obter grande área superficial. Os EMs mistos preparados foram: Cu/Ni, Cu/Pd, Cu/Pt, Fe/Ni, Fe/Pd e Fe/Pt.

A caracterização dos metais dos EMs mistos foi feita indiretamente por geração eletroquímica de hidrogênio (GH) de uma solução ácida e diretamente pelas técnicas de Difração de Raios X e Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV). O processo de deposição metálica foi investigado por medidas de potencial de circuito aberto, realizadas durante a deposição dos metais nobres que indicou a ocorrência do processo de DME em alguns casos e DG (deposição galvânica) em outros.

Devido a alguns resultados do processo de deposição metálica, foi estudado o mecanismo de catálise na deposição direta das partículas de níquel, paládio e platina pela redução química por hipofosfito dos íons correspondentes. Preparou-se EMs Ni, Pd e Pt por dois métodos: troca iônica/redução eletroquímica e troca iônica/redução química catalisada pelo filme. Estes foram caracterizados por GH e utilizando o ácido *p*-toluenossulfônico como modelo, estudos de espectroscopia na região UV/Vis. foram realizados. Estas medidas comprovaram a catálise, pois os EMs preparados por redução química apresentaram melhores resultados para a GH e as análises de UV/Vis. mostraram a forte ligação existente entre os grupos sulfonatos do polímero e os íons metálicos bivalentes, ligação essencial para ocorrer a catálise do filme.

Verificou-se que as partículas dos metais nobres podiam estar sendo depositadas por DME ou por DG seguido de DME, mas que em todos os casos ocorria a deposição causada pela catálise do filme.

A reatividade dos EMs mistos foi avaliada por um estudo cinético, onde HECs de alguns substratos orgânicos foram realizadas e acompanhadas por medidas de UV/Vis. durante as reações. Obteve-se a constante de velocidade (*k*) destas reações, as quais foram comparadas entre si e encontrou-se como o EM misto mais eficiente o Cu/Pt. As *ks* das reações deste EM foram comparadas com *ks* de outros EMs de Pt, já estudados em nossos laboratórios.

III - INTRODUÇÃO

III – Introdução

III.1 – Reações de Redução de Compostos Orgânicos

III.1.1 – Redução Química

III.1.2– Redução Eletroquímica

III.2 – Eletrodos Modificados (EMs)

III.3 – Eletrodos Modificados Mistos (EMs mistos)

III.4 – Deposição Metálica *Electroless* (DME)

III.5 – Deposição Galvânica (DG)

III – Introdução

III.1 – Reações de Redução de Compostos Orgânicos

III.1.1 – Redução Química

Os compostos orgânicos podem ser reduzidos pelo uso de reagentes químicos adequados. No entanto, é frequentemente necessário reduzir um grupo na molécula sem afetar um outro grupo redutível. Os mais comuns agentes redutores são os hidretos metálicos e o hidrogênio (hidrogenação catalítica (HC))¹.

Muitos sistemas diferentes metal-hidreto e HC têm sido investigados para encontrar condições nas quais um grupo seja reduzido quimiosseletivamente. A seletividade da reação depende do poder do agente redutor. Por exemplo, LiAlH_4 é um agente redutor muito poderoso e, portanto, não seletivo. No entanto, a troca de um ou mais de seus hidrogênios por grupos alcóxi pode torná-lo mais seletivo (menos reativo)². A seguir, as reações químicas de redução mais comuns foram agrupadas de acordo com os reagentes redutores:

1) Hidretos metálicos – reagentes doadores de hidretos:

Muitas reduções de compostos carbonílicos são feitas com reagentes que transferem um hidreto do boro ou alumínio. Os numerosos reagentes deste tipo providenciam um considerável grau de seletividade e controle estereoquímico. Boro hidreto de sódio (NaBH_4) e hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4) são os mais amplamente usados, sendo que o primeiro é um agente redutor mais brando que reage rapidamente com aldeídos e cetonas, mas bem suavemente com ésteres. LiAlH_4 é um doador de hidretos muito mais poderoso. Reduz rapidamente ésteres, ácidos, nitrilas e amidas, bem como aldeídos e cetonas. No entanto, *nenhum destes dois agentes redutores reage com duplas ligações carbono-carbono isoladas*². As reações a seguir são exemplos de redução de alguns compostos orgânicos com agentes redutores doadores de hidretos³:

¹ Smith, M. B.; March, J.; *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, 2001, cap. 19.

² Carey F. A.; Sundberg R. J.; *Advanced Organic Chemistry – Part B*; 3rd ed., 1990, pag. 232, 233, 245..

Os dois últimos exemplos mostram a redução de um alcino à alceno por LiAlH_4 , e apesar deste ser um agente redutor poderoso a reação pára no alceno correspondente.

LiAlH_4 e a maioria dos hidretos metálicos são reagentes nucleofílicos que atacam o átomo de carbono de uma ligação simples ou múltipla carbono-heteroátomo. Entretanto, hidretos como BH_3 e AlH_3 são eletrófilos (ácido de Lewis) que atacam heteroátomos¹.

B_2H_6 , AlH_3 , LiBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, NaAlH_4 , R_3SiH , entre outros, são também exemplos de reagentes doadores de hidretos².

2) Redução com metal dissolvido³:

Um outro tipo de redução sinteticamente útil emprega um metal como agente redutor. O substrato orgânico sob estas condições aceita um ou mais elétrons do metal.

A adição de hidrogênio é um dos tipos das reações que ocorrem em metal dissolvido. Sistemas metal-dissolvido constituem o mais geral método para redução parcial de anéis aromáticos. Esta reação é chamada de redução de Birch, onde o usual meio redutor é lítio ou sódio em amônia líquida. O primeiro passo é a transferência de elétrons e, então, o ânion radical é protonado por um solvente, usualmente um álcool, através da adição 1,4-dihidro, produzindo ciclohexanodienos não conjugados.

As duplas ligações isoladas são menos facilmente reduzidas do que o anel aromático, assim a reação pára no dihidro composto isto porque o ânion radical só é estável quando há possibilidade de ressonância. Outros exemplos de reduções em metal dissolvido estão a seguir:

³ Carey F. A.; Sundberg R. J.; *Advanced Organic Chemistry – Part B*; 3rd ed., 1990, pag. 253-257.

3) Hidrogenação catalítica:

Dentre as várias reações disponíveis para redução de compostos orgânicos, a hidrogenação catalítica (HC) – a reação de um composto com hidrogênio na presença de um catalisador⁴.

A HC é usualmente efetuada no laboratório pela agitação da solução do composto a ser reduzido, com um catalisador heterogêneo e sob atmosfera de gás hidrogênio, onde átomos de hidrogênio são transferidos para a insaturação da molécula. O processo de redução pode ser seguido pela medida de consumo de hidrogênio, e o produto bruto de redução é usualmente isolado pela simples filtração do catalisador, seguido pela evaporação do solvente. Podemos citar também a hidrogenação catalítica homogênea, devido à sua importância na síntese enantiosseletiva. Neste caso, são usados complexos de metais de transição coordenados a ligantes contendo um centro estereogênico capaz de realizar o reconhecimento quiral do reagente para originar produtos com excesso enantiomérico⁵.

A HC de compostos orgânicos é uma das reações mais estudadas da catálise heterogênea (mais de 1000 citações na literatura)⁵. Sua utilização ocorre tanto em pequena como em grande escala. Podemos verificar a introdução da HC em uma ou mais etapas de diversos processos industriais em áreas como petroquímica, alimentícia e farmacêutica.

Em contraste às reduções por hidretos metálicos, a HC é o método mais usado para a adição de hidrogênio à duplas ligações carbono-carbono. Exceto para alcenos estericamente impedidos, é um método rápido e limpo. Os catalisadores mais comuns são os metais de transição, particularmente, platina, paládio, ródio, rutênio e níquel, usados na forma de sólidos finamente dispersos ou adsorvidos em suportes como carbono ou alumina, ou complexos solúveis destes metais. Dependendo das condições e catalisadores, outros grupos funcionais estão sujeitos também à redução catalítica⁴.

A primeira etapa da reação é a adsorção do hidrogênio na superfície do catalisador, seguida da adsorção, por exemplo, do alceno. Ambas ocorrem através de

⁴ 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.

⁵ Zaera, F.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2651; Esteruelas, M. A.; Ore, A.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 577; Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S.I.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599; Zassinovich, G.; Mestroni, G.; Gladiali, S.; *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1051; Harmon, R. E.; Gupta, S. K.; Brown, D.J.; *Chem. Rev.* **1973**, 73, 21.

uma ligação covalente entre os elétrons do radical $H^\bullet$ e os elétrons π do alceno com os orbitais d semi-preenchido do metal, em sua superfície. 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, originando o produto *cis*.

Como já foi dito, a HC pode ser *heterogênea* ou *homogênea*, dependendo de como o catalisador se encontra na solução reacional. A vantagem da catálise homogênea em relação à heterogênea é a seletividade encontrada com este tipo de catalisador. No entanto, a dificuldade deste método é separar o catalisador do produto da reação. Esta dificuldade levou ao desenvolvimento de métodos onde o catalisador é fixado por ligação química a um polímero insolúvel, que permite uma fácil separação por filtração no final da reação⁶. A seguir encontram-se exemplos de HC de alguns compostos orgânicos, sendo os dois últimos exemplos de HC homogênea⁷.

⁶ Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; *Química Orgânica*, 8^o ed., Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1983, p. 408-411.

⁷ House, O. H.; *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed., Benjamin: Menlo Park, 1972; p. 19-23.

III.1.2– Redução Eletroquímica

Muitas conversões químicas podem ser realizadas a partir de métodos eletroquímicos. A literatura^{8,9,10,11,12,13,14,15,16} trata do tema eletrossíntese orgânica fazendo uma comparação entre os métodos químicos e eletroquímicos de oxi-redução. Este último apresenta vantagens como:

- 1) fácil separação do produto do meio reacional;
- 2) realizar reações de oxidação ou de redução usando o mesmo sistema, alterando-se apenas o potencial aplicado;
- 3) contribuição ao meio ambiente.

O item 2 indica uma vantagem não encontrada em reagentes químicos comuns e o item 3 é sem dúvida a maior contribuição, pois a transferência direta de elétrons evita o problema de separação e tratamento do material descartado, frequentemente tóxico.

Geralmente os processos eletroquímicos fazem uso de reações:

- a) diretas no eletrodo;
- b) indiretas, utilizando mediadores, e
- c) usando eletrodos modificados (EMs)

O uso de um mediador eletroquímico tem a vantagem de usar um potencial menor (potencial de redução do mediador) que o necessário para a redução do substrato, pois este é reduzido quimicamente pelo mediador, que se oxida formando o ciclo catalítico.

⁸ Wagenknecht, J. H.; *J.Chem Ed.*, **1983**, 60, 271.

⁹ Shono, T.; *Tetrahedron*, **1984**, 40, 811.

¹⁰ Steckhan, E.; *Topics in Curr. Chem.*, **1987**, 142, 3.

¹¹ Degner, D.; *Topics in Curr. Chem.*, **1988**, 148, 3.

¹² Bersier, P. M.; Carlsson, L.; Bersier J.; *Topics in Curr. Chem.*, **1994**, 170, 114.

¹³ Torii, S.; *Electroorganic Synthesis, Part I, Oxidations*, Kodansha-VCH: Tóquio, 1995.

¹⁴ Baizer, M. M.; Lund, H.; *Organic Electrosynthesis*, 3rd ed. Marcel Dekker: New York, 1991.

¹⁵ Kyriacou, D.; *Modern Electroorganic Chemistry*, Springer-Verlag:Berlim, 1994.

¹⁶ Pletcher, D.; Walsh, F. C.; *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed., Blackie Academic & Professional: Londres, 1993.

Como este é continuamente regenerado quimicamente, o processo torna-se mais seletivo e econômico, o que não ocorre com a maioria dos reagentes químicos redox.

No caso dos EMs, o catalisador fica fixo ao eletrodo, geralmente em um polímero, e a vantagem deste em relação aos mediadores eletroquímicos é que não é necessário a etapa de separação do catalisador do meio reacional, pois este é removido junto com o eletrodo.

1) Hidrogenação Eletrocatalítica (HEC)

Os compostos orgânicos também podem ser hidrogenados por hidrogênio gerado eletroquimicamente¹⁷. A hidrogenação eletrocatalítica (HEC), como é chamada, é conhecida desde o início do século passado¹⁸, quando foi sugerido que reduções eletroquímicas realizadas em cátodos de metais de transição deveriam envolver reações entre substratos insaturados e átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do eletrodo gerados pela descarga eletrônica de prótons. No entanto, a HEC não teve o mesmo sucesso da HC, provavelmente devido à necessidade de um aparato eletroquímico, condições reacionais e fraca reatividade dos materiais eletródicos adicionados à baixa densidade decorrente necessária para a eficiência dos resultados¹⁹.

Na última década ocorreu uma mudança do ponto de vista com relação ao processo eletroquímico e suas vantagens, ocorrendo o desenvolvimento de eletrodos diferenciados capazes de hidrogenar seletivamente diferentes classes de substratos orgânicos¹⁸. Outro importante avanço foi a descoberta da influência de diferentes parâmetros pertinentes ao processo eletroquímico, como eletrólito suporte, solvente e presença de surfactantes ou gás inerte²⁰.

Um número crescente de publicações sobre o assunto apareceu com o desenvolvimento de hidrogênio ativo em cátodos pulverizados, particularmente baseados em Raney-níquel, e também em paládio e platina em catalisadores de carbono. Estudos foram relatados com EMs por filmes poliméricos condutores redox ou eletroinativos, nos quais foram depositados platina, altamente dispersa ou

¹⁷ Moutet J.-C.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, 309; Moutet J.-C.; *Actual. Chimique* **1998**, 63.

¹⁸ Haber, F.; *Physik. Chem.* **1900**, 32, 193; Fokin, S. Z.; *Elektrochem.* **1906**, 12, 749.

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

²⁰ Navarro, D.M.A.F.; Navarro, M.; *Quím. Nova*, **2004**, 27, 2, 301.

micropartículas de paládio, que apresentaram uma boa atividade catalítica para a redução de prótons a hidrogênio²¹.

Comparando a HEC com a HC, 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 HC a adsorção do substrato e do hidrogênio necessita, freqüentemente, de altas pressões e temperaturas. Na HEC o hidrogênio é gerado a baixos potenciais (cerca - 0,1 a -0,5 V vs. ECS) e já fica adsorvido no metal na forma atômica, além das vantagens de se usar temperatura ambiente e pressão atmosférica.

A HEC está associada à conjugação de dois mecanismos: o de geração de hidrogênio (GH)²² e o de hidrogenação catalítica⁵. O primeiro, também chamado de reação de evolução de hidrogênio (REH)^{23,24,25}, está classicamente baseado na etapa de descarga elétrica gerando o hidrogênio atômico, que permanece na superfície do metal por adsorção química. O próximo passo pode ser tanto a reação de recombinação de 2 $H^\bullet$, formando $H_{2(g)}$, como a reação de hidrogenação entre o $H^\bullet$ e a insaturação do substrato orgânico. Assim, é importante identificar qual o potencial para a reação de redução do próton na superfície catalítica, para evitar perdas através da GH, levando a uma baixa eficiência eletroquímica²¹.

As vantagens da HEC em relação à HC são as seguintes:

- geração do hidrogênio “in situ” na superfície do eletrodo, eliminando os problemas de estocagem e transporte do gás, e principalmente, eliminar as reações realizadas sob alta pressão de hidrogênio.
- controle das quantidades de hidrogênio produzidas ajustando-se o potencial ou a densidade de corrente.
- condições experimentais mais brandas, operando-se à temperatura e pressão ambientes, porque o hidrogênio é produzido sob uma forma já ativa.

²¹ Coche, L.; Moutet, J.-C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6887.

²² Trasatti, S. Em *Advanced in Electrochemical Science and Engineering*; Gerisher, H.; Tobias, C. W., eds.; VCH: Weinheim, 1991, vol. 2, p. 1-85.

²³ Parson, R.; *Trans Faraday Soc.* **1958**, *54*, 1053.

²⁴ Bockris, J. O'M. Em *Modern Aspects of Electrochemistry*; Bockris, J. O'M.; Conway, B.E., eds.; Butterworths: London, 1954, p. 180.

²⁵ Thomas, J. G. N.; *Trans Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1603.

- limitações de problemas de envenenamento do catalisador graças à aplicação de um potencial convenientemente escolhido durante a eletrólise.

A limitação do método de HEC consiste na pequena superfície disponível do metal de transição como eletrodo. Por isso, somente na última década com o uso de diversos tipos de EMs é que os estudos de HEC passaram a ser mais difundidos na literatura^{26,27,28,29}. Podemos citar a HEC do fenol usando vários tipos de EMs contendo micropartículas de níquel dispersas nestes filmes^{30,31}, a aplicação de eletrodos de carbono revestido por filmes de complexos de ródio (III) contendo ligantes polipiridínicos quirais na HEC da acetofenona e da 2-butanona³² e também a HEC seletiva da 2-ciclohexen-1-ona para ciclohexanona³³. Também foram relatadas a HEC de cetonas e enonas em partículas de níquel dispersas em filmes poli-(pirrol-alquilamônio)³⁴. Mais recentemente, outros tipos de eletrodos foram usados em HECs com bons resultados. Dentre estas, podemos citar a HEC de ligninas em eletrodos de Raney-níquel e paládio³⁵, de alcenos em eletrodos de LaNi₅³⁶, do *m*-xileno no eletrodo de platina platinizada³⁷ e do 4-nitrobenzeno em paládio disperso em eletrodo de carbono³⁸.

III.2 – Eletrodos Modificados (EMs)

Para melhorar a reatividade e seletividade dos eletrodos clássicos (carbono, platina, óxidos de metais, etc) foram desenvolvidos métodos para imobilizar espécies com diferentes atividades catalíticas na superfície destes eletrodos. Estes novos e diferenciados eletrodos receberam a denominação de eletrodos quimicamente modificados na eletroquímica por Murray e col. na década de 70. Dentre suas várias

²⁶ Arai, G.; Matsumoto, K.; Murofushi, T.; Yasumori, I.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 121.

²⁷ Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 249.

²⁸ Coche, L., Moutet, J.-C.; *J. Am. Chem. Soc., Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2389.

²⁹ Coche, L., Ehui, B.; Limosin, D.; Moutet, J.-C.; *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5905.

³⁰ Martel, A.; Mahdavi, B.; Lessard, J.; Brossard, L.; Ménard, H.; *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 1862.

³¹ Amouzegar, K.; Savadogo, O.; *J. of Applied Electrochemistry* **1997**, 27 (5), 539.

³² Moutet, J.-C.; Cho, L. Y.; Toia, C. D.; Ménage, S.; Riesgo, E.C.; Thummel, R. P.; *New J. Chem.* **1999**, 23, 939.

³³ Hu, C. C.; Wen, T. C.; *Electrochimica Acta* **1998**, 43 (12/13), 1747.

³⁴ Zouaoui, A.; Stéphan, O.; Ourari, A.; Moutet, J.-C.; *Electrochem Acta* **2000**, 46, 49.

³⁵ Cyr, A.; Chiltz, F.; Jeanson, P.; Martel, A.; Brossard, L.; Lessard, J.; Ménard, H.; *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 307.

³⁶ van Dutren, G. M. R.; Labbé, E.; Paul-Boncour, V.; Périchon, J.; Percheron-Guégan, A.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 487, 31.

³⁷ Quiroz, M. A.; Córdova, F.; Lamy-Pitara, E.; Barbier, J.; *Electrochem. Acta* **2000**, 45, 4291.

³⁸ Mallat, T.; Baiker, A.; *App. Catal. A: General* **2000**, 200, 3.

aplicações estão a catálise de reações orgânicas e inorgânicas, transferência de elétrons em moléculas de interesse³⁹, sensores de metais pesados para fins ambientais^{40,41} e outras, sendo que uma delas é nas HECs^{42,43} de substratos orgânicos.

EMs já vêm sendo preparados desde a década de 50 com filmes poliméricos contendo partículas metálicas^{44,45}, sendo que polímeros condutores podem ser utilizados para a imobilização de diversos complexos metálicos ou partículas metálicas capazes de realizar a reação de HEC, visando a geração de hidrogênio via fotoquímica ou eletroquímica⁴⁵.

Na literatura³⁹ encontram-se técnicas de recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos, os quais permitem a imobilização de muitas monocamadas da espécie ativa na superfície modificada, ampliando consideravelmente a resposta eletroquímica. Desta forma, filmes poliméricos têm sido empregados em EMs e usados no desenvolvimento de sensores para proteger a superfície dos eletrodos de impurezas⁴⁶, bloquear interferentes⁴⁷, imobilizar biocomponentes⁴⁸, incorporar mediadores⁴⁹ e fornecer biocompatibilidade⁵⁰.

Devido às diferentes características dos polímeros pode-se explorá-las de acordo com o interesse. Assim, polímeros eletroativos são usados em eletrocatalise; polímeros quimicamente ativos são usados quando se necessita de propriedades de troca iônica ou ligantes; polímeros inertes são úteis para exclusão de interferentes. Polímeros condutores são amplamente usados devido à característica de aumentar a velocidade de transferência de elétrons.

As aplicações destes EMs são muitas. A literatura mostra um trabalho de Fungaro⁵¹ com EMs utilizando filmes poliméricos (poli-anilina) na presença do co-polímero de ácido 3-aminobenzenossulfônico em eletrodo de carbono vítreo para determinação de cádmio e chumbo por voltametria de redissolução anódica. Diversos exemplos de

³⁹ Pereira, A. C.; Santos, A. S.; Kubota, L. T., *Quím. Nova* **2002**, 25, 1012.

⁴⁰ Pontólio, J. O.; Ferranti, N.; Campos, M. L. A. M.; Romero, J. R.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2005**, 584, 124.

⁴¹ Brett, C. M. A.; Fungaro, D. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11 (3), 298.

⁴² Forkin, S.; *Z. Elektrochem.* **1906**, 12, 749.

⁴³ Coche, L.; Moutet, J.-C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6887.

⁴⁴ Ono S.; Hayahi.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1953**, 26, 11.

⁴⁵ Junghans K.; *Chem. Ber.* **1974**, **107**, 3191.

