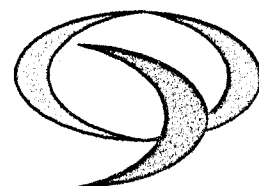




**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**



**Instituto de Química**

**SISBI/UFU**



1000223262

**Preparação de eletrodos modificados com filmes  
poliméricos derivados de 4-metóxi-fenetilamina com  
incorporação de cristalitos de níquel para aplicação em  
reações de evolução de hidrogênio.**

**Rodrigo Braghiroli**

**Orientador: Prof. Dr. João Marcos  
Madurro**

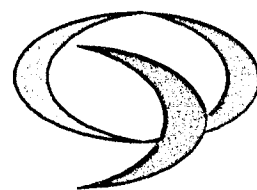
**Uberlândia**

**-2005-**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química



MON  
54  
B813/p  
TES/MEM

**Preparação de eletrodos modificados com filmes  
poliméricos derivados de 4-metóxi-fenetilamina com  
incorporação de cristalitos de níquel para aplicação em  
reações de evolução de hidrogênio.**

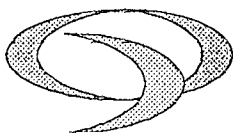
**Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Química para obtenção do título de  
Mestre em Química Orgânica, Área de  
concentração: Eletroquímica Orgânica.**

Orientado: Rodrigo Braghiroli

Orientador: Prof. Dr. João Marcos Madurro

Uberlândia

-2005-



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

e-mail: [cpqquimica@ufu.br](mailto:cpqquimica@ufu.br)

Fone/Fax: 3239-4385

---

ALUNO: RODRIGO BRAGHIROLI

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5031459-6

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ORGÂNICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Preparação de eletrodos modificados com filmes poliméricos derivados de 4-metóxi-fenetilamina com incorporação de cristalitos de níquel para aplicação em reações de evolução de hidrogênio”***

ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO MARCOS MADURRO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro da Biblioteca do Campus Santa Mônica no dia 28 de fevereiro de 2005 às 14:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. João Marcos Madurro  
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof. Dr. Welington de Oliveira Cruz  
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof. Dr. José Ricardo Romero  
(Fac. Filosofia , Ciências e Letras RP/SP)

Uberlândia, 28 de fevereiro de 2005.

Um dia me disseram  
Que as nuvens não eram de algodão  
Um dia me disseram  
Que os ventos às vezes erram a direção  
E tudo ficou tão claro  
Um intervalo na escuridão  
Uma estrela de brilho raro  
Um disparo para um coração

A vida imita o vídeo  
Garotos inventam um novo inglês  
Vivendo num país sedento  
Um momento de embriaguez, nós

Somos quem podemos ser  
Sonhos que podemos ter

Um dia me disseram  
Quem eram os donos da situação  
Sem querer eles me deram  
As chaves que abrem esta prisão  
E tudo ficou tão claro  
O que era raro ficou comum  
Como um dia depois do outro  
Como um dia, um dia comum

A vida imita o vídeo  
Garotos inventam um novo inglês  
Vivendo num país sedento  
Um momento de embriaguez, nós

Somos quem podemos ser  
Sonhos que podemos ter

Um dia me disseram  
Que as nuvens não eram de algodão  
Um dia me disseram  
Que os ventos às vezes erram a direção  
Quem ocupa o trono tem culpa  
Quem oculta o crime também  
Quem duvida da vida tem culpa  
Quem evita a dúvida também tem, também tem

Somos quem podemos ser  
Sonhos que podemos ter



Á meu filho **Taison**, pelo amor e  
carinho oferecidos, *dedico*.

---

## Agradecimentos

A **Jesus Cristo**, pela grande contribuição em nome da fé.

Ao professor e a amigo, **João Marcos Madurro**, obrigado pela amizade e pela paciência com que tem me orientado ao longo desses anos. Seu exemplo de caráter, de conduta, de transparência e de simplicidade, assim como a sabedoria transmitida por seus ensinamentos, dignos de um verdadeiro Mestre, tem sido essenciais para o meu crescimento profissional e pessoal.