⁴⁶ Persson, B.; Lan, H. L.; Gordon, L.; Okamoto, Y.; Hale, P. D.; Boguslavsky, L.; Skothein, T.; *Biosens. Bioelectron.* **1993**, 8, 81.

⁴⁷ Alvarez-Icaza, M.; Bilitewski, U.; *Anal. Chem.* **1993**, 65, 525.

⁴⁸ Wallace, G. G.; Smyth, M.; Zhao, H.; *Trends Anal. Chem.* **1999**, 18, 245.

⁴⁹ Garcia, C. A. B.; Oliveira Neto, G.; Kubota, L. T.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, 374, 201.

⁵⁰ Ratner, B. D.; *Biosens. Bioelectron.* **1995**, 10, 797.

⁵¹ Fungaro, D. A.; *Eclet. Quim.* **2004**, 29, 1, 63.

reduções eletrocatalíticas fazem uso de eletrodos quimicamente modificados. Pode-se citar a redução eletrocatalítica do CO_2 à CO usando-se EMs por filmes polipirrólicos contendo metais de transição⁵², redução de dihaletos vicinais com EM por viologênio⁵³, redução de oxigênio com EM por filme polimérico contendo platina dispersa⁵⁴, redução de próton com platina e prata agregados em filmes de poli-tiofenos⁵⁵, a redução de acetileno em eletrodo revestido pelo poli-(3-metiltiofeno)⁵⁶, hidrogenação eletroquímica do benzeno a cicloexano usando-se EM revestido por Nafion® contendo Rh-Pt⁵⁷ e redução do NO_3^- em eletrodo contendo paládio e cobre⁵⁸. Também é citado na literatura EM por Nafion® com cátions eletroativos de $\text{Ru}[(\text{NH}_3)_6]^{3+59}$.

Outras aplicações para o uso de EMs podem ser citadas como o uso de EMs de Nafion® no monitoramento de amostras ambientais de águas e efluentes, onde funcionam como sensores para traços de metais como zinco, cádmio, chumbo e cobre⁴¹ e na determinação de paraquat em água de rio e urina⁶⁰. O uso de EMs de polipirrol como biossensores amperométricos⁶¹ e o uso de EMs contendo o complexo hexacianoferrato (III) de cobre (II) na indústria farmacêutica para determinação de vitamina B₆⁶². Recentemente a oxidação eletrocatalítica de monossacarídeos tem sido realizada por EMs de Pt-Tl⁶³ e de lactose usando EMs de Au⁶⁴.

Uma das linhas de pesquisa de nosso laboratório é a preparação de EMs com filmes poliméricos para várias finalidades, entre elas a HEC de substratos orgânicos insaturados. Filmes aniônicos ou catiônicos são estudados para a incorporação de partículas metálicas por troca iônica seguida de redução química. Entre eles estão os EMs com poli-(éter alílico do *p*-(2-amônioetil)benzeno)⁶⁵ e poli-(éter alílico do *p*-

⁵² Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 339.

⁵³ Merz, A.; *Topics in Curr Chem.* **1990**, 152, 51.

⁵⁴ Kao, W. H.; Kuwana, T.; *J. Am. Chem.* **1984**, 106, 473.

⁵⁵ Toutillon, G.; Garnier, F.; *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5281.

⁵⁶ Mark Jr, H. B.; Rubison, J. F.; Krotine, J.; Vaughn, W.; Goldschmidt, M.; *Electrochem. Acta* **2000**, 45, 4309.

⁵⁷ Itoh, N.; Xu, W. C.; Hara, S.; Sakaki, K.; *Cat. Today* **2000**, 56, 307.

⁵⁸ De Vooy, A. C. A.; van Santen, R. A.; van Veen, J. A. R.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, 154, 203.

⁵⁹ Bertinello, P.; Ugo, P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 517.

⁶⁰ Oliveira, U. M. F.; Lichtig, J.; Masini, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 735.

⁶¹ Fiorito, P. A.; Torresi, S. I. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 729.

⁶² Teixeira, M. F. S.; Segnini, A.; Moraes, F. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 316.

⁶³ Bamba, K.; Kokoh, K. B.; Servat, K.; Léger, J.-M.; *J. of Applied Electrochemistry* **2005**, publicado on line 13/10/2005.

⁶⁴ Kokoh, K. B.; Alonso-Vante, N.; *J. of Applied Electrochemistry* **2005**, publicado on line 08/10/2005.

⁶⁵ Lofrano, R. C. Z.; Madurro, Abrantes, L. M.; J. M.; Romero, J. R.; *J. Mol Cat A: Chem.* **2004**, 218, 73.

anilônio)⁶⁶ usando partículas de platina que apresentaram bons resultados na HEC de várias classes de substratos orgânicos.

Estudos realizados com sais derivados do ácido benzenossulfônico para serem usados como mediadores eletroquímicos⁶⁷ revelaram a potencialidade do sal éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico como monômero na preparação de EMs. A formação do filme polimérico derivado inicia-se pela oxidação anódica de uma molécula do monômero gerando um cátion radical e prossegue através de uma reação química em cadeia, onde este cátion radical, ou um radical formado a partir deste, reage com outra molécula de monômero da solução formando o filme que fica aderido ao eletrodo⁶⁸.

Esquema 1: Mecanismo de eletropolimerização do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio, em meio ácido.

⁶⁶ Lofrano, R. C. Z.; Queiroz, J. V.; Romero, J. R.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2001**, 174, 231.

⁶⁷ Purgato, F. L. S.; Ferreira, M. I.C.; Romero, J. R.; *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2000**, 161, 99.

⁶⁸ R. Braghiroli, O.L. Bottecchia, J.M. Madurro, Anais do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 442 (2001)

A polimerização, como mostra o mecanismo do esquema 1, ocorre pelo anel benzênico das moléculas do monômero, ficando os grupos sulfonatos livres para fazer troca iônica com outros cátions. A presença do grupo alila do monômero é importante devido à estabilidade do cátion alila formado após a oxidação anódica, que induz o desencadeamento da reação de polimerização. Observando o mecanismo, vemos que existem três possibilidades para a reação se iniciar: através das espécies reativas (1), (2) e (3), onde todas podem reagir com uma nova molécula do monômero iniciando a reação em cadeia.

A grande versatilidade deste filme, matéria prima fácil de ser preparada, é promover a troca iônica com variados sais de diferentes metais, o que abre a perspectiva para disseminar no filme partículas de diferentes metais com várias potencialidades químicas.

O filme poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico), já foi estudado na preparação de diversos EMs, usados para a oxidação e HEC de moléculas orgânicas. Entre eles os EMs contendo complexo polipiridínico de rutênio⁶⁹ e partículas de cério metálico⁷⁰ que foram usados para a oxidação de substratos orgânicos com bons resultados e o EM contendo partículas de níquel⁷¹ que foi usado em HEC.

Uma vez que o filme poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico) mostrou bons resultados na preparação de EMs, este filme foi usado para a preparação de novos EMs de Ni, Pd e Pt, que foram denominados EMs mistos por conterem mais de um metal em sua composição.

III.3 – Eletrodos Modificados Mistos (EMs mistos)

Já foram estudados em nosso laboratório^{65,66,71} EMs de Ni, Pd e Pt em hidrogenações eletrocatalíticas (HECs) de compostos orgânicos insaturados com bons resultados.

Íons destes metais são introduzidos em matrizes poliméricas por troca iônica e levados à forma metálica por redução eletroquímica. Muitas vezes na etapa da troca iônica usa-se uma solução saturada do íon metálico, mas muitos sais de metal nobre possuem custo elevado, tornando inviável o uso destas soluções. Uma alternativa seria

⁶⁹ Ferreira, M. I. C.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R.; *Anais XI SIBEE*, **1999**, sessão P091, 651.

⁷⁰ Lofrano, R. C. Z.; Madurro, J. M.; Romero, J. R.; *J. Mol Cat A: Chem.* **2000**, *153*, 237.

⁷¹ Pontólio, J. O. S.; Purgato, F. L. S.; Romero, J. R.; *Quím. Nova*, **2004**, *27* (4), 550.

usar uma solução de baixa concentração e aumentar o tempo de imersão para que a troca iônica fosse efetiva. No entanto, isto pode não ser o ideal porque a baixa concentração dos íons metálicos não desloca o equilíbrio químico no sentido da troca iônica que, portanto, não será eficiente. Além disto um longo tempo para a preparação do eletrodo modificado não é viável.

Para solucionar estes problemas, esta pesquisa propôs-se preparar EMs, a partir do filme poli-(alil éter do ácido *p*-benzenossulfônico), de metais obtidos de sais comercialmente baratos, possibilitando o uso de soluções saturadas para a troca iônica. Os metais escolhidos foram cobre e ferro. Estes metais, mesmo que não sejam eletroativos para as reações de HECs, seus correspondentes EMs podem tornarem-se eletroativos com a deposição de metais nobres como níquel, paládio e platina.

A técnica de deposição metálica *electroless* (DME) é um método adequado para esta deposição, uma vez que é necessário o uso de uma solução de baixa concentração do sal do metal nobre, sendo depositadas partículas de maneira ordenada gerando um revestimento uniforme, mas com grande área superficial. Estas recobrem as partículas de cobre e de ferro, formando eletrodos modificados que denominamos de EMs mistos.

Assim, foram preparados EMs mistos de cobre (Cu/Ni, Cu/Pd e Cu/Pt) e EMs mistos de ferro (Fe/Ni, Fe/Pd e Fe/Pt).

A escolha de cobre e de ferro, além do baixo custo, deve-se ao fato que possuem diferentes propriedades químicas: cobre é um metal pouco reativo e ferro, ao contrário, reativo. Sendo assim, os EMs resultantes (EMs mistos) poderiam apresentar propriedades diferentes dos EMs Ni, Pd e Pt, já estudados, e diferentes entre si. Por exemplo, EM Cu/Pt e Fe/Pt podem ter reatividades diferentes porque a platina depositada sobre cobre pode ter suas propriedades alteradas em comparação à platina depositada sobre ferro e estas diferentes ainda da platina pura.

Já foi preparado em nosso laboratório o EM misto Ni/Pd pelo método acima descrito e sua eficiência nas HECs apresentaram resultados melhores do que o EM Pd⁷¹.

Diferente do EM misto Ni/Pd, ambos metais nobres, o objetivo desta Tese foi usar a propriedade de troca iônica do filme poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico) para depositar cobre e ferro e a técnica de DME para depositar níquel, paládio e platina, levando a construção de EMs mistos buscando com estas alterações trazer uma maior eficiência catalítica para estes novos EMs nas reações de HEC de substratos orgânicos insaturados.

O esquema a seguir nos dá uma visão geral da proposta desta Tese.

Esquema 2: Preparação dos EMs e sua utilização nas HECs dos substratos orgânicos insaturados.

III.4 – Deposição Metálica *Electroless* (DME)

A DME é uma técnica muito citada na literatura^{72,73,74,75,76,77,78,79,68}, quando se deseja um recobrimento metálico uniforme.

⁷² Correia, J. P.; Ricardo, A. P.; Abrantes, L. M.; *Boletim SPQ*, **1999**, 41, 27.

⁷³ Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; *Surface and Coating Technology*, **1998**, 107, 1420.

O recobrimento *electroless* refere-se a redução química ou autocatalítica de íons metálicos para recobrir um substrato que age como base para a deposição metálica⁸⁰.

Diferente do convencional eletrorecobrimento, corrente elétrica não é requerida para a deposição *electroless*. Os íons metálicos são reduzidos à metal pela ação de um agente redutor químico, o qual é um simples doador de elétrons que reage com os íons metálicos, sendo o catalisador desta reação a própria superfície metálica (substrato), que acelera esta reação permitindo a oxidação do agente redutor⁸⁰.

O banho *electroless* providencia um depósito metálico que acompanha exatamente todo o contorno do substrato, sem excesso nas bordas e cantos, que apresentam a mesma espessura uniformemente. O substrato deve ter natureza catalítica para que se inicie o depósito, que será uniforme se o banho for preparado apropriadamente. Uma quantidade mínima de metal *electroless* depositado é capaz de catalisar a reação, ou seja, a deposição é autocatalítica depois que a superfície original for recoberta. Os componentes do banho incluem uma solução aquosa de íons do metal a ser depositado, agente (s) redutor (es), agente (s) complexante (s) e estabilizador (es) do banho, operando em uma concentração de íons metálicos, temperatura e faixa de pH específicos⁸⁰.

O agente complexante, também conhecido como quelador, age como um tampão para ajudar a controlar o pH e manter controlados todos os íons livres metálicos que podem precipitar na forma de sais insolúveis na solução, permitindo assim a estabilidade do banho. O estabilizador age como um inibidor catalítico, retardando o potencial de decomposição espontâneo do banho *electroless*. Portanto, os agentes complexantes e estabilizadores determinam a composição e o tipo (polimento) do depósito⁸⁰.

Como cada banho tem as condições ótimas nas quais o banho deve ocorrer, não há um mecanismo geral para a DME, devido à especificidade da cada agente redutor. Porém, existem três fases obrigatórias para que ocorra a deposição do metal⁷²:

⁷⁴ Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; *Material Science Fórum*, **1995**, 191, 235.

⁷⁵ Abrantes, L. M.; Oliveira, M. C.; Correia, J. P.; Bewick, A.; Kalagi, M.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 6, 1119.

⁷⁶ Mallory G. O.; Hajdu, J. B. (Ed.) “*Electroless Plating: Fundamental and Applications*”, American Electroplaters and surface Finishers Society, **1997**.

⁷⁷ Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 2356.

⁷⁸ Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; *Portugalia Electrochim. Acta.*, **1998**, 16, 85.

⁷⁹ Yue Zeng, Shaomin Zhou; *Electrochem. Comm.*; **1999**, 1, 217.

⁸⁰ Henry, J.R.; “Standards and Guidelines for Electroplated Plastics”, 4th. ed. The American Society of Electroplated Plastics, pg. 431 (2001).

- 1) adsorção do agente redutor à superfície de um metal (substrato) que faz parte da superfície a ser revestida (este fenômeno deve ser suficientemente forte para provocar a ruptura do agente redutor, fixando os $H^\bullet$ formados);
- 2) esses radicais devem provocar a redução dos íons metálicos em solução (revestindo a superfície que está mergulhada no banho), e
- 3) o depósito metálico formado deve ter a capacidade de promover a adsorção/quebra do agente redutor, para prosseguir o depósito depois que o substrato estiver totalmente revestido.

Os depósitos obtidos por *electroless* apresentam características de elevada uniformidade, mesma espessura em todos os pontos, aderência e fraca porosidade⁷².

Recentemente têm-se estudado a deposição *electroless* de Pd-P em aço carbono como superfícies para a HEC de substratos orgânicos⁸¹.

Uma das aplicações deste processo é a deposição de partículas metálicas em filmes poliméricos^{68,73,78,82,83}, que são usados para a preparação de EMs. Como, neste caso, não há uma base metálica (substrato) para agir como catalisador da reação *electroless*, uma partícula do próprio metal a ser depositado pode ser gerada eletroquimicamente por um pulso de potencial^{73,78,82} o qual vai agir como “gérmen” que inicia e desencadeia o processo de DME.

O uso de EMs com polímeros de troca iônica é uma alternativa, pois a base metálica catalisadora do depósito *electroless* pode ser obtida pela troca iônica dos íons do polímero por íons metálicos, que são posteriormente reduzidos eletroquimicamente. Este EM/metal (1) é então mergulhado no banho *electroless* para a deposição de um segundo metal (2), processo este que leva a preparação de EMs mistos, objeto de estudo de nosso laboratório e desta Tese.

III.5 – Deposição ou Deslocamento Galvânico (DG)

A deposição galvânica ocorre quando a reação redox entre duas espécies é espontânea. No caso do EM/metal (1) em contato com uma solução de íons de um outro

⁸¹ Robertis, E.; Fundo, A. M.; Motheo, A. J.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, *16*, 103.

⁸² Costa, M. I. C. F.; Fundo, A. M.; Abrantes, L. M.; Romero, J. R.; *J. of Applied Electrochemistry*, publicado *on line* 16/09/2005.

⁸³ Ma, Z. H.; Tan, K. L.; Kang, E. T.; *Synthetic Metals* **2000**, *114*, 17.

metal (2), ocorrerá a deposição do metal (2) se o potencial de redução deste for maior que o potencial de redução do metal (1). Neste caso, ocorre a oxidação das partículas metálicas de (1), que vão para a solução, ao passo que os íons do metal (2) são reduzidos e ficam na malha do polímero. Portanto, o EM/metal (1) é usado como eletrodo de sacrifício. Foi observado que pode-se conseguir resultados melhores no EM/metal (2) resultante por este método do que pela deposição direta do metal (2) no polímero^{84,85}.

Desta forma, a DG pode ser uma reação que compete com a DME na preparação dos EMs mistos, uma vez que o EM/metal (1) fica em contato com os íons do metal (2), o qual pode ser depositado por deslocamento galvânico no polímero se este apresentar potencial de redução maior que o potencial de redução do metal (1).

⁸⁴ Fundo, A. M.; Costa, M. I. C. F.; Romero, J. R.; Abrantes, L. M.; *Revista Ciência e Tecnologia dos Materiais*, **2005**, 17, 12.

⁸⁵ Fundo, A. M.; Costa, M. I. C. F.; Romero, J. R.; Abrantes, L. M.; XIII Encontro da Sociedade Portuguesa de Eletroquímica, de 6 a 9 de julho de 2005.

IV -Objetivos

Preparar novos EMs mistos usando o filme poli-(éter alílico do ác. *p*-benzenossulfônico) para recobrir a superfície de eletrodos de carbono (vítreo ou grafite). Introduzir metais como cobre e ferro por troca iônica seguida de redução eletroquímica e recobri-los por metais nobres como níquel, paládio e platina por deposição metálica *electroless*, visando a hidrogenação eletrocatalítica (HEC) de substratos orgânicos insaturados.

Comparar o desempenho destes EMs entre si e com os demais EMs construídos pelo nosso grupo nas HECs de substratos orgânicos já estudados.

Caracterizá-los por técnicas como MEV e Difração de Raios X.

Preparar EMs de Ni, Pd e Pt pela deposição metálica diretamente sobre o filme por redução química dos íons correspondentes catalisada pelos grupos sulfonatos do filme. Comparar a eficiência deste método de preparação de EMs com o método de troca iônica seguido de redução eletroquímica. Propor um mecanismo para esta catálise.

V – Organograma

VI - PARTE EXPERIMENTAL

VI – Parte Experimental

VI.1 – Equipamentos e materiais usados

VI.2 – Sínteses

VI.2.1 - Preparação do sal *p*-hidroxibenzenossulfonato de sódio

VI.2.2 - Preparação do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio

VI.3 – Estudos eletroquímicos

VI.3.1 - Eletropolimerização do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio

VI.3.2 - Preparação dos EMs misto

VI.3.3 - Preparação das amostras para análise de Difração de Raios X

VI.3.4 - Preparação das amostras para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

VI.3.5 - Determinação dos potenciais redox dos íons nas condições experimentais

VI.3.6 - Medidas de potencial de circuito aberto na preparação dos EMs mistos

VI.3.7 - Comportamento catalítico do filme na preparação de EMs de Ni, Pd e Pt

VI.3.7.1 - Troca iônica/redução eletroquímica

VI.3.7.2 - Troca iônica/redução química

VI.3.7.3 - Espectroscopia de UV/Vis.

VI.3.8 – Hidrogenações eletrocatalíticas - Estudo cinético

VI - Parte Experimental

VI.1 - Equipamentos e materiais usados

Para os estudos iniciais de voltametria cíclica, polimerização e preparação dos eletrodos modificados (EMs), foi usado uma cela cilíndrica com 15 mL de capacidade, rede de platina como eletrodo auxiliar (40 cm^2 de área), eletrodo de Ag/AgCl como referência e eletrodo de disco de carbono vítreo (ECV) de 3mm de diâmetro como eletrodo de trabalho. Também foi usado como eletrodo de trabalho uma placa de carbono vítreo de $15,8\text{ cm}^2$ de área, um conjunto de quatro bastões de grafite de 10 cm^2 de área cada um, em uma cela cilíndrica de 100 mL de capacidade e rede de platina de 164 cm^2 de área. No caso dos eletrodos de trabalho, as áreas referem-se a área recoberta pelo filme.

As hidrogenações eletrocatalíticas (HECs) foram realizadas em cela cilíndrica de 100 mL de capacidade. Usou-se um fio de platina como eletrodo auxiliar, eletrodo de Ag/AgCl como referência e uma placa de CV modificada como eletrodo de trabalho para os experimentos de determinação das constantes de velocidade. Os substratos usados foram benzaldeído, acetofenona, 2-cicloexen-1-ona, isoforona e fenilacetileno.

Para efetuar os experimentos eletroquímicos foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato PAR modelo 273, com aquisição dos dados pelo software M 270.

Para os experimentos de potencial de circuito aberto foi usado um potenciostato/galvanostato PAR Model 273, com aquisição de dados pelo programa M 352, um software usado para medidas de corrosão (potencial em função do tempo).

Para as análises de UV/Vis foi usado uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e os registros foram feitos em um espectrofotômetro HP modelo 8453 acoplado a um computador HP Vectra XA.

Para as análises de difração de Raios X usou-se uma lixa d'água A150, 13B da Carborundum abrasivos para lixar os bastões de grafite modificados. Estas amostras, na forma de pó, foram analisadas usando uma rotina de $0,02^\circ/4\text{s}$ de 10 a 90° em um Difrátômetro de Raios X D-5005 marca Siemens, sendo os dados comparados com uma base de dados fornecidos pelo software Powder diffraction file 1996.

As análises de MEV, morfologia, EDX e mapeamento de elementos químicos, foram feitas por um microscópio da marca LEO modelo 440, tendo acoplado a ele um detector de EDX- modelo 7060 e resolução 133 eV. As imagens foram feitas com uma

potência do feixe de elétrons (EHT) de 20,00 KV; distância de trabalho (WD) de 25 mm; detector SE1 (detector de elétrons secundários) e magnificação de 100x; 1000x; 3000x; 7000x e 10000x para caracterizar a morfologia das amostras, sendo que os gráficos de EDX foram feitos com a magnificação de 10000x e o mapeamento dos elementos com uma magnificação de 1000x. No caso do mapeamento foi analisada uma área de $367 \mu\text{m}^2$ da parte menos rugosa de cada amostra.