Ao meu pai, **Francisco Roberto Braghiroli**, que sempre foi e será um modelo de dedicação, de justiça e de honestidade. Muito obrigado por sempre me incentivar, por acreditar em mim e por sua preocupação com a união e o bem estar da família.

À minha mãe, **Ana Tereza Menani Braghiroli**, obrigado por sua amizade, respeito, compreensão e companheirismo. Muito obrigado por não me deixar perder de vista os meus sonhos e por me fazer acreditar que vale a pena transpor obstáculos para conquistá-los.

Aos meus irmãos, **Ricardo Braghiroli e Rafael Braghiroli** e meu filho **Taison**, pelo companheirismo, apoio e cumplicidade em todos os momentos, muitos obrigado.

Ao meu avô, **Antonio Braghiroli**, aos meus tios, tias, primos e primas que, mesmo a distância, estão sempre na torcida.

À minha namorada, **Ludimila**, por suportar todas as dificuldades a meu lado, sempre me apoiando nos momentos difíceis.

Aos meus amigos e companheiros que me acompanharam durante toda a vida por suas verdadeiras amizades de valor inestimável, companheirismo e cumplicidade.

Aos meus amigos de laboratório, **Ana Graci, Cláudio, Daniella e Diego** por suas valiosas colaborações e agradável convivência.

À **Isabel**, secretária da Pós, pelo companheirismo, atenção e cumplicidade dedicada, meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos que aqui não foram citados, mas de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado de coração!.

## ÍNDICE

Índice de abreviaturas.....	iii
Índice de figuras.....	iv
Índice de tabelas.....	xii
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
<b>I – INTRODUÇÃO.....</b>	<b><u>1</u></b>
I.1 - POLÍMEROS CONDUTORES.....	3
I.2 - POLÍMEROS CONJUGADOS COMO SEMICONDUTORES .....	5
I.3 - OUTROS MONÔMEROS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS. .	7
I.4 - SÍNTESE E ESTABILIDADE DE POLÍMEROS CONJUGADOS .....	10
I.5 - HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	12
I.6 - MATERIAIS DE ELETRODO .....	17
I.7 - NÍQUEL E COBRE COMO CATALISADORES .....	19
I.7 - OUTROS MATERIAIS DE ELETRODO .....	22
I.8 - UTILIZAÇÃO DE ANILINA PARA PRODUÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS ..	23
<b>II – OBJETIVOS.....</b>	<b>24</b>
II.1 – OBJETIVOS GERAIS .....	24
II.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	24
<b>III - PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b><u>25</u></b>
III.1 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	25
III.2 - REAGENTES .....	28
III.3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	28
<i>III.3.1 - Eletrodos de trabalho.....</i>	<i>28</i>
<i>III.3.1.1 - Carbono vítreo .....</i>	<i>28</i>
<i>III.3.1.2 - Eletrodo de vidro recoberto com ouro (E.V.O.) .....</i>	<i>29</i>
<i>III.3.2 - Formação de poli(4-metóxi-fenetilamina) .....</i>	<i>29</i>
<i>III.3.2.1 - Preparação da solução contendo o monômero .....</i>	<i>29</i>
<i>III.3.3 - Preparação do eletrodo modificado .....</i>	<i>30</i>

III.3.3.1 – Eletrodo de Carbono vítreo .....	30
III.3.3.2 – Eletrodo de vidro recoberto com ouro (E.V.O.).....	30
III.3.4 - Incorporação de cristalitos de níquel .....	31
III.3.5 - Geração de hidrogênio (H <sub>2</sub> ) a partir de solução de HCl.....	31
III.3.6 - Teste de solubilidade do filme formado .....	31
<b>IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
IV.1 - ESTUDO DE INCORPORAÇÃO DE NÍQUEL .....	43
IV.2 - ESTUDO DE FORMAÇÃO DO FILME EM EVO .....	46
IV.3 - ESTUDO DE SOLUBILIDADE DO FILME FORMADO .....	47
IV.4 - UV-VIS DE FILME FORMADO SOBRE E.V.O.....	48
<b>V - CONCLUSÃO .....</b>	<b><u>50</u></b>
<b>VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>52</b>