Para concentrar as soluções orgânicas foi utilizado um rotaevaporador do tipo Büchi, operando sob pressão reduzida de 20 mmHg.

Foram usados solventes e reagentes comerciais, purificados quando necessário.

Todos os substratos orgânicos foram destilados antes das reações de hidrogenação eletrocatalítica.

VI.2 – Sínteses

VI.2.1 – Preparação do sal *p*-hidroxibenzenossulfonato de sódio

Em balão de 250 mL de 3 bocas, adaptado com agitação magnética, funil de adição e condensador de refluxo, contendo 0,50 moles (47,00 g) de fenol aquecido à 50°C, adicionou-se gota a gota, sob agitação constante, 0,50 moles (26,80 mL) de H_2SO_4 concentrado e manteve-se em refluxo por 2hs à 100°C. Depois de resfriada, adicionou-se 50 ml de água destilada para solubilizar toda mistura reacional. Neutralizou-se o meio com NaHCO_3 e saturou-se com NaCl para que o produto precipitasse. Obteve-se um sólido branco cristalino na forma de agulha que foi filtrado em um funil de placa sinterizada e recristalizado com o mínimo de água.

Rendimento : 72,0 %.

^1H RMN (D_2O); δ (ppm); 3,9 (6H,s)*; 6,7(1H,d); 7,5 (1H,d); 9,7 (1H,d)

*Indica 3 moléculas de água de hidratação

VI.2.2 – Preparação do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio⁷⁰

Em balão de 500 mL de 3 bocas, adaptado com agitação magnética, funil de adição e condensador de refluxo, contendo 40 mL de metanol, foram adicionados 0,08 moles (1,84 g) de sódio metálico cortado em pequenos pedaços. Após a dissolução total

do sódio, foram adicionados 0,08 moles (20,00g) de *p*-hidroxibenzenossulfonato de sódio dissolvido em 195 mL de metanol. Homogeneizado o meio, adicionou-se lentamente, sob refluxo, 0,12 moles (9,55 mL) de brometo de alila previamente destilado e manteve-se em refluxo por 3 horas. Em seguida evaporou-se o máximo possível do metanol. A esta massa sólida obtida adicionou-se o mínimo de água destilada para que todo o NaBr formado se dissolvesse. Deixou-se na geladeira por algumas horas para que precipitasse o produto. Obteve-se um sólido branco cristalino na forma de escamas, que foi filtrado em um funil de placa sinterizada e recristalizado com o mínimo de água.

Rendimento: 62%

^1H RMN (CDCl_3); δ (ppm); 3,4 (4H,d)*; 4,5 (2H,d); 5,2 (1H,d); 5,4 (1H,d); 6,0 (1H,q); 6,9 (2H,d); 7,5 (2H,d).

*Indica 2 moléculas de água de hidratação.

VI.3 - Estudos eletroquímicos

VI.3.1 - Eletropolimerização do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio

Inicialmente os EMs foram preparados usando ECV. A preparação do filme poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico) se dá em uma cela contendo 2,5 mmol.L⁻¹ (0,068g) do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio em 10 mL de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. Através de 3 ciclovoltamogramas em uma faixa de potencial de +1 a +2V, a 10 mV.s⁻¹, o monômero polimeriza-se recobrindo o eletrodo de trabalho.

Os EMs também foram preparados usando bastões de grafite ou placa de CV. Na etapa da polimerização usou-se 20 mmol (0,544g) do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio dissolvidos em 80 mL de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ para a polimerização de um conjunto de 4 bastões ou 12,5 mmol (0,340g) do monômero para 50 mL de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ quando o eletrodo usado foi a placa de CV. Através de 6 ciclovoltamogramas (para os 4 bastões) ou 3 (para a placa de CV), o monômero polimeriza-se recobrindo o eletrodo de trabalho, na mesma faixa de potencial e velocidade de varredura citadas acima.

VI.3.2 - Preparação dos EMs mistos: Cu/Ni, Cu/Pd, Cu/Pt, Fe/Ni, Fe/Pd e Fe/Pt

O ECV modificado pelo filme polimérico foi imerso em uma solução aquosa saturada de CuSO_4 durante 1 hora, onde ocorre a troca dos íons H^+ do filme por Cu^{2+} . A seguir, este eletrodo foi lavado com água destilada e colocado em uma solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ onde foram feitos 4 voltamogramas em de $+0,4$ a $-0,8 \text{ V}$, a 10 mV.s^{-1} , para reduzir os íons de cobre. O mesmo procedimento foi realizado para preparar o EM Fe, sendo que neste caso foi usada uma solução ácida saturada de FeSO_4 (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

O EM Cu ou EM Fe foi então imerso nas soluções de Ni, Pd ou Pt para o respectivo banho *electroless*:

banho *electroless* de Ni : 10 mL de uma solução aquosa preparada a partir de 0,432g de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,277g de NaH_2PO_2 com pH ajustado para 8 com NH_4OH concentrado, à temperatura ambiente. Tempo de imersão: 1 hora para EM Cu e Fe.

banho *electroless* de Pd ou Pt : 10 mL de uma solução aquosa preparada a partir de 0,100g de PdCl_2 (ou PtCl_4), 0,190g de $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tartarato de sódio e potássio), 0,040g de NaH_2PO_2 e 0,256g de EDTA. Esta solução foi acidificada a $\text{pH}=2$ com HCl concentrado e aquecida à 70°C . Tempo de imersão: 1 hora para EM Cu e Fe, no caso da deposição de Pd; 30 minutos para o EM Cu e 1 hora para o EM Fe, no caso de deposição de Pt.

Após a deposição metálica *electroless* (DME), cada eletrodo (EM Cu/Ni, Cu/Pd, Cu/Pt, Fe/Ni, Fe/Pd e Fe/Pt) foi lavado com água destilada e colocado novamente em uma solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, onde foram feitos 4 voltamogramas, a 10 mV.s^{-1} , de $+0,4$ a $-0,8 \text{ V}$, para verificar a presença de partículas de Cu ou de Fe que não foram recobertas.

Após cada uma das etapas de preparação dos EMs: eletropolimerização do monômero, redução de Cu^{2+} (ou Fe^{2+}) no filme e deposição de Ni, Pd ou Pt, fez-se um ciclo voltamograma em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a 100 mV.s^{-1} , de 0 a -1 V , para verificar o valor da corrente de geração de hidrogênio (GH) de cada etapa.

No caso da DME de Ni usando bastões de grafite ou a placa de CV foi usada 80 mL da solução do banho *electroless*.

VI.3.3 - Preparação das amostras para análises de Difração de Raios X

Os EMs foram preparados como indicado no item V.3.2) usando-se bastões de grafite. Preparados os EM Cu, EM Fe e os EMs mistos, cada bastão foi lixado superficialmente e o pó obtido foi colocado em um porta amostras de vidro contendo uma cavidade no centro onde o pó da amostra foi alojado uniformemente. Todas as amostras foram preparadas desta forma e analisadas usando uma rotina de $0,02^\circ/4s$ de 10 a 90° .

VI.3.4 - Preparação das amostras para análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram usados também bastões cilíndricos de grafite para as análises de MEV, preparados como no item VI.3.2). Neste caso, foi cortada a extremidade inferior do bastão de grafite modificado, um anel com cerca de 3 mm de comprimento e diâmetro de 6,38 mm. Foram feitas análises de morfologia, mapeamento e análise semi-quantitativa por EDX dos EM Cu, EM Fe e EMs mistos.

VI.3.5 - Determinação dos potenciais redox dos íons nas condições experimentais

Foi feito um ciclovoltamograma de 0,6 à -0,8 V de uma solução aquosa de PdCl_2 e de uma solução de PdCl_2 , EDTA e tartarato de sódio e potássio ($\text{pH} = 2$), ambas na mesma concentração do banho *electroless* (item VI.3.2). Estes experimentos foram repetidos para platina (de 0,6 à -0,7 V) e níquel (de 0,2 à -1,2 V) de acordo com os componentes do banho *electroless* de cada um (item VI.3.2).

VI.3.6 - Medidas de potencial de circuito aberto na preparação dos EMs mistos

Foi usado uma cela contendo 80 mL de solução para DME de Ni, Pd e Pt (descritas no item VI.3.2). O eletrodo de trabalho (EM Cu ou Fe), preparado sobre quatro bastões de grafite, e um eletrodo de Ag/AgCl, usado como referência, foram mergulhados nestas soluções e conectados a um potenciostato para a leitura do potencial gerado no meio reacional, durante 30 minutos, usando o programa M 352.

Os experimentos acima foram repetidos variando-se o eletrodo de trabalho ou variando-se os componentes da solução, de acordo com a tabela 4, pg. 96.

VI.3.7 - Comportamento catalítico do filme na preparação de EMs Ni, Pd e Pt

VI.3.7.1 - Troca iônica seguida de redução eletroquímica

Preparação do EM Ni: em uma cela cilíndrica contendo 10 mL de uma solução aquosa 50 mmol.L^{-1} de Ni (NiSO_4) ($\text{pH}=7$) foi mergulhado um ECV contendo o filme polimérico por 1 hora. Em seguida, este EM foi retirado desta solução, lavado levemente com água destilada e colocado em outra cela idêntica contendo 10 mL de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, eletrodo de Ag/AgCl e fio de platina. Estes foram conectados ao potenciostato e coletados cinco voltamogramas de 0,1 a -0,7 V, 10 mV.s^{-1} . Após nova lavagem com água destilada, o EM foi colocado em uma cela com 10 mL de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para registro de um ciclo voltamograma de 0 a -1 V, 100 mV.s^{-1} .

O mesmo procedimento foi usado para troca iônica dos íons Pt e Pd (solução aquosa 50 mmol.L^{-1} de Pt (PtCl_4) e Pd (PdCl_2)) e redução eletroquímica dos mesmos em KCl.

VI.3.7.2 - Troca iônica seguida de redução química

Preparação do EM Ni: em uma cela contendo 10 mL de uma solução aquosa 50 mmol.L^{-1} de Ni (NiSO_4) e $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ de hipofosfito de sódio (sendo o pH ajustado para 2 com HCl_{conc}) foi mergulhado um ECV contendo o filme polimérico por 10 segundos, para ocorrer a troca iônica e redução química, simultaneamente. Em seguida, este EM foi retirado desta solução, lavado levemente com água destilada e colocado em outra cela idêntica contendo 10 mL de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, eletrodo de Ag/AgCl usado como referência e fio de platina como eletrodo auxiliar. Estes foram conectados ao potenciostato e traçou-se um ciclo voltamograma de 0 a -1 V, 100 mV.s^{-1} . Esta metodologia foi repetida para outros tempos de imersão na solução de NiSO_4 , variando-se de 20 a 1500 segundos, usando o mesmo EM e também usando EM idêntico para pH ajustado a 8 com $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{conc}}$, em vários tempos de imersão.

O mesmo procedimento foi usado para preparar os EMs de Pd e Pt (solução aquosa 50 mmol.L^{-1} de Pt (PtCl_4) e de Pd (PdCl_2) e $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ de hipofosfito de sódio), em vários tempos de imersão, com pH ajustado para 2 com HCl_{conc} e para 8 ajustado com $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{conc}}$.

VI.3.7.3 - Espectroscopia de UV/Vis. – interação do grupo sulfonato com os íons Ni^{2+} , Pd^{2+} e Pt^{2+}

→ as soluções com pH = 2 foram acidificadas com HCl_{conc}

→ as soluções com pH = 8 foram basificadas com $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{conc}}$.

A) Interação com os íons Ni^{2+}

Foram feitas análises de UV/Vis., de 190 a 450 nm, de uma solução:

- $3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ni^{2+} (NiSO_4), em água, em pH=7;
- $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido *p*-toluenossulfônico (ac. pts), em pH=7;
- $3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ni^{2+} (NiSO_4), em ac. pts $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em pH= 7 e pH= 2
- $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ni^{2+} (NiSO_4), em ac. pts $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em pH=8

B) Interação com os íons Pd^{2+}

Foram feitas análises de UV/Vis., de 190 a 300 nm, de uma solução:

- $16,8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Pd^{2+} (PdCl_2), em água, em pH=7;
- $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de ac. p-ts, em pH=7;
- $16,8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Pd^{2+} (PdCl_2), em ac. pts $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em pH=7;
- $1,13.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Pd^{2+} (PdCl_2), em ac. pts $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em pH=2 e pH=8

C) Interação com os íons Pt^{2+}

Foram feitas análises de UV/Vis., de 190 a 350 nm, de uma solução:

- $9,5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Pt^{2+} (PtCl_4), em água, em pH=7;
- $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de ác. pts, em pH=7;
- $4,75.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Pt^{2+} (PtCl_4), em ác. pts $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH= 7, pH= 2 e pH=8

VI.3.8 - Hidrogenações eletrocatalíticas - Estudo cinético

Para os experimentos de HEC usou-se uma cela contendo 50 mL de H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹ e 1 mmol (0,02 mol.L⁻¹) do substrato a ser hidrogenado, aplicando-se -0,7V. Usou-se como eletrodo de trabalho os EMs*, preparados sobre a placa de CV. Os substratos testados foram benzaldeído (**1**), acetofenona (**2**), 2-cicloexen-1-ona (**3**), isoforona (**4**) e fenilacetileno (**5**). Os experimentos foram acompanhados pelo decaimento da banda de absorção no UV/Vis. característica de cada substrato**. Foi acompanhada a absorbância até o segundo tempo de meia vida para todos os experimentos.

* EM Cu, Cu/Ni, Cu/Pd, Cu/Pt, Fe, Fe/Ni, Fe/Pd e Fe/Pt

** (**1**) (284 nm); (**2**) (245nm); (**3**) (239nm); (**4**) (229nm); (**5**) (235 e 245 nm).

VII – RESULTADOS E DISCUSSÃO

VII– Resultados e Discussão

VII.1 – Eletropolimerização do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio

VII.2 – Preparação dos Eletrodos Modificados (EMs)

VII.2.1 - Preparação dos EMs Cu e Fe

VII.2.1 - Preparação dos EMs mistos

VII.3 – Caracterização dos EMs mistos

VII.3.1 - Geração de hidrogênio (GH)

VII.3.2 - Difração de Raios X

VII.3.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

VII.4 – Determinação do mecanismo de deposição metálica

VII.5 – Comportamento catalítico do filme na preparação de EMs de Ni, Pd e Pt

VII.5.1 - Preparação do EM Ni

VII.5.2 - Preparação do EM Pd

VII.5.3 - Preparação do EM Pt

VII.5.4 - Comparação da eficiência entre estes EMs

VII.5.5 - Proposta de mecanismo da catálise do filme poli-(éter alílico do ac. *p*-benzenossulfônico) na preparação dos EMs de Ni, Pd e Pt

VII.6 – Conclusões a respeito dos processos de deposição metálica envolvidos na preparação dos EMs mistos

VII.7 – Hidrogenações Eletrocatalíticas

VII.7.1 - Estudo cinético - determinação da reatividade dos EMs

VII.7.2 - Comparação da reatividade do EM misto de platina (Cu/Pt) com outros EMs de platina

VII – Resultados e discussão

VII. 1- Eletropolimerização do monômero éter alílico do *p*-benzenossulfonato de sódio

Como já foi dito na introdução, a formação do filme polimérico inicia-se pela oxidação anódica de uma molécula do monômero que leva a uma reação química em cadeia formando um polímero que recobre a superfície do eletrodo de trabalho.

De acordo com o mecanismo de eletropolimerização do monômero (esquema 1, pg. 36), o filme formado – poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico) – possui uma estrutura na qual os anéis benzênicos não são coplanares, com alívio das tensões devidos à presença de grupos volumosos ligados ao anel. Isto impede a ressonância entre os anéis e, conseqüentemente, o filme não é condutor^{82,84}. A figura 1 mostra os ciclovoltagramas referentes a esta eletropolimerização.

Figura 1: Eletropolimerização do monômero *p*-benzenossulfonato de sódio, usando **A)** ECV, **B)** placa de CV e **C)** bastões de grafite, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, de 1 a 2 V, à 10 mV.s^{-1} .

Como vemos na figura 1, o filme que se forma recobre a superfície do eletrodo em uma grande extensão já no primeiro ciclo voltamograma. No segundo ciclo ainda ocorre a oxidação do monômero, mas em uma extensão bem menor. Isto indica que ainda deve existir uma parte do eletrodo que não foi revestida, a qual permite que algumas moléculas ainda sejam oxidadas. Como no terceiro ciclo a corrente cai para valores residuais, isto indica que toda a superfície do eletrodo deve estar recoberta pelo filme. Podemos, então, classificá-los como filmes isolantes, pois, três ciclos são necessários para isolar a superfície do eletrodo de trabalho, impedindo a oxidação de novas moléculas do monômero.

A eletropolimerização do monômero é feita em baixa velocidade de varredura, 10 mV.s^{-1} , porque assim se obtém vários iniciadores da reação química que dá origem ao polímero. A figura 1 mostra que sua oxidação ocorre em torno de $+1,7 \text{ V}$ e, nesta velocidade de varredura, os respectivos voltamogramas cíclicos possuem um aspecto irreversível.

Como descrito na literatura^{70,82,84}, a eletropolimerização do monômero forma filmes estáveis, reprodutíveis e com boa estabilidade química e mecânica. Porém, na faixa de potencial usada para a polimerização, o filme não é eletroativo e o decréscimo na corrente durante a ciclagem revela sua pobre condutividade^{82,84}.

No entanto, a vantagem deste polímero é que ele pode tornar-se uma matriz efetiva^{70,71,82,84}, uma vez que os grupos sulfonatos podem fazer troca iônica de seus íons H^+ por uma variedade de íons metálicos. Estes íons reduzidos à forma metálica tornam o EM apto para reações de hidrogenação eletrocatalítica dependendo, sua eficiência, da eletroatividade dos metais nele inseridos.

Quanto à espessura, podemos inferir que são filmes finos, pois estando o eletrodo isolado já no terceiro ciclo voltamétrico, novas moléculas do monômero não serão oxidadas para aumentar sua espessura.

Próximo a $+2,0 \text{ V}$ (figura 1), ocorre a reação de desprendimento de oxigênio da oxidação da água (RDO), o que causa o acréscimo da corrente neste potencial.

A caracterização do filme foi feita por MEV-EDX, onde os elementos constituintes da cadeia polimérica - carbono, enxofre e oxigênio - foram detectados e encontrados na proporção esperada. Estes resultados serão discutidos no item VII.3.3, pg. 71.

VII.2- Preparação dos Eletrodos Modificados (EMs)

Preparou-se EMs de cobre e ferro, a partir do filme poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico) por troca iônica seguida de redução eletroquímica. Nestes depositou-se níquel, paládio e platina usando as condições da técnica de DME, preparando eletrodos modificados que denominamos de EMs mistos.

VII.2.1 - Preparação dos EMs Cu e Fe - troca iônica/redução eletroquímica

Como a polimerização é feita em meio ácido, o contra-íon dos grupos sulfonatos do filme é H^+ . Em contato com uma solução saturada de $CuSO_4$ ou $FeSO_4$ ocorre a troca iônica destes pelos íons Cu^{2+} ou Fe^{2+} que, reduzidos, tornam o polímero uma matriz efetiva. Foram escolhidas soluções saturadas para garantir uma troca iônica rápida e eficiente através do deslocamento do equilíbrio químico das espécies pelo excesso de íons de cobre ou ferro.

Foi feito um estudo para avaliar o tempo de imersão mais eficiente na preparação do EM Cu. Verificou-se que o EM imerso na solução de $CuSO_{4(s)}$ durante 60 minutos apresentou o melhor resultado, pois neste tempo os valores de corrente nos picos redoxes do cobre eram maiores do que os obtidos nos outros tempos (figura 2).

Figura 2: Primeira onda de redução e oxidação dos íons Cu em $KCl\ 0,1\ mol.L^{-1}$, de vários experimentos em diferentes tempos de imersão na solução de $CuSO_4$, de 0 a $-1\ V$, a $10\ mV.s^{-1}$.

Esperar-se-ia que quanto maior o tempo de imersão, melhor deveria ser o resultado, porém vimos que na prática isto não ocorre. Conforme o polímero fica imerso na solução dos íons metálicos, sua morfologia pode alterar-se e um tempo muito grande de imersão pode ocasionar mudanças estruturais no polímero que prejudicam a troca iônica ou a manutenção dos íons ali presentes.

No caso da preparação do EM Fe, repetiu-se o tempo de imersão - 60 minutos - em uma solução saturada de FeSO_4 acidificada com H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) para evitar a formação de íons Fe^{3+} . A presença de Fe^{3+} não é conveniente porque o ferro neste estado de oxidação é muito instável e forma outras espécies, como óxidos, tornando mais difícil a obtenção do ferro metálico. Já Fe^{2+} é estável e esta espécie iônica é garantida pela presença de ácido, que evita sua oxidação espontânea.

Em seguida, estes íons são reduzidos eletroquimicamente a Cu^0 ou Fe^0 , através de varreduras sucessivas em uma faixa de potencial adequada, formando o EM Cu ou EM Fe. Estes ciclovoltagemogramas, feitos em KCl, podem caracterizar estes EMs pelos picos redox característicos do Cu ou do Fe (figura 3).

Como a varredura de potencial começa em $+0,4 \text{ V}$ e vai para $-0,8 \text{ V}$, no início os íons Cu^{2+} ou Fe^{2+} são reduzidos a Cu^0 ou Fe^0 , respectivamente. Como no caso do EM Fe a troca iônica é feita em solução saturada em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), não deve haver íons Fe^{3+} no filme (figura 3-B).

É importante salientar que para a preparação dos EMs mistos, são feitas apenas varreduras no sentido de redução dos íons de cobre e ferro para evitar a reoxidação e diminuição da concentração destes no polímero.

Figura 3: Ciclovoltagemograma da redução e oxidação **A)** dos íons Cu^{2+} após troca iônica em disco de CV e **B)** dos íons Fe^{2+} após troca iônica em placa de CV, em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, de $+0,4$ a $-0,8 \text{ V}$, a 10 mV.s^{-1} . Caracterização do Cu e Fe no filme polimérico.

VII.2.2 - Preparação dos EMs mistos: Cu/Ni, Cu/Pd, Cu/Pt, Fe/Ni, Fe/Pd e Fe/Pt - deposição metálica de Ni, Pd e Pt nos EM Cu e EM Fe

Para a utilização de EMs nas reações de hidrogenação eletrocatalítica, estes devem ser eletroativos na geração de hidrogênio atômico (GH - assunto discutido no item VII.3.1, pg. 64), espécie que reage com os substratos orgânicos insaturados.

Como Ni, Pd e Pt são metais mais eletrocatalíticos que cobre e ferro, partículas destes metais foram depositadas nos EM Cu e EM Fe. Uma vez que o objetivo do trabalho era a preparação de EMs mistos, o método escolhido foi a deposição metálica *electroless*.

Assim, os EM Cu e EM Fe foram mergulhados nas respectivas soluções para o banho *electroless*, sendo que neste caso também foi feito um estudo de melhor tempo de imersão.

Verificou-se que para o EM Cu o tempo necessário foi 60 minutos para a DME de Ni e Pd e 30 minutos para Pt. Para o EM Fe, o tempo de imersão para Ni, Pd e Pt foi de 60 minutos.

No caso dos EMs Cu e Fe, pode-se avaliar a máxima concentração de metal no polímero pelos picos de redução características de cada metal nos ciclovoltagramas no momento da redução eletroquímica. Já no caso da DME, as partículas de Ni, Pd e Pt são reduzidas quimicamente pelo agente redutor (hipofosfito de sódio) e, por isso, o melhor tempo de imersão no banho *electroless* foi avaliado indiretamente pela GH molecular (item VII.3.1), pois quanto maior a concentração de metal, maior a GH.

Os EMs resultantes apresentam um valor de corrente na GH maior que a GH do EM Cu e Fe e que não aumenta consideravelmente com o aumento do tempo de imersão. Isto ocorre porque a massa de metal aumenta mais rapidamente do que o aumento da superfície, da mesma forma que a superfície de uma esfera aumenta ao quadrado e o seu volume aumenta ao cubo.

Quando cada um destes eletrodos é colocado em solução de KCl e feito um ciclovoltagrama, observa-se que os picos redox do Cu ou do Fe não aparecem mais com a mesma intensidade, mas alguns picos suaves indicam que pode existir ainda partículas de Cu⁰ ou Fe⁰ que não foram revestidas por Ni⁰, Pd⁰ ou Pt⁰ (figura 4).

Figura 4: Ciclovoltamogramas da redução e oxidação dos íons Cu^{2+} e Fe^{2+} após troca iônica e após DME de Ni, Pd e Pt de 0,4 a -0,8 V, a 10 mV.s^{-1} , em placa de CV. A) EM Cu/Ni; B) EM Fe/Ni; C) EM Cu/Pd; D) EM Fe/Pd; E) EM Cu/Pt e F) EM Fe/Pt.

A reprodutibilidade na preparação dos EMs pode ser avaliada pela quantidade de metal presente no polímero. Assim os ciclovoltamogramas da figura 4 (linha 1) de diferentes preparações podem ser comparados para monitorar a presença de cobre e ferro. A presença dos metais níquel, paládio e platina é acompanhada pelos valores de

corrente na GH. Desta forma, observou-se que os EMs mistos de cobre são reprodutíveis, mas os de ferro não.

Um problema encontrado na preparação do EM Cu/Pd é o espelhamento da cela eletroquímica e da placa de CV durante o processo de deposição metálica *electroless*. O espelhamento indica que as partículas de paládio estão sendo depositadas de maneira contínua e isto resulta em uma menor área superficial (não particularizada) e, conseqüentemente, em uma menor reatividade.

Para evitar o espelhamento tentou-se alterar as condições do banho como menores tempos de imersão, temperaturas mais baixas e eliminar qualquer resíduo metálico que pudesse agir como iniciador da deposição lavando a cela eletroquímica com água régia. Como PdCl₂ possui custo alto, sua preparação não é tão vantajosa porque é necessário preparar várias vezes o mesmo EM para se obter um sem espelhamento.

VII.3 – Caracterização dos EMs

VII.3.1 – Geração de hidrogênio

Nas HECs, o EM tem a função de gerar H[•], espécie que é transferida para as insaturações dos compostos orgânicos, na superfície do eletrodo, hidrogenando-os. Assim, um EM adequado para estas reações deve apresentar alta eficiência eletrocatalítica na geração de H[•].

Uma maneira indireta de se avaliar a eletroatividade de EMs é, portanto, pela geração de hidrogênio (GH) atômico (H[•]) ou molecular (H_{2(g)}) a partir de uma solução ácida^{65,66} ou básica^{82,84}, avaliada por voltametria cíclica, varrendo para valores negativos de potencial. Desta forma, a GH é usada como avaliação preliminar do comportamento eletrocatalítico dos EMs.

Podemos obter informações importantes analisando um voltamograma de GH, tais como: avaliar qual EM será mais eficiente; encontrar o potencial adequado a ser aplicado nas HECs e avaliar, de maneira indireta, a quantidade de metal contido no polímero.

A eficiência de um EM está relacionada com o gasto de energia para gerar $\text{H}^\bullet$ e com o tempo de reação.

Figura 5: Ciclovoltamograma genérico mostrando o potencial que se inicia a geração de $\text{H}^\bullet$, e sua respectiva reação química.

Observando a figura 5, no potencial onde ocorre a inflexão da curva (ponto A), a corrente cai para valores negativos significando o início da redução de H^+ (de uma solução ácida) pelo metal, formando hidrogênio atômico. Este potencial, que é característico de cada metal, é que nos dará informação de qual EM será mais eletrocatalítico, pois aquele que possuir o metal que começa a gerar $\text{H}^\bullet$ em um potencial menos negativo, implicará em um menor gasto de energia.

Quanto ao tempo de reação, um estudo cinético pode nos revelar qual EM é mais eficiente para as HEC a partir das constantes de velocidade (k) de cada reação, assunto que será discutido no item VII.7.1, pg. 122.

A observação do formato da curva de GH é importante para decidir qual o potencial mais adequado a ser aplicado nas HECs. Conforme se varre para valores mais negativos de potencial, começa a formar-se hidrogênio molecular pela reação entre dois $\text{H}^\bullet$ devido à alta concentração desta espécie formada. Em -1,0 V (ponto B da curva) ocorre, portanto, a máxima formação de $\text{H}_{2(\text{g})}$. Uma vez que $\text{H}^\bullet$ é que reage com os substratos orgânicos insaturados, o potencial aplicado deve ser após a inflexão da curva, porém não deve ser muito negativo para se evitar a grande formação de $\text{H}_{2(\text{g})}$. Como este é gerado também na superfície do EM sua evolução impede a aproximação dos

substratos além de um gasto de energia desnecessária, sendo assim uma reação paralela indesejável.

Outra informação é a avaliação indireta da concentração de metal contida no polímero. Quanto maior esta concentração, maior será a corrente de geração de $H_2(g)$ em -1,0 V. Assim, o ponto B é importante para avaliar esta concentração, que pode ser aumentada com maiores tempos de imersão na solução de troca iônica ou no banho *electroless*.

Quando um metal é introduzido no polímero, a GH deve aumentar. Assim, o aumento da corrente na GH e o potencial que ocorre a inflexão da curva indicam a presença deste metal. Se um metal mais eletrocatalítico recobrir o primeiro (EM misto), a corrente em -1,0 V deve aumentar ainda mais e a inflexão da curva ocorrerá em um potencial menos negativo, indicando a melhora da eletroatividade do EM. Por isso, entre as etapas de preparação de cada EM, foi feito um voltamograma de GH.

A figura 6 mostra os voltamogramas correspondentes às GHs de cada etapa da preparação dos EMs mistos de cobre e de ferro – placa polida; polímero; após a redução de cobre ou de ferro; após deposição de Ni^0 , Pd^0 ou Pt^0 .

Figura 6: Voltamogramas correspondentes à GH do eletrodo polido, do polímero, do EM Cu e de Fe e A) EM Cu/Ni, B) Fe/Ni, C) Cu/Pd, D) Fe/Pd, E) Cu/Pt e F) Fe/Pt, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, de 0 a -1 V , a 100 mV.s^{-1} , em placa de CV.

Comparando os voltamogramas de um mesmo EM, podemos observar que a corrente aumenta para valores negativos conforme passamos pelas etapas de preparação, e isto ocorre em todos os casos. Também observamos que o potencial de inflexão da curva torna-se menos negativo, indicando que os EMs vão se tornando mais eletrocatalíticos com a introdução dos metais.

Comparando os voltamogramas dos EMs mistos entre si (figura 6 - linha 4, de A a F), vemos que a eletroatividade dos metais aumenta na ordem $\text{Ni}^0 < \text{Pd}^0 < \text{Pt}^0$, tanto para os EMs mistos de cobre quanto para os EMs mistos de ferro. A figura 7 mostra esta comparação.

Figura 7: Comparação entre os voltamogramas correspondentes à GH dos EMs mistos A) de cobre e B) de ferro.

A partir dos gráficos acima, obteve-se as correntes de GH de cada EM nos potenciais -0,4, -0,7 e -1,0 V e confeccionou-se a tabela 1 para a comparação da eletroatividade dos metais nobres.

Tabela 1: Correntes obtidas nos potenciais -0,4, -0,7 e -1,0 V dos voltamogramas dos EMs mistos de cobre e ferro, a partir dos gráficos da figura 7.

EMs mistos de Cu ⁰				EMs misto de Fe ⁰			
EMs	i (mA)			EMs	i (mA)		
	-0,4 V	-0,7 V	-1,0 V		-0,4 V	-0,7 V	-1,0 V
Cu	-9,0	-48,0	-155,0	Fe	-7,7	-78,3	-197,0
Cu/Ni	-12,9	-105,9	-322,3	Fe/Ni	-15,9	-103,9	-238,5
Cu/Pd	-87,3	-290,9	-528,3	Fe/Pd	-15,5	-236,6	-546,8
Cu/Pt	-140,0	-441,0	-821,4	Fe/Pt	-16,3	-257,5	-598,4

Fica claro que o EM Cu/Pt deve ser o mais eletrocatalítico, pois em todos os potenciais estudados este é o eletrodo que possui a maior corrente de geração de H[•] (tabela 1), que já é alta em -0,4 V. Em seguida, o EM Cu/Pd deve ser o mais eficiente.

VII.3.2 – Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram feitas para caracterizar os diferentes elementos presentes nos eletrodos de acordo com a estrutura cristalina de cada um.

As figuras 8 e 9 mostram os padrões de raios X das amostras referentes aos EMs mistos de cobre.

A figura 8 mostra o padrão de raios X do eletrodo de bastão de grafite, EM pelo filme poli-(éter alílico do ác. *p*-benzenossulfônico), EM Cu, Cu/Pt, Cu/Pd e Cu/Ni sem ampliação dos eixos. Aparecem apenas as fases características da grafite.

Figura 8: Padrão de raios X do eletrodo de grafite, do eletrodo com o filme e dos EMs de Cu, Cu/Pt, Cu/Pd e Cu/Ni, sem ampliação dos eixos.

A figura 9 mostra a ampliação do eixo y para identificar as fases características dos metais nos EMs mistos de cobre.

Os valores obtidos pelo difratograma C do EM Cu são característicos do Cu_2O (36,61) e $6\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (60,04). Os valores obtidos pelo difratograma D do EM Cu/Pt são característicos do PtCl_4 ortorrômico. Não foi possível calcular o diâmetro da partícula porque não se obteve 3 valores característicos do PtCl_4 ortorrômico.

Figura 9: Padrão de raios X: **A)** do eletrodo de grafite, **B)** do eletrodo com o filme e dos EMs de **C)** Cu, **D)** Cu/Pt, **E)** Cu/Pd e **F)** Cu/Ni, com ampliação do eixo y.

Figura 10: Padrão de raios X do eletrodo de grafite, do eletrodo com o filme e dos EMs de Fe, Fe/Pt, Fe/Pd e Fe/Ni, sem ampliação dos eixos.

A figura 11 mostra a ampliação do eixo y para identificar as fases características dos metais nos EMs mistos de ferro.

Figura11: Padrão de raios X: **A)** do EM Fe, **B)** EM Fe/Ni, **C)** EM Fe/Pd e **D)** Fe/Pt, com ampliação do eixo y.

A técnica de difração de raios X é para a detecção de partículas que tenham um arranjo cristalográfico definido, por exemplo, estrutura cúbica, tetragonal, quadrado planar, etc. Como pelo estudo de geração de hidrogênio detectou-se indiretamente a presença dos metais em questão, concluiu-se que as partículas devem estar no polímero, mas devem possuir uma forma amorfa e por isso não são detectados por esta técnica.

VII.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV-EDX foram realizadas para fazer a caracterização dos EMs, uma vez que não foi possível caracterizá-los pela técnica de raios X.

A micrografia do filme polimérico mostra que este é rugoso apresentando vales.

Através do mapeamento foi possível verificar a disposição dos elementos pela amostra. Observou-se que o Pd aglomera-se em certas regiões. Os demais elementos se mostraram com uma distribuição uniforme.

A análise do filme indicou a presença de carbono (82,44%), que é a soma deste elemento presente no filme e da própria grafite, a presença de oxigênio (16,43%) e enxofre (1,13%). Estas proporções estão de acordo com as proporções destes elementos na estrutura molecular do filme sulfonato. A micrografia mostra a morfologia do eletrodo revestido pelo filme e os mapeamentos destes elementos mostram que o revestimento se deu de forma uniforme (figura 12-A,B e C)

Figura 12: A) Micrografia do filme poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico), B) mapeamento do oxigênio e C) mapeamento do enxofre.

A caracterização do EM Cu pela análise MEV-EDX mostra a presença das partículas de cobre (5,02%) e o mapeamento mostra que estas estão depositadas de forma heterogênea, com segregações (figura 13-A, B)

Figura 13: A) Micrografia do EM Cu e B) Mapeamento do cobre.

A análise de MEV-EDX do EM Cu/Pt indicou a presença de platina (5,03%) e cobre (12,13%). Os mapeamentos destes elementos mostram que as partículas estão distribuídas de forma uniforme (figura 14-A,B e C)

Figura 14: A) Micrografia do EM Cu/Pt, B) Mapeamento da platina e C) Mapeamento do cobre.

As análises do EM Cu/Pd mostram a presença de paládio (6,85%) e cobre (13,98%). O mapeamento indica a deposição das partículas de paládio de forma segregada e o mapeamento de cobre indica a deposição homogênea das partículas deste metal (figura 15-A, B e C)

Figura 15: A) Micrografia do EM Cu/Pd, B) Mapeamento do paládio e C) Mapeamento do cobre.

As análises do EM Cu/Ni mostram a presença de níquel (8,33%) e cobre (9,32%). O mapeamento indica a deposição homogênea das partículas de níquel e algumas áreas de segregação das partículas de cobre (figura 16-A, B e C)

Figura 16: A) Micrografia do EM Cu/Ni, B) Mapeamento do níquel e C) Mapeamento do cobre.

A micrografia do EM Fe mostra regiões distintas. O mapeamento da região A mostra a presença de 70,33% de ferro e a região B 0,02% indicando a segregação das partículas deste metal em algumas regiões da amostra (figura 17-A, B).

Figura 17: A) Micrografia do EM Fe, B) Mapeamento do ferro.

As análises do EM Fe/Pt mostram a presença de platina (3,67%) e ferro (10,24%). O mapeamento indica a deposição homogênea das partículas destes dois metais (figura 18-A, B e C)

Figura 18: A) Micrografia do EM Fe/Pt, B) Mapeamento da platina e C) Mapeamento do ferro.

As análises do EM Fe/Pd mostram a presença de paládio (1,02%) e ferro (8,71%). O mapeamento indica a deposição uniforme de ferro e paládio pela amostra (figura 19-A, B e C)

Figura 19: A) Micrografia do EM Fe/Pd, B) Mapeamento do paládio e C) Mapeamento do ferro.

As análises do EM Fe/Ni mostram a presença de níquel (5,58%) e ferro (9,43%). O mapeamento indica a deposição homogênea das partículas destes metais (figura 20-A, B e C)

Figura 20: A) Micrografia do EM Fe/Ni, B) Mapeamento do níquel e C) Mapeamento do ferro.

As análises de MEV-EDX confirmaram a presença dos metais na malha do polímero.

As partículas metálicas foram detectadas em baixa proporção porque são em relação à quantidade de carbono da amostra, que é muito maior (grafite).

As análises dos EMs de cobre e ferro mostraram que estes elementos ficam segregados em certas regiões da amostra. Porém, após o depósito dos metais nobres, os mapeamentos de cobre e ferro mostraram que estes estão dispersos pela amostra. Isto indica que a morfologia do polímero pode ter mudado devido ao banho *electroless* o que resultou na dispersão destas partículas.

Quanto à proporção, vemos que a platina é o metal que aparece em menor quantidade nos EMs mistos de cobre e paládio nos EMs mistos de ferro. De uma maneira geral, as partículas de níquel, paládio e platina foram detectadas em uma menor proporção que cobre e ferro em todos os casos.

O próximo estudo foi feito para se saber como estas partículas foram depositadas no polímero.

VII.4 - Determinação do mecanismo de deposição metálica

Deposição metálica *electroless* (DME) versus deposição galvânica (DG)

Para a determinação do mecanismo de deposição metálica de níquel, paládio e platina nos EMs mistos propôs-se a hipótese de que estas deposições ocorrem por deslocamento galvânico (DG) e/ou *electroless* (DME).

Para isto, alguns pressupostos foram fundamentais. Considerou-se que:

1) a DG depende da diferença de potencial entre as partículas de Cu ou Fe e os íons de níquel, paládio e platina na solução. Esta deposição ocorre quando o potencial de redução da espécie metálica contida no filme é menor que o potencial de redução dos íons da espécie presente na solução. Quanto maior esta diferença, mais rápida é esta reação redox.

2) a DME depende da redução química dos íons Ni, Pd ou Pt em solução pelos elétrons do hidreto (fornecido pelo NaH_2PO_2) ligado às partículas de metal no filme: Cu, Fe, Ni, Pd ou Pt.

3) o potencial varia no tempo com a concentração de materiais eletródicos ($E = R \times i$). Num meio onde o eletrólito suporte tem concentração muito superior aos reagentes, a variação da resistência é desprezível; assim, o potencial varia com a corrente que por sua vez varia com a velocidade da reação redox. Se o meio for bifásico, o aumento da superfície do metal corresponde ao aumento da velocidade da reação e, conseqüentemente da corrente e do potencial.

4) as partículas metálicas que forem sendo consumidas na DG apresentarão uma variação inicial grande do potencial para estabilizar-se após seu tamanho ser bastante reduzido ou a partícula se solubilizar (oxidada na forma de íons).

5) diferentes materiais condutores em contato através de um meio condutor apresentam uma diferença de potencial que pode variar muito lentamente com o tempo se a reação eletródica tiver uma velocidade baixa ou, tendo uma velocidade maior, for significativo o fornecimento pelo meio de material eletródico envolvido na reação (alta

concentração) mantendo-se constante (efeito similar ao de tampão ou de velocidade de primeira ordem).

6) a presença de uma alta concentração de NaH_2PO_2 na DME pode estabilizar a velocidade da redução dos íons, estabilizando assim a corrente e o potencial.

7) a complexação de íons Ni, Pd ou Pt (DME) é uma reação em equilíbrio havendo em solução tanto íons livres como complexados. Um complexo metálico estável demandará uma maior energia potencial para ser reduzido a metal. Assim, o processo de transferência direta de elétrons envolvendo íons não complexados deverá ocorrer preferencialmente por DG. Os complexos metálicos podem ser reduzidos a metal pelo processo DME.

8) Na DME a etapa inicial do processo é a interação entre cobre ou ferro metálico e o agente redutor (NaH_2PO_2) e não a diferença de potencial entre estas partículas metálicas com os íons dos metais nobres. Desta forma, não importa se estes íons estão complexados para ocorrer a DME deles.

Tendo em vista estas considerações, a metodologia usada para se chegar ao mecanismo de deposição metálica foi usar duas estratégias:

- a) determinação dos potenciais redox dos íons em solução aquosa e em solução dos agentes complexantes.
- b) registro do potencial da cela e sua evolução no tempo em circuito aberto para diferentes composições dos reagentes.

A seguir, estão os resultados e as discussões envolvidas nestas duas estratégias.

A hipótese de ocorrer DG baseou-se nos valores de potencial padrão de redução da tabela 2. Neste caso, os EM Cu e EM Fe estariam sendo usados como eletrodos de sacrifício para a deposição metálica de Ni, Pd e Pt, onde os íons destes metais agiriam como agentes oxidantes das partículas de Cu e Fe, formando íons Cu^{2+} e Fe^{2+} , que ficariam em solução e partículas de Pt, Pd ou Ni ficariam na malha do polímero. Este último processo levaria aos EM de Pt, Pd e Ni e não os EMs mistos esperados.

Tabela 2: Potenciais de redução padrão (solução 1mol.L⁻¹)⁸⁶

Espécies	E ⁰ (V/ENH)	Espécies	E ⁰ (V/ENH)
Ni ²⁺ /Ni	-0,25	(PtCl ₄) ²⁻ /Pt *	+0,755
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	(PtCl ₆) ²⁻ /(PtCl ₄) ²⁻ *	+0,68
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0,77	Pd ²⁺ /Pd	+0,951
Cu ²⁺ /Cu	+0,34	(PdCl ₄) ²⁻ /Pd *	+0,591
Pt ²⁺ /Pt	+1,18	(PdCl ₆) ²⁻ /(PdCl ₄) ²⁻ *	+1,288

onde ENH significa eletrodo normal de hidrogênio

* Como a deposição de paládio e platina são feitas em pH = 2, ajustado com HCl, estes íons devem estar em solução na forma de clorocomplexos.

No entanto, é preciso considerar 3 fatores:

1) A tabela 2 de potencial padrão de redução indica o potencial de redução do elemento em uma concentração 1mol.L⁻¹ (vs. ENH). Na realidade não se tem concentração 1mol.L⁻¹ dos elementos na solução (íons de Ni, Pd e Pt).

2) Os íons dos metais nobres, na presença de agentes complexantes, têm seus potenciais redox alterados, porque os complexos estabilizam os íons.

3) Outro fato é que estando Cu⁰ e Fe⁰ como partículas no filme, seus potenciais redox podem ser diferentes porque no filme as partículas estão fixadas, tornando a transferência de elétrons mais fácil do que para os íons em solução.