**LISTA DE ABREVIATURAS**

- AM** – Ácido maleico
- AMM** – Ácido metil-maleico
- CV** – Carbono vítreo
- DE** – Dimerização eletroquímica
- DMF** - Dimetilformamida
- EVO** – Eletrodo de vidro recoberto com ouro
- F** - Faraday
- HC** – Hidrogenação catalítica
- HE** – Hidrogenação eletroquímica
- HEC** – Hidrogenação eletrocatalítica
- HFIP** – Álcool hexafluoro-2-propanol
- PA** – Poliacetileno
- PPA** – Ácido fosfônico
- PANI** - Polianilina
- PANI-EB** – Polianilina emeraldina
- PANI-LEB** – Polianilina leucoemeraldina
- PANI-PNB** – Polianilina pernigranilina
- PNB** – Pernigranilina
- PP** - Polipropileno
- PPV** - Polifenilvinileno
- Ppy** - Polipirrol
- PTh** - Politiofeno
- RE** – Redução eletroquímica
- REH** – Reação de evolução de hidrogênio

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - método de dopagem redox do poliacetileno, onde $X_3^- = Br_3^-$ ou $I_3^-$ .....	2
<b>Figura 2</b> - dopagem oxidativa do politiofeno, onde $X_3^- = Br_3^-$ ou $I_3^-$ .....	3
<b>Figura 3</b> - estruturas isoméricas do poliacetileno.....	4
<b>Figura 4</b> - modelos unidimensionais do grafite (1) e do poliacetileno (2).....	4
<b>Figura 5</b> - polifenilvinileno (PPV).....	5
<b>Figura 6</b> – Polipirrol (Ppy).....	5
<b>Figura 7</b> - éter alílico do benzenossulfonato de sódio. ....	6
<b>Figura 8</b> - principais formas com diferentes estados de oxidação da polianilina. ....	7
<b>Figura 9</b> - método de produção de poliacetileno utilizando-se de catalisadores de Ziegler-Natta. ....	8
<b>Figura 10</b> - monômeros heterocíclicos utilizados para produção de filmes poliméricos. ....	8
<b>Figura 11</b> - eletropolimerização de pirrol por meio de cátion radical.....	9
<b>Figura 12:</b> hidrogenação eletrocatalítica de uma olefina em eletrodo modificado de C/Poli(pirrologênio)-M = Pd, Pt ou Rh onde $V^{2+}/V^+$ é o sistema redox dicátion 4,4-bipiridínio/radical-cátion, ligado à matriz polipirrólica.....	12
<b>Figura 13</b> - mecanismo de redução direta de olefinas via eletroquímica.....	13
<b>Figura 14</b> - competição entre os mecanismos de redução eletroquímica direta e indireta de compostos insaturados. ....	14

<b>Figura 15</b> – Fórmulas estruturais dos ácidos: maleíco, metil-maleíco e dimetil-maleíco.....	16
<b>Figura 16</b> – hidrogenação eletrocatalítica do citral. ....	18
<b>Figura 17</b> – hidrogenação eletrocalítica do fenantreno. ....	19
<b>Figura 18</b> - 4-metóxi-fenetilamina .....	21
<b>Figura 19</b> – célula eletroquímica de três compartimentos .....	23
<b>Figura 20</b> – eletrodo de trabalho (carbono vítreo).....	24
<b>Figura 21</b> – eletrodo de referência de calomelano saturado. ....	24
<b>Figura 22</b> – contra eletrodo (placa de platina) .....	24
<b>Figura 23</b> - Potenciostato/galvanostato PAR 273A.....	25
<b>Figura 24</b> - potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT20.....	25
<b>Figura 25</b> – eletrodos de vidro recobertos com película de ouro (E.V.O).....	27
<b>Figura 26</b> – sistema de condução acoplado a eletrodo de vidro recoberto com película de ouro acoplado .....	28
<b>Figura 27</b> - voltametrias cíclicas de 4-metóxi-fenetilamina em solução de ácido perclórico 0,5 mol L <sup>-1</sup> , 25 varreduras, 50 mV.s <sup>-1</sup> em ddp de 0,0 V à +2,0 V.....	30
<b>Figura 28</b> - voltametrias cíclicas de 4-metóxi-fenetilamina em solução de ácido perclórico 0,5 mol L <sup>-1</sup> , 25 varreduras, 50 mV.s <sup>-1</sup> .....	31
<b>Figura 29</b> - microscopia ótica de filme formado a partir da eletropolimerização da 4-metóxi-fenetilamina sobre carbono vítreo através de voltametria cíclica entre 0,0 V e +2,0 V, 50 mV.s <sup>-1</sup> .....	31
<b>Figura 30</b> - comparação entre as primeira onda de oxidação da 4-alilóxi-fenetilamina e a primeira onda de oxidação da 4-	

metóxi-fenetilamina em ddp de 0,0 V e +1,86V com velocidade de varredura de $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	32
<b>Figura 31</b> – microscopias eletrônicas de varreduras de filme formado em 50% do eletrodo de carbono vítreo e riscado por agulha em solução contendo $2,5.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de 4-metóxi- fenetilamina em ácido perclórico $0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ , após 25 varreduras de potencial entre 0,0 V e +2,0 V.....	34
<b>Figura 32</b> – voltametrias cíclicas em carbono vítreo das primeiras ondas de oxidação de 4-metóxi-fenetilamina, variando-se o potencial limite anódico. em solução de ácido perclórico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	35
<b>Figura 33</b> – voltametrias cíclicas em potencial anódico limite de 1,48V com velocidade de varredura de $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	36
<b>Figura 34</b> - voltametrias cíclicas em potencial anódico limite de 1,58 V com velocidade de varredura de $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	36
<b>Figura 35</b> - voltametrias cíclicas em potencial anódico limite de 1,86V com velocidade de varredura de $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	37
<b>Figura 36</b> - voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}/0,05$ $\text{mol L}^{-1}$ ), $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , mantendo-se o número de varreduras constante (25 varreduras) e variando-se o potencial anódico limite. ....	38
<b>Figura 37</b> - voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}/0,05$ $\text{mol L}^{-1}$ ), $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , mantendo-se o número de varreduras constante (100 varreduras) e variando-se o potencial anódico limite. ....	38
<b>Figura 38</b> - voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}/0,05$ $\text{mol L}^{-1}$ ), $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , mantendo-se o número de varreduras	



constante (25 varreduras) e variando-se o potencial anódico limite.....	39
<b>Figura 39</b> - voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (0,05 Mol L <sup>-1</sup> /0,05 mol L <sup>-1</sup> ), 50 mV.s <sup>-1</sup> mantendo-se o potencial anódico limite constante (1,48V) e variando-se a quantidade de varreduras realizadas.....	40
<b>Figura 40</b> - voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (0,05 mol L <sup>-1</sup> /0,05 mol L <sup>-1</sup> ), 50 mV.s <sup>-1</sup> mantendo-se o potencial anódico limite constante (1,58V) e variando-se a quantidade de varreduras realizadas.....	40
<b>Figura 41</b> - voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (0,05 mol L <sup>-1</sup> /0,05 mol L <sup>-1</sup> ), 50 mV.s <sup>-1</sup> mantendo-se o potencial anódico limite constante (1,86V) e variando-se a quantidade de varreduras realizadas.....	41
<b>Figura 42</b> – gráfico de reduções do íon hexafluoroniquelato em superfície de eletrodo modificado com filme polimérico derivado da 4-metóxi-fenetilamina após 200 varreduras em potencial de +1,86V.....	42
<b>Figura 43</b> - voltametria em HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> de eletrodos modificados formados com 25 varreduras de potencial e variando-se o potencial anódico limite, com cristalitos de níquel incorporados (após a terceira imersão de 20 min.) .....	43
<b>Figura 44</b> - voltametria em HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> de eletrodos modificados formados com 25 varreduras de potencial e variando-se o potencial anódico limite, com cristalitos de níquel incorporados (após três a imersões sucessivas de 20 min. cada).....	43
<b>Figura 45</b> - voltametria em HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> de eletrodos modificados formados com 25 varreduras de potencial e	