Por isso foram feitos experimentos para se obter o potencial de redução experimental das espécies nas condições usadas.

Obteve-se o potencial experimental de redução (usando Ag/AgCl (referência) e CV (eletrodo de trabalho) dos íons níquel, paládio e platina em solução aquosa e também em uma solução ácida (pH=2) com EDTA e tartarato de sódio e potássio, agentes complexantes, onde as concentrações das espécies são aquelas usadas no banho *electroless*. A figura 21 mostra estes resultados.

⁸⁶ Atkins, P.; Jones, L.; “Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente”, 2001, Apêndice 2,A 17, ed. Bookman.

Figura 21: Potenciais de redução obtidos experimentalmente **A)** do paládio (PdCl_2) em água e em meio ácido com EDTA, tartarato de sódio e potássio; **B)** da platina (PtCl_4) em água e em meio ácido com EDTA, tartarato de sódio e potássio e **C)** do níquel (NiSO_4) em água e em meio básico.

Desta forma, comprovou-se que na presença de agentes complexantes os potenciais de redução destes íons são deslocados para valores mais negativos, pois é necessário um potencial maior para ocorrer a redução, uma vez que os íons metálicos complexados são mais estáveis que os íons em solução.

Os ciclovoltagemogramas do filme com cobre e do filme com ferro mostram os potenciais redox destes metais nas condições experimentais. A figura 22 mostra estes resultados.

Figura 22: Potenciais de redução e oxidação obtidos experimentalmente dos íons **A)** de cobre (CuSO_4) no filme e **B)** de ferro (FeSO_4) no filme.

Os potenciais de redução e oxidação dos metais cobre e ferro podem não ser sempre estes, pois a morfologia do filme pode alterar-se com as reações que nele ocorrem. Se olharmos a figura 4, veremos que estes potenciais redox não aparecem exatamente no mesmo valor para EMs diferentes de cobre e ferro.

A partir dos dados obtidos das figuras 21 e 22, construiu-se a tabela 3 que contém os valores experimentais de potencial das espécies envolvidas nestes estudos.

Tabela 3: Potenciais experimentais referentes à primeira onda de redução dos íons Ni^{2+} , Pd^{2+} e Pt^{2+} em água e na presença de agentes complexantes e potenciais experimentais referentes à primeira onda de oxidação das partículas de cobre e ferro contidos no filme.

Espécies	E (mV vs. Ag/AgCl)		
	A em água (condições p/ DG)	B com agentes complexantes (condições p/ DME)	C no filme
$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ *	-43	-350	-----
$\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ *	+212	-320	-----
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$	-830	-1038	-----
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	-----	-----	-12
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$	-----	-----	-96

* ou clorocomplexos

É importante notar que os valores de potencial da tabela 3 contrastam-se muito com os valores de potencial da tabela 2 porque esta mostra, entre outras diferenças no meio reacional, os potenciais em relação ao ENH e os da tabela 3 são em relação ao eletrodo de Ag/AgCl.

Baseado nos valores da tabela 3 podemos calcular as diferenças de potencial e prever, em cada caso, se ocorrerá DG. Para o EM Cu, a DG é uma reação espontânea com íons de Pd^{2+} livres em solução, como mostra a reação redox a seguir.

Ex: deposição de paládio em EM Cu:

Para os demais metais, a reação redox não é espontânea em solução aquosa ($E = -842$ mV para $\text{Cu}^0/\text{Ni}^{2+}$ e $E = -55$ mV para $\text{Cu}^0/\text{Pt}^{2+}$).

Nas condições que envolvem os potenciais das colunas B e C temos as condições para ocorrer a deposição dos metais nobres por DME e nestas condições a reação de DG não é espontânea em nenhuma das possíveis reações.

No caso do EM Fe, repete-se a situação acima: ocorre somente DG entre íons de Pd^{2+} livres e Fe^0 ($E = +116$ mV). Nos demais casos, a DG não é favorecida ($E = -926$ mV para $\text{Fe}^0/\text{Ni}^{2+}$ e $E = -139$ mV para $\text{Fe}^0/\text{Pt}^{2+}$) e também não é favorecida nas condições para ocorrer a deposição dos metais nobres por DME.

Para se confirmar estes resultados e comprovar a DME na ausência do DG, fez-se experimentos de medidas de potencial de circuito aberto, método pelo qual obtém-se o potencial gerado em solução quando o EM Cu ou Fe está em contato com os íons de níquel, paládio ou platina, sozinhos (condições para DG) ou na presença de outros componentes, como agentes complexantes e hipofosfito de sódio (condições para DME) – tabela 4.

O potencial é monitorado por um tempo determinado e o aspecto da curva obtida nos dá informação de qual processo de DM está envolvido. Para isto é necessário compreender o que ocorre quando o EM age como cátodo e como ânodo.

Figura 23: Esquema onde o EM age como cátodo A) e B) quando o EM age como ânodo.

De acordo com a figura 23, quando o fluxo de elétrons vai ao sentido do EM este age como cátodo e o potencial gerado deve ser negativo. Por outro lado, quando o fluxo de elétrons sai do EM, este age como ânodo, e o potencial gerado deve ser positivo. Assim, durante o processo de deposição metálica, o EM pode agir como cátodo ou como ânodo, dependendo da reação que está ocorrendo nele.

No caso da deposição *electroless*, ocorre na superfície do EM uma interação entre as partículas metálicas de cobre ou de ferro com hipofosfito que gera a oxidação deste, deixando quimiossorvido sobre estes metais hidrogênio atômico ($H^\bullet$). Como esta quimiossorção faz o EM receber um elétron de cada $H^\bullet$, o eletrodo age como cátodo, pois o fluxo de elétrons vai neste sentido. O potencial obtido, portanto, na deposição metálica *electroless* será negativo e a curva obtida nos experimentos de medidas de potencial de circuito aberto terá valores de potencial negativo. O esquema de deposição metálica *electroless* - adsorção do hipofosfito, quebra homolítica da ligação H-P, redução dos íons metálicos e revestimento das partículas de cobre por um metal nobre – usando o EM Cu como exemplo, está ilustrado na figura 24 a seguir.

Figura 24: Esquema da deposição metálica *electroless* de Ni, Pd e Pt em EM Cu.

Figura 25: Esquema da deposição metálica de Ni, Pd e Pt por deslocamento galvânico das partículas de cobre contidas no polímero.

Já no deslocamento galvânico, ocorre a oxidação das partículas metálicas de cobre ou de ferro na superfície do EM, onde este age como ânodo. Como esta reação envolve perda de elétrons, o potencial gerado em solução será positivo e a curva obtida nos experimentos de medidas de potencial de circuito aberto será em valores de potencial positivo. O esquema da deposição metálica por deslocamento galvânico, usando o EM Cu como exemplo, está ilustrado na figura 25.

A deposição *electroless* é o revestimento das partículas de cobre ou ferro por partículas de um metal nobre (Ni, Pd ou Pt). Já no DG partículas destes metais entram no polímero com a saída de íons Cu^{2+} (ou Fe^{2+}). Desta forma, a presença ou ausência destes íons em solução indica o processo de deposição do metal nobre que deve estar ocorrendo preferencialmente.

A detecção dos íons Cu^{2+} em solução foi feita pelo agente complexante EDTA, usado para o banho *electroless*, que complexa íons de cobre tornando a solução de cor azul. A sensibilidade deste teste foi avaliada pela imersão de um EM contendo íons Cu^{2+} obtido pelo procedimento corrente de troca iônica aqui estudado na solução do banho *electroless*. Se a concentração destes íons contidas no filme fosse suficiente para se observar a cor azul, a concentração dos íons produzidos por deslocamento galvânico também seria. Observou-se neste experimento uma cor azul bem nítida, por isso a observação da cor em todos os experimentos de medidas de potencial de circuito aberto foi essencial. A presença de íons de cobre foi confirmada, no caso do EM Cu/Pd, pela posterior adição de ferrocianeto de potássio, que também complexa com íons de cobre tornando a solução de cor marrom avermelhada. Isto foi necessário devido a cor escura que possui o banho *electroless* de paládio que dificultou a identificação da cor azul.

A detecção dos íons Fe^{2+} em solução foi feita pelo agente complexante tiocianato de amônio, que na presença destes íons provoca na solução o aparecimento de uma cor vermelha. Seguiu-se a mesma metodologia usada para a detecção dos íons Cu^{2+} .

Foram feitos, em todos os casos, um experimento usando-se um fio de cobre ou de ferro, previamente polido, mergulhado na solução do banho *electroless* de Ni, Pd e Pt, para verificar se os metais cobre e ferro promovem a deposição *electroless* dos metais nobres.

Abaixo, estão os resultados obtidos nos experimentos de medida de potencial de circuito aberto e as considerações sobre as possibilidades de deposição de níquel, paládio e platina nos EMs Cu e Fe.

Tabela 4: Deposição de Pd⁰, Pt⁰, pH = 2, e Ni⁰, pH=8, em EM Cu e em EM Fe usando diferentes condições.

Curvas da figura 26-A	1) Deposição de Pd em EM Cu				
	Condições usadas				
	PdCl ₂	EDTA	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	NaH ₂ PO ₂	Coloração com EDTA/ferro-cianeto de potássio
A	X				X
B	X	X	X		
C	X	X	X	X	
Curvas da figura 26-B	2) Deposição de Pd em EM Fe				
	Condições usadas				
	PdCl ₂	EDTA	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	NaH ₂ PO ₂	Coloração com tiocianato de amônio
B	X	X	X		X
C	X	X	X	X	
Curvas da figura 26-C	3) Deposição de Pt em EM Cu				
	Condições usadas				
	PtCl ₄	EDTA	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	NaH ₂ PO ₂	Coloração com EDTA
A	X				X
B	X	X	X		X
C	X	X	X	X	
Curvas da figura 26-D	4) Deposição de Pt em EM Fe				
	Condições usadas				
	PtCl ₄	EDTA	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	NaH ₂ PO ₂	Coloração com tiocianato de amônio
B	X	X	X		X
C	X	X	X	X	

Curvas da figura 26-E	5) Deposição de Ni em EM Cu		
	Condições usadas		
	NiSO ₄	NaH ₂ PO ₂	Coloração com EDTA
B	X		
C	X	X	
Curvas da figura 26-F	6) Deposição de Ni em EM Fe		
	Condições usadas		
	NiSO ₄	NaH ₂ PO ₂	Coloração com EDTA
B	X		
C	X	X	

Sabendo que:

- A = condição para ocorrer DG (é quando temos os EMs Cu e Fe em contato com os íons Ni²⁺, Pd²⁺ ou Pt²⁺).

- B = condição para ocorrer DG com íons complexados (onde os EMs estão em contato com os íons dos metais nobres na presença de agentes complexantes o que torna o DG mais difícil de ocorrer devido à estabilidade dos íons complexados. É nesta condição que saberemos se o DG será uma reação paralela à DME).

- C = condição para ocorrer DME (é quando temos estes EMs em contato com os íons Ni²⁺, Pd²⁺ ou Pt²⁺ na presença de agentes complexantes (EDTA e tartarato de sódio e potássio e hipofosfito de sódio, que é o agente redutor).

Figura 26: Curvas de potencial de circuito aberto da deposição de **A)** paládio em EM Cu; **B)** paládio em EM Fe; **C)** platina em EM Cu; **D)** platina em EM Fe; **E)** níquel em EM Cu e **E)** níquel em EM Fe na presença e ausência de hipofosfito de sódio e agentes complexantes (EDTA e $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Como já foi discutido, no DG o EM age como ânodo, sendo assim esta reação deve ocorrer em valores de potencial positivo. As curvas A da figura acima (26-A e 26-B), referentes à experimentos para ocorrer DG, começam próximo a zero e crescem para valores positivos com o tempo. Este fato está de acordo com o EM estar agindo como ânodo. As curvas crescem já que no início a velocidade da reação é lenta porque os íons de Pd^{2+} reagem apenas com as partículas de cobre superficiais na malha do filme. Quando estas são oxidadas e vão para a solução, a superfície de contato entre os íons Pd^{2+} e as partículas de metal aumenta e, portanto, aumenta a velocidade da reação. Como o potencial é diretamente proporcional à concentração, ele também aumenta e se torna constante quando as partículas de cobre acabam, terminando a reação.

As curvas B das figuras 26-B, 26-C e 26-D também indicam que o EM está agindo como ânodo, ocorrendo a reação de DG. Porém, nestas condições há agentes complexantes em solução e os íons dos metais nobres complexados apresentam um maior potencial de redução e, por isso, a reação de DG é mais lenta e os valores de potencial crescem com menor intensidade. Isto fica claro na figura 26-C, comparando as curvas A e B.

A curva B da figura 26-A mostra que os íons de paládio complexados impedem a reação de DG. As curvas B das figuras 26-E e 26-F mostram que nestes casos também não ocorrem DG.

Quando o EM age como cátodo, a reação que ocorre deve ser a DME e os valores de potencial devem ser negativos. As curvas C das figuras 26-A, 26-B e 26-F (condições para ocorrer DME) mostram que a reação inicia-se ou após alguns minutos alcança valores negativos de potencial, como o esperado para a DME. As curvas referentes a este processo, diferentes das curvas de DG, estabilizam-se em um potencial após algum tempo. Isto significa que se estabilizou a interação entre partículas metálicas e o hipofosfito, como um efeito tampão.

Como foi discutido na introdução, para a DME ocorrer é necessário que o metal suporte (cobre ou ferro, neste caso) interaja com o agente redutor e, para que a deposição continue após o suporte ser recoberto, é necessário que o metal *electroless* também interaja com o agente redutor. Assim, para o melhor entendimento das discussões a seguir, é importante considerar que: cobre e platina interagem lentamente com hipofosfito de sódio, nas condições usadas, o que desfavorece a DME. Ferro, níquel e paládio, ao contrário, interagem rapidamente com o agente redutor favorecendo a DME de outros metais sobre eles ou deles próprios.

1 - Deposição de Pd⁰ em EM Cu (figura 26-A):

1.1 - Condições para ocorrer DG (curva A):

De acordo com o aspecto da curva e o resultado positivo do teste com EDTA/ferrocianeto de potássio (adicionados após o término do experimento) que indica a presença de íons de cobre em solução, o processo envolvido deve ser DG, como o previsto pela tabela 3. Além disto, sabe-se que partículas de paládio são depositadas por DG em EM Cu na ausência de agentes complexantes (EDTA)⁸⁵.

1.2 - Condições para ocorrer DG na presença de agentes complexantes (curva B):

A curva B mostra que não deve ter ocorrido nenhum processo (não há hipofosfito), pois o potencial mantém-se praticamente constante. Os íons de Pd²⁺ complexados evitaram a reação de DG, de acordo com a tabela 3. Por este motivo, o teste com EDTA não indicou coloração azul. O potencial negativo constante acusado próximo de -0,40 V pelo eletrodo é devido à presença de espécies diferentes em solução.

1.3 - Condições para ocorrer DME (curva C):

A curva C mostra que até 5 minutos o potencial mantém-se constante em valores positivos e só depois cai para valores negativos e a partir daí fica constante até o final do experimento. O início indica um tipo de processo e após este tempo, outro. Como a DME sobre cobre nestas condições ocorre lentamente, imagina-se que ocorre inicialmente uma reação de DG entre Pd²⁺ não complexado e Cu⁰ devido ao equilíbrio

onde AG = agentes complexantes

onde a espécie Pd²⁺ apresenta potencial de redução que permite este DG, a outra não. Se ocorrer DG inicialmente, partículas de paládio serão depositadas no filme e então ocorrerá a DME de paládio sobre estas partículas iniciais de paládio, porque este metal interage rapidamente com o hipofosfito de sódio. Isto favorece a DME em detrimento

da DG, uma vez que a concentração das espécies Pd^{2+} não complexadas diminuem com a reação de DME.

O teste com EDTA/ferrocianeto de potássio apresentou resultado negativo. Como a DME de paládio sobre paládio ocorre rapidamente, a concentração de íons de cobre deve ser baixa para a solução ficar azul (ou vermelha).

Para se confirmar os resultados acima, o experimento C da tabela 4 foi repetido usando-se no lugar do EM Cu um fio de cobre previamente polido. Observou-se um revestimento metálico de cor escura que recobriu o fio e o teste com EDTA/ferrocianeto de potássio apresentou resultado negativo. A deposição metálica de paládio no fio de cobre, portanto, ocorreu por *electroless* (Cu/Pd + Pd/Pd).

A presença de partículas de paládio no EM misto Cu/Pd deve-se inicialmente a uma reação de DG seguida de DME. No entanto, como o DG é somente inicial, o EM construído deve ser misto como o esperado.

2 - Deposição de Pd^0 em EM Fe (figura 26-B):

O formato da curva B se assemelha ao da curva A da figura 26-A, por isso o respectivo experimento não foi feito aqui.

2.1 - Condições para ocorrer DG na presença de agentes complexantes (curva B):

A curva B indica que o EM deve estar agindo como ânodo. O teste com tiocianato de amônio apresentou resultado positivo indicando a presença de íons de ferro na solução. Aqui deve ocorrer DG, pois se observou a cor prateada nos bastões indicando um recobrimento contínuo destes que não ocorre na deposição *electroless*, o que confirma os resultados da tabela 3.

2.2 - Condições para ocorrer DME (curva C):

Diferentemente da curva C da figura 26-A, o potencial começa em zero e rapidamente cai para valores negativos indicando o processo de DME. Como Fe interage bem com hipofosfito, logo no início ocorre a DME de paládio sobre ferro. Após 4 minutos, a reação parece ser outra, mas ainda em potenciais negativos. Este deve ser o início da DME de paládio sobre paládio que depois cai para valores negativos e

permanece constante como efeito tampão devida à alta concentração de hipofosfito e íons paládio.

O experimento com o fio de ferro resultou em um depósito metálico de cor escura sobre o fio e o teste com tiocianato de amônio apresentou resultado negativo, indicando a deposição metálica *electroless* de paládio sobre o fio de ferro (Fe/Pd + Pd/Pd).

A presença das partículas de paládio no EM misto Fe/Pd deve-se ao processo de deposição metálica *electroless*, uma vez que nas condições usadas não ocorre deslocamento galvânico.

3 - Deposição de Pt^0 em EM Cu (figura 26-C):

3.1 - Condições para ocorrer DG (curva A):

O aspecto da curva A mostra uma rápida subida do potencial até sua estabilização indicando um processo de DG inicial que se confirma pela coloração azul do EDTA, apesar das reações redox (tabela 3) indicarem que o DG entre Pt^{2+} e Cu^0 não deveria ocorrer. Estudos já realizados nestas condições confirmam que ocorre DG quando um EM Cu está em contato com íons de platina⁸⁴.

3.2 - Condições para ocorrer DG na presença de agentes complexantes (curva B):

Neste caso, deve ocorrer o mesmo que no item 3.1, mas como há agentes complexantes no meio, ocorre o equilíbrio

onde AG = agentes complexantes

e o DG torna-se mais lento porque os íons Pt^{2+} livres estão em menor concentração. O teste com EDTA apresentou resultado positivo confirmando o DG.

3.3 - Condições para ocorrer DME (curva C):

Apesar do pico próximo à 5 minutos da curva C, o potencial mantém-se praticamente constante.

No experimento com fio de cobre, observou-se um revestimento metálico de cor escura que recobriu o fio e, provavelmente, deve ter ocorrido por DME, uma vez que o teste com EDTA apresentou resultado negativo. Esta discrepância mostra a grande diferença que existe entre as condições experimentais envolvendo partículas dispersas no filme e um fio do metal mergulhados na solução para DME.

Os resultados não mostram qual processo de deposição metálica está envolvido na deposição de platina, partículas metálicas detectadas pelas análises de microscopia (EDX) deste eletrodo.

4 - Deposição de Pt^0 em EM Fe (figura 26-D):

Neste caso repete-se a situação da deposição de Pt^0 em EM Cu.

4.1 - Condições para ocorrer DG na presença de agentes complexantes (curva B):

O aspecto da curva B mostra que está ocorrendo DG, o que contradiz os resultados da tabela 3, mas o teste com tiocianato de amônio apresentou resultado positivo indicando que esta reação é favorecida.

4.2 - Condições para ocorrer DME (curva C):

O aspecto da curva C também indica DG, mas neste caso o teste com tiocianato de amônio apresentou resultado negativo.

Observou-se um revestimento metálico de cor escura que recobriu o fio de ferro e o teste com tiocianato de amônio não apresentou cor vermelha. Deve ter ocorrido sobre o fio de ferro deposição metálica *electroless* de platina.

Estes resultados não mostram com clareza o tipo de deposição metálica que ocorreu para explicar a presença de partículas de platina no EM misto Fe/Pt.

5 - Deposição de Ni^0 em EM Cu (figura 26-E):

5.1 - Condições para ocorrer DG na presença de agentes complexantes (curva B):

A curva B mostra que não deve ter ocorrido nenhum processo, pois o potencial mantém-se constante durante todo o experimento. Este fato é confirmado pelo fato que a reação de DG entre Ni^{2+} e Cu^0 não é espontânea (tabela 3). Por esse motivo o teste com EDTA indicou a ausência de íons Cu^{2+} . O potencial negativo constante próximo de -0,60 V acusado pelo eletrodo deve ser apenas devido à presença de espécies diferentes em solução.

5.2 - Condições para ocorrer DME (curva C):

O potencial praticamente constante obtido pela curva C também mostra que nenhum processo ocorreu nas condições usadas para ocorrer DME, conforme indica os resultados da tabela 3.

Este experimento foi repetido, usando um fio de cobre no lugar do EM Cu e não se observou depósito metálico nem cor azul na solução. Este fato confirma que a DME de níquel sobre EM Cu não deve ocorrer.

No caso destes experimentos, portanto, não houve deposição de níquel por DG nem por DME. As partículas deste metal detectadas pelas análises de MEV devem ter sido introduzidas no polímero por outro processo.

É conhecido que a deposição metálica *electroless* de níquel em EM Cu pode ocorrer através de um pulso de potencial, onde ocorre a redução de algumas partículas de níquel que agem como germens iniciando a deposição das demais partículas⁸².