variando-se o potencial anódico limite, com cristalitos de níquel incorporados (após três a imersões sucessivas de 20 min.cada).....	44
<b>Figura 46</b> – Filme formado sobre E.V.O. (eletrodo 1) com 200 varreduras em potencial anódico limite de +1.86V e velocidade de varredura de 50 mV.s <sup>-1</sup> e eletrodo sem a deposição do filme (eletrodo 2).....	45
<b>Figura 47</b> – Espectro UV-vis de filme formado sobre E.V.O. em potencial anódico limite de 1,86V e velocidade de varredura de 50 mV.s <sup>-1</sup> em solução de ácido perclórico 0,5 Mol L <sup>-1</sup> .....	46
<b>Figura 48</b> – Espectro de absorção da PNB condicionada em HFIP por 5 dias: (a) gravado imediatamente após a separação da fração não dissolvida; (b) após 10 dias; (c) após 5 dias, mas com adição de um agente de protonação forte PPA/PNB = 1 .....	47

ÍNDICE DE TABELAS

**Tabela 1** – Influência das condições experimentais na hidrogenação da acetofenona utilizando Pt/Pt como cátodo em metanol, com densidade de corrente de 50 mA.cm<sup>-2</sup>. ..... 17

**Tabela 2** – Rendimento dos produtos da HEC do citral, em função da composição do solvente [citral] = 0,024mol L<sup>-1</sup>, [AcOH] = 0,25 Mol L<sup>-1</sup> ..... 18

**Tabela 3** – HEC do fumarato de dietila em água/acetonitrila (4:1), utilizando NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte. .... 21

## RESUMO

Polímeros contendo sistemas  $\pi$  estendidos são conhecidos a mais de 100 anos, porém, até cerca de metade da década de 70 estes sistemas não eram de interesse científico devido à inferior qualidade quando comparados aos polímeros convencionais.

Entretanto, a partir da segunda metade da década de 70, constatou-se que estes filmes possuíam a capacidade de conduzir elétrons quando dopados, semelhantemente aos metais, apesar de sua característica orgânica. O que anteriormente era conhecido como uma grande família de compostos macromoleculares “sem valor” tornou-se extremamente interessante para pesquisas do ponto de vista aplicável.

Atualmente, um grande número de diferentes monômeros são materiais de partida para produção de polímeros condutores, através de métodos químicos ou eletroquímicos, podendo estes possuir características especiais, tais como, trocador de íons quando protonado, bem como sua capacidade de realizar ligação covalente. Suas aplicações se dão em várias áreas da ciência como, por exemplo, estocagem de energia, sensores químicos, biossensores e eletroanalítica e eletrocatalise.

Sendo assim neste trabalho realizou-se a produção de um filme polimérico eletroquimicamente depositado sobre carbono vítreo, através de voltametria cíclica em solução ácida, utilizando a 4-metóxi-fenetilamina como monômero de trabalho.

Foi estudado o potencial anódico limite, bem como, o número de varreduras de potencial necessárias para a formação do filme, sendo os ensaios testados em solução contendo o par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Posteriormente realizou-se incorporação de íons hexafluoroniquelato, por trocas iônicas, seguidas de redução para geração de cristalitos de níquel incorporados ao filme. A eficiência das incorporações foi testada em reações de evolução de hidrogênio.