6 - Deposição de Ni^0 em EM Fe (figura 26-F):

6.1 - Condições para ocorrer DG (curva B):

A curva B apresenta potencial praticamente constante durante todo o experimento, o que indica que nenhum fenômeno deve ter ocorrido. Este fato é comprovado pelo resultado negativo do teste com tiocianato de amônio e pelo fato que a reação de DG entre Ni^{2+} e Fe^0 não é espontânea (tabela 3).

6.2 - Condições para ocorrer DME (curva C):

O formato da curva C mostra que o potencial cai para valores negativos bruscamente como ocorre nos demais experimentos atribuídos à DME. Com o tempo o potencial cresce suavemente para valores positivos e após 15 minutos cresce mais rapidamente alcançando no final do experimento praticamente o mesmo valor de potencial inicial como se a reação terminasse (-0,47 V).

O teste com tiocianato de amônio apresentou resultado negativo indicando a DME.

Observou-se um revestimento metálico de cor prata que recobriu o fio de ferro e o teste com tiocianato de amônio não apresentou cor vermelha. No fio deve ter ocorrido deposição *electroless* de níquel.

As partículas de níquel detectadas no EM Fe/Ni devem ter sido depositadas por DME (Fe/Ni + Ni/Ni).

De acordo com os resultados obtidos, podemos dizer que é possível controlar o tipo de deposição metálica quando há possibilidade de ocorrer tanto por *electroless* quanto por deslocamento galvânico, escolhendo o meio reacional adequado. Para a preparação de EMs mistos o deslocamento galvânico é uma reação paralela mas que pode ser evitada usando-se um agente complexante adequado para os íons metálicos dos metais nobres. Ocorre um decréscimo no potencial de redução destes íons complexados que impede o deslocamento galvânico, mas não interfere na deposição metálica *electroless*. Este fato foi comprovado com a deposição de paládio em EM Cu, onde o deslocamento galvânico foi evitado pela presença de EDTA e o tartarato no meio, ocorrendo a deposição por *electroless*. Por outro lado, na sua ausência ocorre claramente DG (figura 26-A).

A tabela a seguir resume os processos de deposição metálica envolvidos em cada EM misto, de acordo com os resultados dos experimentos de potencial de circuito aberto.

Tabela 5: Processos de deposição metálica envolvidos na preparação dos EMs mistos.

EMs	Deposição metálica
Cu/Ni	-
Cu/Pd	DG (Cu/Pd) + DME (Pd/Pd)
Cu/Pt	-
Fe/Ni	DME
Fe/Pd	DME
Fe/Pt	-

onde : DME = deposição metálica *electroless*

DG = deslocamento galvânico

Para explicar as partículas de platina nos EMs Cu/Pt e Fe/Pt (itens 3 e 4) e partículas de níquel detectadas no EM Cu/Ni (itens 5), considerou-se a possibilidade de um terceiro mecanismo que é o da deposição dos metais nobres pela redução química pelo hipofosfito de sódio durante o banho *electroless*, deposição catalisada pelo filme que não necessita da presença de partículas metálicas de cobre e ferro no polímero. Por isso, foram feitos estudos sobre a capacidade catalítica do filme em promover a redução química dos íons dos metais nobres pelo hipofosfito de sódio.

VII.5 - Comportamento catalítico do filme na preparação de EMs de Ni, Pd e Pt

O filme poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico) tem sido usado extensivamente na preparação de EMs por troca iônica seguida de redução eletroquímica de íons metálicos com bons resultados^{68-71,82,84,85}. Uma vez que os íons metálicos são incorporados por troca iônica no filme, investigou-se a possibilidade destes serem reduzidos quimicamente por um agente redutor, no caso o hipofosfito de sódio, e ficarem dispersos no filme como partículas metálicas. O que nos levou a esta suspeita foi a presença das partículas de níquel no EM Cu/Ni, e as partículas de platina nos EMs Cu/Pt e Fe/Pt, detectadas por MEV-EDX, uma vez que os resultados do item anterior não explicaram qual tipo de deposição metálica tinha ocorrido.

Observou-se que ocorre a redução dos íons de níquel, paládio e platina (de acordo com os resultados obtidos de GH, discutidos a seguir) por hipofosfito quando o eletrodo contendo o polímero está presente na solução, mas em sua ausência não.

O comportamento catalítico do filme para promover esta redução química foi atribuído, por hipótese de trabalho, à ligação que ocorre entre seus grupos sulfonatos e os íons metálicos, uma vez que estes são reduzidos somente na presença do polímero e não em solução.

Esta ligação foi investigada por espectroscopia na região do UV/Vis. usando uma molécula modelo: o ácido *p*-toluenossulfônico, que na presença dos íons metálicos poderia ter as características de suas bandas de absorção alteradas pela ligação de seus grupos sulfonatos com estes íons.

A preparação de EMs por este método foi denominada troca iônica/redução química (troca iônica seguida de redução química) e a eficiência da preparação dos EMs Ni, Pd e Pt por este método foi avaliada pelos resultados obtidos de GH comparados com os resultados obtidos por EMs idênticos preparados por troca iônica/redução eletroquímica (troca iônica seguida de redução eletroquímica), método convencional de preparação de EMs.

A preparação destes EMs promovida pela catálise do filme foi feita em meio ácido e básico para se avaliar a influência do pH no comportamento catalítico do polímero.

VII.5.1 - Preparação do EM Ni

Preparou-se EMs com Ni por troca iônica seguida de redução química com hipofosfito de sódio, em pH=2 e pH=8. Preparou-se um EM Ni por troca iônica seguida de redução eletroquímica em pH neutro, para efeito de comparação.

Avaliou-se a atividade eletrocatalítica dos EMs através da geração de hidrogênio (GH), pois um EM contendo partículas metálicas deve apresentar eficiência catalítica maior que a do filme polimérico.

Observou-se que ocorre a redução química dos íons Ni^{2+} pelo hipofosfito promovida pelo filme, uma vez que o EM preparado por este método apresenta eletroatividade para a GH, tanto em meio ácido como básico, como mostra a figura 27. Para maiores tempos de imersão a corrente da GH mantém-se constante. A $-1,0$ V, obteve-se 1,10 mA e 6,00 mA na GH do EM preparado pela redução química promovida pelo filme a pH=2 (figura 27-A) e pH=8 (figura 27-B). Comparou-se os resultados de GH obtidos com o EM Ni preparado por redução eletroquímica que apresentou 3,25 mA na GH (figura 28) e assim, pôde afirmar-se que a troca iônica/redução química em pH=8 é um método melhor de preparação para EMs de Ni.

Os gráficos inseridos na figura 27 correspondem às correntes de geração de hidrogênio em função do tempo de imersão do eletrodo na solução iônica; eles indicam o tempo necessário para a estabilização da corrente ou a máxima eficiência do eletrodo correspondente. Os gráficos inseridos nas figuras 30 e 33 têm a mesma função.

Figura 27: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Ni preparado por troca iônica/redução química dos íons metálicos, **A)** pH=2; **B)** pH=8; **C)** estabilização das correntes em função do tempo obtidas em -1,0 V nas figuras A e B.

Figura 28: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Ni preparado por troca iônica/redução eletroquímica dos íons metálicos, pH neutro.

Os resultados do estudo de UV/Vis. mostram que ocorre alterações nas bandas de absorção do grupo sulfonato quando é adicionado Ni^{2+} - figura 29.

Figura 29: Absorbâncias das soluções de Ni^{2+} em água, de ác. pts $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e de Ni^{2+} em ác. pts em diferentes pHs.

O espectro da solução de Ni^{2+} ($3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) apresenta uma banda de absorção em torno de 390nm (curva 1) e o do ác. pts duas, em torno de 195nm e de 220nm (curva 2). Quando a solução de Ni^{2+} é preparada em ác. pts (e acidificada à pH=2), as bandas do ácido e do Ni^{2+} não se alteram, porém a pH=8 as bandas do ácido aumentam de intensidade de tal forma que a solução de Ni^{2+} tem de ser diluída para $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (100x) para que sejam observadas numa faixa de absorbância conveniente para comparação. Além disso, a banda do Ni^{2+} em 390nm não aparece, indicando que neste pH ocorre uma interação forte entre os grupos sulfonatos do ác. pts e os íons de Ni^{2+} .

Como a interação em pH=8 é mais intensa, este deve ser o melhor meio para a preparação do EM Ni por este método, o que confirma os resultados obtidos de GH da figura 27.

VII.5.2 - Preparação do EM Pd

Preparou-se EMs com Pd por troca iônica seguida de redução química com hipofosfite de sódio em pH=2 e pH=8 e por troca iônica seguida de redução eletroquímica em pH neutro. Fez-se experimentos de GH com os EMs de Pd preparados pelos dois métodos e comparou-se os resultados. Observou-se que ocorre a catálise do

filme também para a preparação do EM Pd, uma vez que este preparado por redução química gera hidrogênio. Estes resultados podem ser observados nas figuras 30 e 31.

Figura 30: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Pd preparado por troca iônica/redução química dos íons metálicos, **A)** pH=2; **B)** pH=8; **C)** estabilização das correntes em função do tempo obtidas em -1,0 V nas figuras A e B.

Para maiores tempos de imersão indicados na figura 30, a corrente da GH mantém-se constante.

Figura 31: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Pd preparado por troca iônica/redução eletroquímica dos íons metálicos, pH neutro.

Obteve-se 4,20 mA na GH do EM preparado pela catálise do filme em pH 2 (figura 30-A), 1,60 mA pela catálise do filme em pH=8 (figura 30-B) e 3,50 mA pelo EM preparado por troca iônica/redução eletroquímica (figura 31). Vemos que a redução química promovida pela catálise do filme, em pH=2, é o melhor método para a

preparação do EM Pd. Em pH ácido obtém-se maior valor de corrente na GH, indicando maior concentração de partículas metálicas.

A figura 32 mostra as análises de UV/Vis. onde a solução de PdCl_2 $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ apresenta uma banda em torno de 210 nm (banda A, curva 1) com aspecto diferente das bandas do ác. pts (B e C da curva 2, em torno de 195 e 220 nm, respectivamente). Quando esta solução de PdCl_2 é preparada em ác. pts, em pH=7, as bandas deste aumentam de intensidade (curva 3). Por isso, as leituras de absorvância em pH=2 e pH=8 foram feitas com uma solução de PdCl_2 diluída para $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ para que as bandas de absorção do ác. pts caíssem em uma faixa comparável. Este aumento na intensidade de absorção das bandas do ác. pts indicam a interação existente entre os grupos sulfonatos do ác. pts e os íons de paládio. Quanto ao pH, se observarmos as curvas 4 e 5, vemos que em pH=2 (curva 4) a intensidade das bandas do ác. pts é maior para a mesma concentração de PdCl_2 , indicando que neste pH a interação deve ser maior, o que confirma os resultados obtidos de GH em pH=2 (figura 30).

Figura 32: Absorvâncias das soluções de Pd^{2+} em água, de ác. pts $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e de Pd^{2+} em ác. pts em diferentes pHs.

VII.5.3 - Preparação do EM Pt

Assim como no caso de Ni e Pd, preparou-se EMs com Pt por troca iônica seguida de redução química com hipofosfito de sódio em pH=2 e pH=8 e por troca iônica seguida de redução eletroquímica em pH neutro. Comparou-se os resultados dos

experimentos de GH com os EMs de Pt preparados pelos dois métodos. Também neste caso ocorre a catálise do filme, assim como mostram os resultados das figuras 33 e 34.

Para maiores tempos de imersão indicados na figura 33, a corrente da GH mantém-se constante.

Figura 33: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Pt preparado por troca iônica/redução química dos íons metálicos, **A)** pH=2; **B)** pH=8; **C)** estabilização das correntes em função do tempo obtidas em -1,0 V nas figuras A e B.

Figura 34: Ciclovoltamogramas da GH de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 obtida pelo EM Pt preparado por troca iônica/redução eletroquímica dos íons metálicos, pH neutro.

Obteve-se 7,85 mA na GH do EM preparado pela catálise do filme em pH=2 (figura 33-A), 4,90 mA pela catálise do filme em pH 8 (figura 33-B) e 4,20 mA pelo EM preparado por troca iônica/redução eletroquímica (figura 34). Vemos que a redução

química catalisada pelo filme é um método melhor para a preparação deste EM, sendo que em pH ácido obtém-se maior valor de corrente na GH, indicando maior concentração de partículas metálicas.

Neste caso a espectroscopia na região do UV também mostrou interação entre os íons de platina com o ac. *p*-toluenossulfônico. Estes resultados - figura 35 - mostram que a solução de PtCl_4 $9,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ apresenta uma banda larga de absorção em torno de 200nm (banda A) e que o ác. pts apresenta duas, uma em torno de 195nm e outra em 220nm (bandas B e C, respectivamente), com aspectos diferentes da banda da PtCl_4 .

Quando a solução de PtCl_4 é preparada nesta concentração em ác. pts (em pH 2, 7 ou 8), ocorre alterações nas bandas de absorção do grupo sulfonato do ácido (B e C), que aumentam de intensidade de tal forma que a solução de PtCl_4 deve ser diluída pela metade para que estas sejam observadas em uma faixa de absorbância conveniente para comparação. Este aumento na intensidade de absorção das bandas do ác. pts indicam que ocorre uma interação forte entre os grupos sulfonatos do ác. pts e os íons de platina, independente do pH, confirmando que os EMs Pt preparados pela redução química, tanto em pH = 2 como em pH = 8, apresentam maiores correntes de GH do que o preparado por redução eletroquímica.

Figura 35: Absorbâncias das soluções de PtCl_4 em água, de ác. pts $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e de PtCl_4 em ác. pts em diferentes pHs.

VII.5 .4 - Comparação da eficiência entre os EMs Ni, Pd e Pt

A partir dos gráficos de GH (figuras 27, 28, 30, 31, 33 e 34) pôde-se avaliar a eficiência dos EMs Ni, Pd e Pt preparados pelos métodos de troca iônica/ redução química ou eletroquímica. Para isto, usou-se os valores de potencial em que se inicia a geração de $H^\bullet$, corrente de geração de $H_{2(g)}$ (obtidos em -1,0 V) para avaliar a concentração dos metais no filme e o tempo necessário para ocorrer a máxima redução química catalisada pelo filme. Estes resultados estão na tabela 6.

Tabela 6: Correntes de geração de hidrogênio molecular ($H_{2(g)}$), potencial em que se inicia a geração de hidrogênio atômico ($H^\bullet$) e tempos necessários para a máxima deposição dos metais, obtidos pelos EMs Ni, Pd e Pt nos pHs 2, 8 e 7 a partir das figuras 27, 28, 30, 31, 33 e 34.

EMs	Troca iônica / redução química – catálise do filme						Troca iônica / redução eletroquímica (60 min)	
	pH=2			pH=8			pH=7	
	i (mA)	E(mV)	tempo (min)	i (mA)	E(mV)	tempo (min)	i (mA)	E(mV)
Ni	1,0	750	18	6,0	680	25	3,2	550
Pd	4,2	450	15	1,6	450	10	3,5	420
Pt	7,6	350	2	4,8	350	15	4,2	300

As maiores correntes de geração de hidrogênio molecular obtidas foram para o EM Pd e Pt construídos em pH=2 e em pH=8 para o EM Ni. Isto indica que este método (preparação por troca iônica/redução química) permite uma concentração maior de metais no polímero se usado o pH ideal.

Na geração de hidrogênio atômico o eletrodo de platina é o mais eficiente, independente do pH, pois a geração desta espécie inicia-se em um potencial menos negativo, em todos os casos.

Em termos de velocidade de redução química catalisada pelo filme vemos que toda a troca iônica e a redução dos íons pelo hipofosfito no caso do níquel necessita de 18 (pH=2) e 25 minutos (pH=8). Já o paládio necessita de 15 e 10 minutos e a platina de 2 e 15 minutos para pH 2 e 8, respectivamente, para atingirem o platô (gráficos C das

figuras acima citadas). A catálise do filme, portanto, é mais eficiente para a deposição de partículas de platina, em pH=2.

Estes resultados confirmam que platina é o metal mais eletrocatalítico para a preparação de EMs (tanto neste caso como no caso dos EMs mistos).

VII.5.5 – Proposta de mecanismo da catálise do filme poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico) na preparação dos EMs de Ni, Pd e Pt

Para explicar os resultados experimentais, propôs-se que a interação dos grupos sulfonatos do filme com cátions metálicos bivalentes poderia ocorrer de maneira efetiva devido a ressonância que ocorre a partir do par de elétrons do oxigênio do grupo alílico, onde uma das formas de ressonância possibilita que os grupos sulfonatos apresentem duas cargas negativas.

Outro fator importante vem dos resultados de espectroscopia na região do UV/Vis., que mostraram modificações dos espectros. Estas modificações observadas nos espectros nesta região são devidas a transferência de carga ligante-metal⁸⁷ que resulta em diferentes estados de energia; elas demonstram que os íons metálicos estão ligados quimicamente aos grupos sulfonato na matriz polimérica. Estes fatos foram importantes para a proposição mecanística que se segue (esquema 3).

Analizando o mecanismo proposto, vemos que ocorre uma ligação entre os íons metálicos e os grupos sulfonatos. O hipofosfito, que atua como doador de hidreto (H⁻), reduz os íons à sua forma metálica pela transferência de elétrons. No entanto, foi observado que esta reação de redução não ocorre em solução e, por isso, fica evidente que esta ligação faz do filme um catalisador para esta reação, pois fixando os íons metálicos em sítios bem localizados, a probabilidade de choques efetivos entre estes íons e o hipofosfito aumenta. É como se o filme atuasse como uma enzima⁸⁸, onde a ligação com os grupos sulfonatos provoca uma redução nos movimentos dos íons metálicos, diminuindo a entropia do sistema. A energia desta ligação mantém os íons orientados adequadamente para reagir com o hipofosfito o que significa uma contribuição à catálise, pois colisões efetivas entre os reagentes em solução são menos frequentes. Outro fator favorável deve-se a que estando o íon metálico ligado ao grupo

⁸⁷Nicholls D., “Complexes and first-row transitional elements” The Hamilton Press Ltda., London, 1974, p. 75.

⁸⁸ Lehninger, A. L.; “Lehninger princípios de bioquímica”, 3^o ed., São Paulo: SARVIER, 2002, p. 196.

sulfonato, sua camada de solvatação diminui facilitando o acesso e a transferência dos elétrons do hidreto pelo hipofosfito.

Esquema 3: Mecanismo para o comportamento catalítico do filme polimérico na redução química de íons metálicos por hipofosfito (onde $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$).

Após a redução, as partículas metálicas ficam alojadas na malha polimérica e as cargas são reorganizadas.

A partir deste mecanismo, podemos explicar os resultados promissores obtidos na preparação dos EMs de Ni, Pd e Pt, preparados pela redução química catalisada pelo filme e a influência do pH.

A) No caso do EM Ni:

Pode-se explicar através deste mecanismo a diferença na GH obtida na preparação dos EMs de Ni por catálise em diferentes pHs. Observando o mecanismo vemos que em meio ácido os dois oxigênios dos grupos sulfonatos estão protonados, mas em meio básico não. A ligação com os íons Ni^{2+} é, portanto, favorecida em $\text{pH}=8$ porque estes se ligam mais facilmente aos grupos sulfonatos.

B) No caso dos EMs de Pd e Pt :

O Pd e a Pt possuem estado de oxidação 2 em meio ácido e 4 em meio básico. Observando o mecanismo vemos que é usada uma unidade do sulfonato do polímero para se ligar a um íon paládio ou platina quando estes estão no estado de oxidação 2 (pH ácido). No entanto, serão necessárias mais unidades sulfonato se estes íons metálicos estiverem no estado de oxidação 4 (pH básico), o que diminui a concentração de metal no EM resultante. Outro fato é que no estado de oxidação 4, PdCl_2 ou PtCl_4 poderão estar na forma de clorocomplexos ($-\text{SO}_2\text{PdCl}_2$ ou $-\text{SO}_2\text{PtCl}_2$) e irão ligar-se ao sulfonato conservando dois cloros o que dificulta a redução pelo hidreto devido ao maior impedimento estérico. Isto explica a diferença na GH obtida na preparação dos EMs de Pd ou Pt por catálise em diferentes pHs. O estado de oxidação em diferentes pHs no caso destes metais deve ser um fato mais relevante que a protonação dos oxigênios dos grupos sulfonatos que ocorre em meio ácido.

De uma maneira geral, comparando-se os métodos de redução dos íons metálicos, em termos de GH, vemos que a redução química catalisada pelo filme (em um pH ideal) é um método melhor que a troca iônica/redução eletroquímica. Este resultado, provavelmente, deve-se ao fato que na catálise ocorre um processo de regeneração dos grupos $-\text{SO}_3^-$, onde estes são liberados quando os íons metálicos são reduzidos. Isto permite que novos íons possam ser ligados e reduzidos, formando um ciclo (esquema 3), o que aumenta a concentração de partículas metálicas no filme. A diferença, portanto, nos dois métodos é que na preparação pela catálise a troca iônica e a redução química são fenômenos que estão ocorrendo simultaneamente ao passo que na preparação do EM por redução eletroquímica, primeiro ocorre a troca iônica e em um segundo passo é que os íons são reduzidos. A quantidade de metal contida no polímero, neste caso, fica limitada a uma única etapa, a de troca iônica.

VII.6 - Conclusões a respeito dos processos de deposição metálica envolvidos na preparação dos EMs mistos

Foi discutido no item VII.4 que a deposição metálica de níquel, paládio e platina nos EMs Cu e Fe poderia ocorrer por *electroless* ou por deslocamento galvânico ou ainda por uma mistura destes dois processos, como mostra a tabela 5, pg. 106.

Como já foi explicado, o primeiro passo na preparação dos EMs mistos é a troca iônica dos íons H^+ do filme por Cu^{2+} ou Fe^{2+} (esquema 2) seguida da redução eletroquímica destes. Estes EMs Cu e Fe são colocados no banho *electroless* para ocorrer a deposição de Ni^0 , Pd^0 e Pt^0 . Neste ponto é que o processo de deposição metálica pode seguir caminhos diferentes, distinguindo-se de acordo com os potenciais de redução das espécies envolvidas (esquema 4, a seguir).

Esquema 4: Processos de deposição metálica por *electroless* e por deslocamento galvânico. Preparação dos respectivos EMs mistos e EMs Ni, Pd e Pt.

onde:

Além destes dois processos, foi discutido no item anterior (VII.4) que o filme catalisa a deposição direta destes metais nobres na presença de hipofosfito de sódio (esquema 3).

Como este agente redutor é um dos componentes usados para a preparação destes EMs mistos (banho *electroless* – item VI.3.2) é importante dizer que as partículas de níquel, paládio e platina presentes nos respectivos EMs mistos podem ter sido depositadas também pela redução química dos íons correspondentes por hipofosfito catalisada pelo filme.

A tabela 5, pg. 106, pode então ser reescrita, incluindo a deposição metálica proveniente da redução química dos íons Ni^{2+} , Pd^{2+} ou Pt^{2+} catalisada pelo filme (tabela 7, a seguir).

Tabela 7: Processos de deposição metálica envolvidos na preparação dos EMs mistos.

EMs	Deposição metálica
Cu/Ni	Catálise
Cu/Pd	DG (Cu/Pd) + DME (Pd/Pd) + catálise
Cu/Pt	Catálise
Fe/Ni	DME + catálise
Fe/Pd	DME + catálise
Fe/Pt	Catálise

onde : DME = deposição metálica *electroless*

DG = deslocamento galvânico

catálise = redução química dos íons Ni^{2+} , Pd^{2+} ou Pt^{2+} catalisada pelo filme.

No caso dos EMs Cu/Pt, Fe/Pt e Cu/Ni, a deposição de platina e níquel não foram explicadas com sucesso pelos resultados obtidos dos experimentos de potencial de circuito aberto. No entanto, agora podemos dizer que as partículas destes metais

encontradas neste EM pelas análises de MEV-EDX podem ter sido depositadas no polímero pela redução química dos íons de platina e níquel por hipofosfito catalisada pelo filme.

Desta forma, a preparação dos EMs mistos possui três processos de deposição metálica. O esquema 5 mostra os processos, e as respectivas rotas, envolvidos na preparação dos EMs estudados.

De acordo com a tabela 7, os EMs Cu/Ni, Cu/Pt e Fe/Pt têm as partículas de níquel e platina depositadas apenas pela rota 3. Fe/Pd e Fe/Ni têm as partículas de paládio e níquel depositadas pelas rotas 1 e 3. O EM misto Cu/Pd tem as três rotas envolvidas na preparação.

A rota 1, traçada em vermelho, foi a proposta inicial da pesquisa para a preparação de EMs mistos.

Pelo esquema 5, observamos que os EMs de Ni, Pd e Pt podem ser preparados tanto pela redução eletroquímica como pela redução química. No entanto, analisando-os vemos que o último método deve preparar EMs com uma maior concentração de partículas metálicas. Isto se deve ao ciclo catalítico que se forma com a regeneração dos grupos sulfonatos quando os íons metálicos são reduzidos pelo hipofosfito, porque a troca iônica e a redução química ocorrem simultaneamente (item VII.4.5).

Os contra íons dos grupos sulfonatos variam de acordo com as condições usadas. No caso da primeira estrutura (polímero + M_1^0) os contra íons devem ser K^+ . Após a deposição dos metais nobres, tanto no caso de DME como DG, os contra íons do polímero para deposição de níquel devem ser NH_4^+ (solução basificada com NH_4OH) e para a deposição de paládio e platina devem ser H^+ (solução acidificada com HCl).

Esquema 5: Processos envolvidos na preparação dos EMs estudados.

VII.7 - Hidrogenações eletrocatalíticas

Como vimos no item anterior, há três possibilidades de deposição metálica na preparação dos eletrodos modificados. A DME não ocorre na preparação de todos, mas como a deposição pela catálise do filme ocorre, todos os EMs preparados são mistos. Para avaliar a eletroatividade de cada um nas reações de HEC, foram feitas hidrogenações com alguns substratos orgânicos e comparados os resultados para se encontrar o EM misto mais eficiente.

VII.7.1 - Estudo cinético - determinação da reatividade dos EMs

Foi feito um estudo cinético para avaliar a eficiência dos EMs mistos nas hidrogenações eletrocatalíticas de várias classes de substratos orgânicos. Para isto, foram realizadas HECs de alguns compostos orgânicos insaturados com todos os EMs preparados visando encontrar as constantes de velocidade de cada reação e o EM mais eficiente. Este método foi usado porque se mostrou adequado para avaliar a eficiência dos EMs por comparação em outros estudos já realizados^{66,67,89}.

Os compostos orgânicos escolhidos possuem bandas de absorção características na região do UV/Vis., o que permitiu que as reações fossem acompanhadas por espectroscopia, medindo-se a queda da absorbância com o passar do tempo, até o segundo tempo de meia vida de cada reação.

Segundo a teoria⁹⁰, a constante de velocidade (k) de uma reação é igual à tangente da reta obtida de um gráfico de $\ln [C]$ vs. tempo (1), para reações de primeira ordem ou através da reta obtida de um gráfico de $1/[C]$ vs. tempo (2), para reações de segunda ordem, como mostram as equações abaixo:

$$\ln [C] = -k.t + \ln [C_0] \text{ (1)} \quad \text{ou} \quad 1/[C] = k.t + 1/[C_0] \text{ (2)}$$

onde $[C]$ é a concentração do substrato e $[C_0]$ é sua concentração no tempo inicial. Observando-as, vemos que possuem a forma da equação de uma reta

$$y = mx + b \text{ (3)}$$

⁸⁹Lofrano, R. C. Z.; Padovan, N.; Romero, J. R.; *Quím. Nova*, **2002**, 25, 1186.

⁹⁰Russel, J.B.; *Química Geral*, 2^o edição, **1994**, pg. 308.

onde $\ln [C] = y$ e $t = x$. Assim, representando graficamente $\ln [C]$ vs. t ou $1/[C]$ vs. t , somente obteremos uma reta de inclinação k daquela equação que for adequada para descrever o comportamento das reações de HECs encontrando, conseqüentemente, os valores de k . Assim, a partir dos valores de absorbância pôde-se encontrar os respectivos valores de concentração e aplicar a teoria. Os valores de concentração foram encontrados a partir do valor da absorbância no tempo zero.

Foram feitos gráficos de $\ln [C]$ vs. t e $1/[C]$ vs. t , porém obteve-se retas com coeficientes de correlação próximos a 1 somente para os gráficos de $\ln [C]$ vs. t (figuras 36 a 40), indicando que estas reações são de primeira ordem, nestas condições. Como o valor numérico obtido é negativo, de acordo com a equação (1), k apresentará valor positivo.

Foram estudados os substratos fenilacetileno (1), 2-cicloexen-1-ona (2), isoforona (3), acetofenona (4) e benzaldeído (5) com os EMs Cu, Cu/Ni, Cu/Pd, Cu/Pt, Fe, Fe/Ni, Fe/Pd e Fe/Pt. Estes substratos foram escolhidos porque já foram estudados em nossos laboratórios em HECs com outros EMs, podendo os resultados serem comparados.

As estruturas moleculares correspondentes a estes substratos estão a seguir:

Os gráficos de $\ln [C]$ vs. t para os cinco substratos estudados com todos os EM preparados estão a seguir:

Para benzaldeído:

Figura 36: Curva da velocidade da HEC do benzaldeído, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aplicando-se $-0,7\text{V}$, usando **A)** EM Cu/Ni, **B)** EM Cu/Pd, **C)** EM Cu/Pt e **D)** EM Fe/Pt.

Para acetofenona:

Figura 37: Curva da velocidade da HEC da acetofenona, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aplicando-se $-0,7\text{V}$, usando **A)** EM Cu/Pd, **B)** EM Cu/Pt, **C)** EM Fe/Pd e **D)** EM Fe/Pt.

Para isoforona:

Figura 38: Curva da velocidade da HEC da isoforona, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aplicando-se $-0,7\text{V}$, usando **A)** EM Cu/Pd, **B)** EM Cu/Pt, **C)** EM Fe/Pd e **D)** EM Fe/Pt.

Para 2-cicloexen-1-ona :

Figura 39: Curva da velocidade da HEC da 2-cicloexen-1-ona, em H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹, aplicando-se -0,7V, usando A) EM Cu, B) EM Cu/Ni, C) EM Cu/Pd, D) EM Cu/Pt, E) EM Fe/Ni, F) EM Fe/Pd e G) EM Fe/Pt.

Para fenilacetileno :

Figura 40: Curva da velocidade da HEC do fenilacetileno, em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, aplicando-se $-0,7\text{V}$, usando A) EM Cu, B) EM Cu/Pd, C) EM Cu/Pt, D) EM Fe/Ni, E) EM Fe/Pd e F) EM Fe/Pt.

Os dados de constante de velocidade aparente obtidos para os cinco substratos estudados com todos os oito EM preparados estão na tabela 8.

Tabela 8: Valores das constantes de velocidade aparente dos substratos orgânicos obtidas a partir de HECs, usando diferentes EMs.

EM substratos	$k (10^{-2})$							
	Cu/Pt	Fe/Pt	Cu/Pd	Fe/Pd	Cu/Ni	Fe/Ni	Cu	Fe
fenilacetileno	3,40	2,90	2,41	6,00	----	3,54	0,77	----
2-cicloexen-1-ona	2,75	1,14	1,58	2,50	0,85	0,52	1,03	----
isoforona	0,66	0,50	1,28	0,55	----	----	----	----
acetofenona	0,50	0,47	0,37	0,41	----	----	----	----
benzaldeído	0,30	0,24	0,24	----	1,05	----	----	----

Quanto à classe de substratos, os valores de constantes de velocidade mostram que os EMs mistos são mais eficientes para a HEC de ligações triplas e cetonas conjugadas não aromáticas, mesmo estericamente impedidas (como a isoforona), do que carbonilas

conjugada ao anel aromático, uma vez que em todos os casos benzaldeído e acetofenona reagem mais lentamente que os outros substratos com todos os EMs mistos.

Comparando a reatividade entre eles, podemos verificar que os EMs de Pd e Pt (Cu/Pd, Cu/Pt, Fe/Pd e Fe/Pt) são os mais eficientes (exceto benzaldeído com EM Fe/Pd). Isto é uma evidência da melhor capacidade de adsorção de insaturações e $H^\bullet$ do Pd e Pt⁷¹.

As correntes das HEC que foram realizadas com os EMs Cu/Pd e Cu/Pt permaneceram em torno de +820 mA, constante durante todo o tempo da HEC com todos os substratos. Já os EMs Cu/Ni apresentaram uma corrente menor em torno de +200 mA com os substratos que reagiram, mas também constantes durante todo o tempo das HECs.

Com os EMs mistos de ferro os valores de corrente obtidas nas HECs variaram durante os experimentos, com todos os substratos.

Sabe-se que ferro reage em uma solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, formando $H_{2(g)}$ proveniente da reação entre dois $H^\bullet$. Desta forma, se as partículas de ferro dos EM, que não foram recobertas com metais nobres (na DME) ou que não sofreram deslocamento galvânicos por estes, reagiram com a solução ácida formou-se $H^\bullet$, que, antes de reagir com outro $H^\bullet$, pode reagir com a insaturação do substrato orgânico. Assim, as ks aparentes obtidas não representam a reatividade real do substrato com determinado EM de ferro, pois a diminuição da concentração de substrato devido a esta reação paralela, refletirá em uma maior queda da absorbância e, portanto, em um valor de k maior que o real.

Isto pode ser explicado pelo fato de que a HEC do fenilacetileno com EM Fe mostrou que a reação acontecia com $k = 0,35 \cdot 10^{-2}$, porém a corrente que passou durante o experimento foi de +1,7 mA, corrente muito baixa para ocorrer a HEC, comparada às correntes obtidas com os EMs mistos de cobre. Como os valores de ks encontradas para os experimentos de HEC com os EM Fe/Ni, EM Fe/Pd e EM Fe/Pt não são reais, descartou-se a possibilidade de se fazer HEC com EMs mistos de ferro.

Como o cobre nestas condições é inerte, a escolha do EM mais eficiente ficou entre os seus EMs mistos: Cu/Pd e Cu/Pt, pois foram os que apresentaram maiores constantes de velocidade com os substratos testados. No entanto, devido à dificuldade de se evitar o espelhamento do eletrodo no caso do EM Cu/Pd, optou-se pelo EM Cu/Pt como o melhor EM misto.

VII.7.2 - Comparação da reatividade do EM misto de platina (Cu/Pt) com outros EMs de platina

Já haviam sido preparados em nossos laboratórios EMs de platina visando as reações de HECs de substratos orgânicos insaturados.

Estes EMs foram preparados por troca iônica seguido de redução eletroquímica a partir do íon PtCl_4^{2-} , por isso foram usados filmes catiônicos, o poli-(éter alílico do *p*-(2-amônioetil)benzeno) e poli-(éter alílico do *p*-anilina).

Para melhorar a eficiência destes EMs o filme poli-(éter fenil alílico) foi usado como co-polímero para aumentar o espaçamento da malha polimérica, permitindo o aumento da permeabilidade do íon de platina e, posteriormente, do substrato orgânico.

Desta forma, quatro EMs de platina foram preparados, diferenciados pelos polímeros^{65,66}:

- **EM Pt (1)** [filme poli-(éter alílico do *p*-(2-amônioetil)benzeno)];
- **EM Pt (2)** [filme misto poli-(éter alílico do *p*-(2-amônioetil)benzeno)/poli-(éter fenil alílico)];
- **EM Pt (3)** [filme poli-(éter alílico do *p*-anilônio)];
- **EM Pt (4)** [filme misto poli-(éter alílico do *p*-anilônio))/ poli-(éter alílico fenil)]

Foram realizadas HECs com alguns substratos orgânicos para avaliar a reatividade destes EMs através das constantes de velocidade aparente^{66,67,90}, obtidas a partir de um estudo cinético como o descrito no item anterior.

As reações foram feitas um potencial constante de -0,9 V para os quatro EMs e também aplicando-se -0,6 V para o EM Pt (2).

A tabela abaixo mostra uma comparação das reatividades destes EMs de platina com o EM misto de platina (Cu/Pt).

O potencial constante aplicado de -0,9 V para os EMs de Pt (1 a 4) não é adequado pois ocorre uma grande evolução de $\text{H}_{2(g)}$ que impede a aproximação do substrato na superfície do EM (item VII.3.1). Este fato é confirmado quando as HECs dos mesmos substratos são feitas com o EM Pt (2) aplicando-se -0,6 V, onde a reatividade do EM aumenta, com exceção da HEC da isoforona.

No caso do EM misto Cu/Pt, aplicando-se um potencial intermediário, todos os substratos reagiram, e a vantagem deste em relação aos demais EMs de Pt é sua melhor reatividade para a HEC de substratos não aromáticos, como 2-cicloexen-1-ona e isoforona, que apresenta grande impedimento estérico.

Tabela 9: Constantes de velocidade aparente obtidas a partir das HECs de alguns substratos orgânicos com diferentes EMs de Pt e os respectivos potenciais aplicados.

substratos	EMs, potencial aplicado (V) e k (.10 ⁻²)					
	Cu/Pt	Pt (1)	Pt (2)		Pt (3)	Pt (4)
	-0,7	-0,9	-0,6	-0,9	-0,9	-0,9
benzaldeído	0,30	0,23	0,73	0,35	0,22	0,38
acetofenona	0,50	0,22	0,72	0,35	-----	-----
isoforona	0,66	0,02	NR	0,14	-----	-----
2-cicloexen-1-ona	2,75	0,10	0,32	0,22	-----	-----
fenilacetileno	3,40	-----	-----	-----	0,44	3,20

onde NR significa que o substrato não reagiu.

VIII – Conclusões

O filme aniônico poli-(éter alílico do ácido *p*-benzenossulfônico) é um polímero adequado para a preparação de EMs, pois recobre a superfície de materiais como carbono vítreo e grafite com poucos ciclovoltamogramas, formando um polímero com estabilidade química e mecânica. Sua vantagem na preparação de EMs é sua capacidade de alojar partículas metálicas introduzidas por troca iônica seguida de redução eletroquímica, método tradicional usado com sucesso na preparação dos outros EMs estudados em nossos laboratórios e na preparação dos EMs Cu e Fe.

A catálise aqui estudada é um fato experimental descoberto nesta tese e que nunca foi descrita na literatura e que consistiu na capacidade do filme de fixar íons metálicos bivalentes possibilitando a redução química destes por um agente redutor presente no meio. Esta catálise promovida pelo filme ocorre devido à uma das formas de ressonância da estrutura polimérica que permite que os grupos sulfonatos apresentem duas cargas negativas. Este método é mais eficiente que o tradicional porque a troca iônica e a redução química ocorrem simultaneamente, promovendo um ciclo catalítico que libera os sítios de troca iônica após a redução química para se ligarem à novos íons. Esta catálise possibilita a inserção de um número maior de partículas metálicas, aumentando a eficiência do EM resultante.

Quanto aos EMs de cobre e de ferro, pode-se afirmar que existem mais partículas de cobre que de ferro no polímero nos respectivos EMs, provavelmente devido à maior estabilidade dos íons Cu^{2+} em solução aquosa. A necessidade de preparar-se uma solução saturada acidificada de FeSO_4 , para manter as espécies Fe^{2+} presentes, pode interferir na etapa de troca iônica pelo excesso de íons H^+ . Desta forma, para a preparação dos EMs propostos é mais eficiente o EM Cu.

A caracterização dos metais nos EMs preparados pode ser feita indiretamente pela GH, porque esta só é eficiente com a presença de metais no polímero. Foram realizadas análises de MEV-EDX e de difração de raios X, onde se verificou que esta última não é adequada para identificar os elementos químicos presentes nos EMs, porque estes devem estar sob alguma forma amorfa e não cristalina. As análises de MEV-EDX identificaram os elementos em todos os EMs, que se apresentaram distribuídos uniformemente pela amostra

nos respectivos mapeamentos, com exceção de cobre (no EM Cu) e de ferro (no EM Fe) que se mostraram segregados em algumas regiões.

Com relação ao processo de deposição metálica de níquel, paládio e platina sobre os EM Cu e Fe, observou-se que ocorre DG apenas no EM Cu/Pd. Porém, o EM Cu não foi usado como eletrodo de sacrifício porque as partículas iniciais depositadas de paládio desencadearam sua deposição por *electroless* e o eletrodo resultante é o esperado EM misto Cu/Pd. Os EMs mistos Fe/Ni e Fe/Pd tiveram a deposição de níquel e paládio, respectivamente, por DME. Níquel e platina foram depositadas nos eletrodos Cu/Ni, Cu/Pt e Fe/Pt pela redução química catalisada pelo filme durante o banho *electroless*, deposição metálica que deve também ter ocorrido nos já citados EMs Cu/Pd, Fe/Ni e Fe/Pd. Assim, conclui-se que a proposição de se preparar EMs mistos foi cumprida, pois mesmo nos EMs Cu/Ni, Cu/Pt e Fe/Pt, que não ocorreu DME, níquel e platina estão presentes.

De acordo com os resultados do estudo cinético, conclui-se que os EMs mistos de ferro não são adequados para as reações de HEC porque as partículas de ferro podem reagir com o meio reacional. Por outro lado, cobre é estável e os EMs Cu/Pd e Cu/Pt apresentaram-se como os mais eficientes. No entanto, devido à dificuldade de preparo do EM Cu/Pd, considerou-se o Cu/Pt como o eletrodo mais eficiente e, quando comparado com outros EMs de Pt, possui o melhor desempenho nas reações de HEC de substratos orgânicos insaturados. Estes resultados indicam que o fato do eletrodo ser misto aumenta a eficiência catalítica do EM.

IX - Referências bibliográficas

- 1 - Smith, M. B.; March, J.; *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, 2001, cap. 19.
- 2 - Carey F. A.; Sundberg R. J.; *Advanced Organic Chemistry – Part B*; 3rd ed., 1990, pag. 232, 233, 245..
- 3 - Carey F. A.; Sundberg R. J.; *Advanced Organic Chemistry – Part B*; 3rd ed., 1990, pag. 253-257.
- 4 - 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.; Nestrick, T. J.; *Chem. Rev.* **1974**, 74, 567; House, H. O.; *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed., W. A. Benjamin: Menlo Park, 1972, cap. 1.
- 5 - Zaera, F.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2651; Esteruelas, M. A.; Ore, A.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 577; Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S.I.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599; Zassinovich, G.; Mestroni, G.; Gladiali, S.; *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1051; Harmon, R. E.; Gupta, S. K.; Brown, D.J.; *Chem. Rev.* **1973**, 73, 21.
- 6 - Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; *Química Orgânica*, 8^o ed., Caloustre Gulbenkian: Lisboa, 1983, p. 408-411.
- 7 - House, O. H.; *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed., Benjamin: Menlo Park, 1972; p. 19-23.
- 8 - Wagenknecht, J. H.; *J.Chem Ed.*, **1983**, 60, 271.
- 9 - Shono, T.; *Tetrahedron*, **1984**, 40, 811.
- 10 - Steckhan, E.; *Topics in Curr. Chem.*, **1987**, 142, 3.
- 11 - Degner, D.; *Topics in Curr. Chem.*, **1988**, 148, 3.
- 12 - Bersier, P. M.; Carlsson, L.; Bersier J.; *Topics in Curr. Chem.*, **1994**, 170, 114.
- 13 - Torii, S.; *Electroorganic Synthesis, Part I, Oxidations*, Kodansha-VCH: Tóquio, 1995.
- 14 - Baizer, M. M.; Lund, H.; *Organic Electrosynthesis*, 3rd ed. Marcel Dekker: New York, 1991.
- 15 - Kyriacou, D.; *Modern Electroorganic Chemistry*, Springer-Verlag:Berlim, 1994.
- 16 - Pletcher, D.; Walsh, F. C.; *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed., Blackie Academic & Professional: Londres, 1993.

- 17 -Moutet J.-C.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, 309; Moutet J.-C.; *Actual. Chimique* **1998**, 63.
- 18 - Haber, F.; *Phisik. Chem.* **1900**, 32, 193; Fokin, S. Z.; *Elektrochem.* **1906**, 12, 749.
- 19 - Beck, F.; *Int. Chem. Eng.* **1979**, 19, 1.
- 20 - Navarro, D.M.A.F.; Navarro, M.; *Quím. Nova*, **2004**, 27, 2, 301.
- 21 - Coche, L.; Moutet, J.-C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6887.
- 22 - Trasatti, S. Em *Advanced in Electrochemical Science and Engineering*; Gerisher, H.; Tobias, C. W., eds.; VCH: Weinhein, 1991, vol. 2, p. 1-85.
- 23 - Parson, R.; *Trans Faraday Soc.* **1958**, 54, 1053.
- 24 - Bockris, J. O'M. Em *Modern Aspects of Electrochemistry*; Bockris, J. O'M.; Conway, B.E., eds.; Butterworths: London, 1954, p. 180.
- 25 - Thomas, J. G. N.; *Trans Faraday Soc.* **1961**, 57, 1603.
- 26 - Arai, G.; Matsumoto, K.; Murofushi, T.; Yasumori, I.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 121.
- 27 - Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 249.
- 28 - Coche, L., Moutet, J.-C.; *J. Am. Chem. Soc., Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2389.
- 29 - Coche, L., Ehui, B.; Limosin, D.; Moutet, J.-C.; *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5905.
- 30 - Martel, A.; Mahdavi, B.; Lessard, J.; Brossard, L.; Ménard, H.; *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 1862.
- 31 - Amouzegar, K.; Savadogo, O.; *J. of Applied Electrochemistry* **1997**, 27 (5), 539.
- 32 - Moutet, J.-C.; Cho, L. Y.; Toia, C. D.; Ménage, S.; Riesgo, E.C.; Thummel, R. P.; *New J. Chem.* **1999**, 23, 939.
- 33 - Hu, C. C.; Wen, T. C.; *Electrochimica Acta* **1998**, 43 (12/13), 1747.
- 34 - Zouaoui, A.; Stéphan, O.; Ourari, A.; Moutet, J.-C.; *Electrochem Acta* **2000**, 46, 49.
- 35 - Cyr, A.; Chiltz, F.; Jeanson, P.; Martel, A.; Brossard, L.; Lessard, J.; Ménard, H.; *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 307.
- 36 - van Dutren, G. M. R.; Labbé, E.; Paul-Boncour, V.; Périchon, J.; Percheron-Guégan, A.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 487, 31.
- 37 - Quiroz, M. A.; Córdova, F.; Lamy-Pitara, E.; Barbier, J.; *Electrochem. Acta* **2000**, 45, 4291.
- 38 - Mallat, T.; Baiker, A.; *App. Catal. A: General* **2000**, 200, 3.

- 39 - Pereira, A. C.; Santos, A. S., Kubota, L. T., *Quím. Nova* **2002**, 25, 1012.
- 40 - Pontólio, J. O.; Ferranti, N.; Campos, M. L. A. M.; Romero, J. R.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2005**, 584, 124.
- 41 - Brett, C. M. A.; Fungaro, D. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11 (3), 298.
- 42 - Forkin, S.; *Z. Elektrochem.* **1906**, 12, 749.
- 43 - Coche, L.; Moutet, J.-C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6887.
- 44 - Ono S.; Hayahi.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1953**, 26, 11.
- 45 - Junghans K.; *Chem. Ber.* **1974**, **107**, 3191.
- 46 - Persson, B.; Lan, H. L.; Gordon, L.; Okamoto, Y.; Hale, P. D.; Boguslavsky, L.; Skothein, T.; *Biosens. Bioelectron.* **1993**, 8, 81.
- 47 - Alvarez-Icaza, M; Bilitewski, U.; *Anal. Chem.* **1993**, 65, 525.
- 48 - Wallace, G. G.; Smyth, M.; Zhao, H.; *Trends Anal. Chem.* **1999**, 18, 245.
- 49 - Garcia, C. A. B.; Oliveira Neto, G., Kubota, L. T.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, 374, 201.
- 50 - Ratner, B. D.; *Biosens. Bioelectron*; **1995**, 10, 797.
- 51 - Fungaro, D. A.; *Eclet. Quim.* **2004**, 29, 1, 63.
- 52 - Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 339.
- 53 - Merz, A.; *Topics in Curr Chem.* **1990**, 152, 51.
- 54 - Kao, W. H.; Kuwana, T.; *J. Am. Chem.* **1984**, 106, 473.
- 55 - Toutillon, G.; Garnier, F.; *J. Phis. Chem.* **1984**, 88, 5281.
- 56 - Mark Jr, H. B.; Rubison, J. F.; Krotine, J.; Vaughn, W.; Goldschmidt, M.; *Electrochem. Acta* **2000**, 45, 4309.
- 57 - Itoh, N.; Xu, W. C.; Hara, S.; Sakaki, K.; *Cat. Today* **2000**, 56, 307.
- 58 - De Vooy, A. C. A.; van Santen, R. A., van Veen, J. A. R.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, 154, 203.
- 59 - Bertencello, P.; Ugo, P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 517.
- 60 - Oliveira, U. M. F.; Lichtig, J.; Masini, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 735.
- 61 - Fiorito, P. A.; Torresi, S. I. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 729.
- 62 - Teixeira, M. F. S.; Segnini, A.; Moraes, F. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 316.
- 63 - Bamba, K.; Kokoh, K. B.; Servat, K.; Léger, J.-M.; *J. of Applied Electrochemistry* **2005**, publicado on line 13/10/2005.

- 64 - Kokoh, K. B.; Alonso-Vante, N.; *J. of Applied Electrochemistry* **2005**, publicado on line 08/10/2005.
- 65 - Lofrano, R. C. Z.; Madurro, Abrantes, L. M.; J. M.; Romero, J. R.; *J. Mol Cat A: Chem.* **2004**, 218, 73.
- 66 - Lofrano, R. C. Z.; Queiroz, J. V.; Romero, J. R.; *J. Mol Cat A: Chem.* **2001**, 174, 231.
- 67 - Purgato, F. L. S.; Ferreira, M. I.C.; Romero, J. R.; *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2000**, 161, 99.
- 68 - R. Braghiroli, O.L. Bottecchia, J.M. Madurro, Anais do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 442 (2001)
- 69 - Ferreira, M. I. C.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R.; *Anais XI SIBEE*, **1999**, sessão P091, 651.
- 70 - Lofrano, R. C. Z.; Madurro, J. M.; Romero, J. R.; *J. Mol Cat A: Chem.* **2000**, 153, 237.
- 71 - Pontólio, J. O. S.; Purgato, F. L. S.; Romero, J. R.; *Quím. Nova*, **2004**, 27 (4), 550.
- 72 - Correia, J. P.; Ricardo, A. P.; Abrantes, L. M.; *Boletim SPQ*, **1999**, 41, 27.
- 73 - Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; *Surface and Coating Tecnology*, **1998**, 107, 1420.
- 74 - Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; *Material Science Fórum*, **1995**, 191, 235.
- 75 - Abrantes, L. M.; Oliveira, M. C.; Correia, J. P.; Bewick, A.; Kalagi, M.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 6, 1119.
- 76 - Mallory G. O.; Hajdu, J. B. (Ed.) “*Electroless Plating: Fundamental and Applications*”, American Electroplaters and surface Finishers Society, **1997**.
- 77 - Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 2356.
- 78 - Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; *Portugalie Electrochim. Acta.*, **1998**, 16, 85.
- 79 - Yue Zeng, Shaomin Zhou; *Electrochem. Comm.*; **1999**, 1, 217.
- 80 - Henry, J.R.; “Standards and Guidelines for Electroplated Plastics”, 4th. ed. The American Society of Electroplated Plastics, pg. 431 (2001).
- 81 - Robertis, E.; Fundo, A. M.; Motheo, A. J.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, 16, 103.
- 82 - Costa, M. I. C. F.; Fundo, A. M.; Abrantes, L. M., Romero, J. R.; *J. of Applied Electrochemistry*, publicado on line 16/09/2005.
- 83 - Ma, Z. H.; Tan, K. L.; Kang, E. T.; *Synthetic Metals* **2000**, 114, 17.
- 84 - Fundo, A. M.; Costa, M. I. C. F.; Romero, J. R.; Abrantes, L. M.; *Revista Ciência e Tecnololia dos Materiais*, **2005**, 17, 12.

85 - Fundo, A. M.; Costa, M. I. C. F.; Romero, J. R.; Abrantes, L. M.; XIII Encontro da Sociedade Portuguesa de Eletroquímica, de 6 a 9 de julho de 2005.

86 - Atkins, P.; Jones, L.; “Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente”, 2001, Apêndice 2, A 17, ed. Bookman.

87 - Nicholls D., “Complexes and first-row transitional elements” The Hamilton Press Ltda., London, 1974, p. 75.

88 - Lehninger, A. L.; “Lehninger princípios de bioquímica”, 3⁰ ed., São Paulo: SARVIER, 2002, p. 196.

89 - Lofrano, R. C. Z.; Padovan, N.; Romero, J. R.; *Quím. Nova*, **2002**, 25, 1186. Russel,

90 - J.B.; *Química Geral*, 2⁰ edição, **1994**, pg. 308.

X - Curriculum Vitae

Maria Isabel de Campos Ferreira Costa

Brasileira, casada

Natural de Tambaú aos 07/08/1976

Rua Militão Nogueira de Carvalho 263, Centro

Tambaú - SP CEP 13.710-000

Telefone para contato: (019) 3673-3834 e 3673-2254

e-mail : isabelcfc@usp.br

Formação acadêmica

1- Doutorado em Química em andamento pela F.F.C.L.R.P. – da Universidade de São Paulo, iniciado em março de 2002 e defendido em 2006.

2- Mestrado em Química pela F.F.C.L.R.P. - Universidade de São Paulo.

Iniciado em março de 1998 e defendido em 16 de fevereiro de 2001.

3- Licenciado em química pela F.F.C.L.- Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

Colação de grau: 20 de dezembro de 2004.

4- Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas pela F.F.C.L.R.P. - Universidade de São Paulo.

Ingresso: 1994

Colação de grau: 4 de dezembro de 1998.

Cursos extra-curriculares

1- “Plásticos e Polímeros” no período de 06 a 10/11/1995, duração - 9 horas.

2- “Petróleo e Derivados” no período de 14 a 16/10/1996, duração - 11 horas.

3- “Tratamento de Águas e Efluentes” no período de 14 a 16/10/1997, duração - 8 horas.

4- “Química Ambiental” no período de 21 a 22/10/1998, duração - 8 horas.

5- “Biotecnologia” no período de 21 a 23/10 /1998, duração - 12 horas.

Estágios - Iniciação Científica

- 1- Estágio realizado no Laboratório de Síntese de Compostos Organocalcogênicos do Departamento de Química da FFCLRP-USP, no período de agosto de 1995 a março de 1997. Docente responsável Prof. Dr. Miguel J. Dabdoub.
- 2- Estágio realizado no Laboratório de Eletrossíntese Orgânica do Departamento de Química da FFCLRP-USP, no período de abril de 1997 a março de 1998. Docente responsável Prof. Dr. José Ricardo Romero.

Monitoria

Participação do **Projeto de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE**, promovido pela Universidade de São Paulo, nas disciplinas:

- 1 - Química Orgânica II, de Fevereiro a Julho de 1999 sob a supervisão do Prof. Dr. José Ricardo Romero.
- 2 - Química Geral, de Agosto a Dezembro de 1999 sob a supervisão do Prof. Dr. Glaico Chiericato Jr.
- 3 - Química Geral, de Agosto a Dezembro de 2004 sob a supervisão do Prof. Dr. Glaico Chiericato Jr.

Comunicações científicas

- 1- Jeane C. G. Rotta, Maria Isabel C. Ferreira, Miguel J. Dabdoub, “Adição de Eletrófilos ao Butilteluropropadieno”; Resumo da XX Reunião Anual da SBQ, 24 a 27 de maio/1997, QO-129.
- 2- M.I.C. Ferreira, J.R. Romero; “Estudos de Vários Benzenossulfonatos Céricos como Mediadores em Eletrooxidações Catalíticas de Substratos Orgânicos”; Resumo do V Simpósio de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo (SICUSP), vol. 2, 10.56, novembro/1997.
- 3- Maria Isabel de Campos Ferreira; João Marcos Madurro; José Ricardo Romero; “Efeito dos Ligantes na Reatividade das Oxidações de Substratos Orgânicos Promovidas por Sais de Cério (IV)”; Resumo da XXI Reunião Anual da SBQ, 25 a 28 de maio/1998, EQ-062.

- 4- M.I.C. Ferreira; Fabiana L.S. Purgato; J.R. Romero, “Preparação de dois novos mediadores para eletrooxidação de substratos orgânicos: p-toluenossulfonato e p-metóxi benzenossulfonato cerosos” trabalho apresentado no XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 5 a 9 de abril de 1999, sessão P078, página 614 dos anais do Simpósio.
- 5- M.I.C.Ferreira; Wagner F. De Giovani; J.R.Romero, “Eletrodo modificado pelo filme poli-(alil-ác. p-benzenossulfônico). Incorporação de um complexo polipiridínico de rutênio”, trabalho apresentado no XI SIBEE, 5 a 9 de abril de 1999, sessão P091, página 651 dos anais do Simpósio.
- 6-M.I.C. Ferreira; J.R. Romero; “Mecanismo de Eletrooxidação de Benzenossulfonatos de Cério III. Transferência de Elétron Intramolecular”; Resumo da XXII Reunião Anual da SBQ, 25 a 28 de maio/ 1999, EQ-067.
- 7-M.I.C. Ferreira;W. F. De Giovani; J.R. Romero; “Eletrodo modificado pelo filme poli-(alil éter p-benzenossulfonato) com complexo polipiridínico de rutênio. Estudo de sua reatividade” Resumo da XXII Reunião Anual da SBQ, 25 a 28 de maio/1999, EQ-033.
- 8-M.I.C.Ferreira; Wagner F. De Giovani; J.R.Romero, “Eletrodo modificado pelo filme poli-(alil-*p*-benzenossulfonato de aquadimetilbipiridinatrifenilarsina)rutênio(II)”, trabalho apresentado no 12º Encontro Regional de Química, 10 a 12 de outubro de 1999.
- 9-M.I.C.Ferreira; Wagner F. De Giovani; J.R.Romero, “Eletrodos modificados pelo filme poli-(alil-ác. *p*-benzenossulfônico). Incorporação de complexos polipiridínicos de rutênio”, Resumo do SIBAE 2000, Oaxaca – México, 7 a 12 de março de 2000, MAT016.
- 10-M.I.C.Ferreira; W. F. De Giovani; J.R.Romero, “Eletrooxidação de substratos orgânicos com eletrodo modificado pelo filme poli-(alil *p*-benzenossulfonato de aquadimetil bipiridinatrifenilfosfinarutênio(II)), Resumo da XXIII Reunião Anual da SBQ, 23 a 26 de maio/2000, EQ-090.
- 11- M.I.C.F.Costa; J.R.Romero, “Preparação de eletrodos modificados pelo filme poli-(éter alílico do p-benzenossulfônico) contendo partículas metálicas de Cu revestidas por Ni

- através de electroless” , trabalho apresentado no XIII SIBEE, 1 a 5 de dezembro de 2002, Araraquara-SP, sessão de eletrocatalise, página 405 dos anais do Simpósio.
- 12- M.I.C.F. Costa, L.M.Abrantes and J. R. Romero, “Preparation of mixed modified electrodes by film poly-(allyl éther of acid *p*-benzenosulfonic) containing micro-crystals of Cu e Ni”, trabalho apresentado no 54th ISE, 31 de agosto a 5 de setembro de 2003, São Pedro-SP, symposium 4-383, pg. 97.
- 13- F.L.S. Purgato, M.I.C F. Costa, José O.S. Pontólio, L.M. Abrantes and J. R. Romero, “Mixed modified electrodes for electrocatalyt hydrogenation of organic substrates”, trabalho apresentado no 54th ISE, 31 de agosto a 5 de setembro de 2003, São Pedro-SP, symposium 4-351, pg. 89.
- 14- Maria Isabel de C.F. Costa, José Ricardo Romero, “Preparação de eletrodos modificados mistos contendo microcristais de Cu ou Fe, revestidos por microcristais de Ni, Pd ou Pt”, trabalho apresentado no 1º Seminário de Pesquisa do Programa de Pós-Graduação em Química, 17 de dezembro de 2003, Ribeirão Preto-SP.
- 15- Maria Isabel C. F. Costa, Fabiana L.S. Purgato; José Ricardo Romero, “Preparação do EM Cu/Pt usando diferentes materiais como suporte. Comparação entre as reatividades”, XXVII Reunião Anual da SBQ, 30 de maio a 2 de junho de 2004, Salvador-Ba, EQ - 029.
- 16- Fabiana L. S. Purgato, Maria Isabel C.F. Costa, José R. Romero, “Comparação da reatividade entre diferentes eletrodos modificados mistos: EM Fe/Pd, EM Ni/Pd e EM Cu/Pd”, XXVII Reunião Anual da SBQ, 30 de maio a 2 de junho de 2004, Salvador-Ba, EQ-113.
- 17-Maria Isabel C. F. Costa; Fabiana L. S. Purgato; L. M. Abrantes; José Ricardo Romero, “Preparação do eletrodo modificado misto Cu/Pt, caracterização e uso em hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos insaturados”, XIV SIBEE, 8 a 12 de agosto de 2004, Teresópolis-RJ.
- 18-Fabiana Lopes da Silva Purgato, Maria Isabel C. F. Costa; L. M. Abrantes; José Ricardo Romero; “Hidrogenação do anel aromático de algumas cetonas e nitrilas usando eletrodo modificado misto com microcristais de Ni/Pd”, XIV SIBEE, 8 a 12 de agosto de 2004, Teresópolis-RJ.

- 19- Maria Isabel C.F. Costa, Fabiana L.S. Purgato, Luiza M. Abrantes, José R. Romero; “Preparação do eletrodo modificado de Ni por deposição electroless em diferentes filmes poliméricos. Comparação com o método de preparação por troca iônica”, trabalho apresentado na XXVIII Reunião Anual da SBQ, 30 de maio a 2 de junho de 2005, Poços de Caldas-SP.
- 20- A. M. Fundo, M. I. C. F. Costa, J. R. Romero, L. M. Abrantes; “Incorporação de partículas de paládio em filmes de poli(alilbenzeno *p*-sulfonato)”, trabalho apresentado no XIII Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, de 6 a 9 de Julho de 2005.
- 21- Maria Isabel C. F. Costa; Fabiana L. S. Purgato; L. M. Abrante; José Ricardo Romero; “Comportamento catalítico de um filme polimérico na preparação de eletrodos modificados de Ni”, trabalho apresentado no XV SIBEE, 4 a 8 de dezembro de 2005, Londrina-PR.
- 22- Maria Isabel C. F. Costa; Fabiana L. S. Purgato; José Ricardo Romero; “Preparação de eletrodos modificados contendo partículas de pt catalisada por um filme polimérico”, trabalho apresentado no XV SIBEE, 4 a 8 de dezembro de 2005, Londrina-PR.
- 23- Juliana Ribeiro Steter, José Olavo de Souza Pontólio, Maria Isabel de C. F. Costa, José Ricardo Romero, “Preparação de um novo eletrodo modificado pelo filme poli-fenol de $\text{cis-}\{[\text{Ru}(\text{dmbpy})_2(\text{pph})_3(\text{OH}_2)](\text{oph})_2\}$. Oxidação eletrocatalítica de substratos orgânicos”, trabalho apresentado no XV SIBEE, 4 a 8 de dezembro de 2005, Londrina-PR.

Prêmios concedidos a trabalhos apresentados em congressos

- 1-“Prêmio Conselho Federal de Química de Estimulo a Eletroquímica” dado ao trabalho “Eletrodo modificado pelo filme poli-(alil-ác. p-benzenossulfônico). Incorporação de um complexo polipiridínico de rutênio”

Publicações científicas

- 1- F.L.S. Purgato, M.I.C. Ferreira, J.R.Romero; “Electrocatalytic oxidation of alcohols, diols and arenes with ceric p-methoxybenzenesulfonate and ceric p- toluenesulfonate”, *J. Mol. Catalys. A : Chemical*, 2000, 161, 99.

- 2- M.I.C.F. Costa, A.M. Fundo, L.M. Abrantes and J.R. Romero “Synthesis and Characterization of Poly-(allylbenzene *p*-sulfonate) films incorporating electrolessly deposited Ni-P” *J. of Applied Electrochemistry*, publicado on line 16/09/2005.
- 3- A. M. Fundo, M. I. C. F. Costa, J. R. Romero, L. M. Abrantes “Metallic Nanoparticles Supported on a Polymer Matrix – the Poly(allylbenzene *p*-sulphonate) – Platinum Catalytic System”, *Revista Ciência e Tecnologia dos Materiais*, **2005**, 17, 12.
- 4- J.R.Steter, J.O.S.Pontólio, M.I.C.F.Costa, J.R.Romero “Preparação de um novo eletrodo modificado pelo filme poli-fenol contendo complexo de rutênio ancorado e sua utilização em oxidação de substratos orgânicos”, submetido na Química Nova.

Experiência profissional

- 1 - Estágio na Cerâmica Lepri na parte de esmaltação de pisos rústicos, de 20/08 a 20/09/2001.
- 2 - Debatedor dos trabalhos “Estudos fotofísicos e fotoquímicos em meio homogêneo de derivado de ftalocianina ativa na Terapia Fotodinâmica”, “ Síntese de éster de quinolona potencialmente tuberculostático” e “Produção de monacolínas pela fermentação de *Monascus ruber*” apresentados no 12^o SIICUSP, de 23 a 24 de novembro de 2004, em Ribeirão Preto-SP.

Concurso público

- 1-Aprovada em concurso público do Hospital Universitário, edital HU 176/2001, para a vaga de Químico para atuar junto ao laboratório de tratamento de resíduos químicos do campus de Ribeirão Preto, D.O. do dia 20/03/2002.
- 2-Aprovada em concurso público para professor de 2^o grau (PEBII), de 2 de novembro de 2003.

Auxílios de estudo

- 1-Bolsa de Iniciação Científica da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP- número do processo: 97/05439-6) de agosto de 1997 a março de 1998.

2-Bolsa de Mestrado da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP- número do processo: 97/14559-5) de 01 de abril de 1998 a 31 de março de 2000.

3-Bolsa de Doutorado da CAPES e da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP- número do processo: 02/02475-1) de 01 de abril de 2002 a 28 de outubro de 2005.

Conhecimentos gerais

⇒Informática: Softwares baseados em ambiente Windows XP: Word, Origin, SigmaPlot, Power Point, Paintbrush, HPUV, M270, Chemwindow, internet e outros.

⇒Língua estrangeira: Inglês e espanhol : boa interpretação.