Concluiu-se que é possível a formação de filmes poliméricos com derivados da 4-metóxi-fenetilamina em diferentes potenciais anódicos, sendo que os filmes formados possuem caráter passivante e a passivação é diretamente proporcional ao número de varreduras de potencial realizadas, bem como ao aumento do potencial anódico limite, sendo este insolúvel em todos os solventes comerciais conhecidos, exceto acetonitrila.

Foi possível a incorporação de cristalitos de níquel nos filmes formados observando-se que a saturação do filme se dá após a terceira incorporação de íons hexafluoroniquelato e a geração de hidrogênio nos eletrodos modificados foi maior quando se utilizou eletrodo modificado com filme polimérico produzido a maiores potenciais anódicos, bem como maior número de varreduras de potencial.



## *I – Introdução*

*Hoje os ventos do destino  
Começaram a soprar  
Nosso tempo de menino  
Foi ficando para trás  
Com a força de um moinho  
Que trabalha devagar  
Vai buscar o teu caminho  
Nunca olha para trás*

*Hoje o tempo voa nas asas de um avião  
Sobrevoa os campos da destruição  
É um mensageiro das almas dos que virão ao mundo  
Depois de nós*

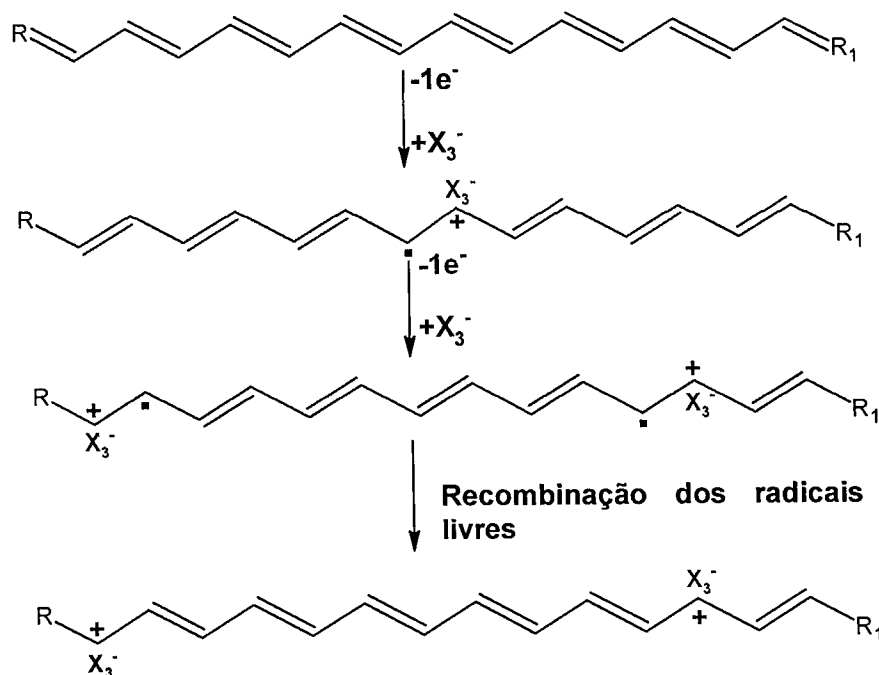
*Hoje o tempo escorre dos dedos da nossa mão  
Ele não devolve o tempo perdido em vão  
É um mensageiro das almas dos que virão ao mundo  
Depois de nós*

(Humberto Gessinger)

## I.1 - Polímeros Condutores

Polímeros conjugados, ou seja, polímeros contendo sistemas  $\pi$  estendidos são conhecidos a muitos anos [1,2], mas não receberam muita atenção no desenvolvimento de pesquisas até a metade da década de 70. Isto foi devido ao fato de que a maioria deles mostrava-se com qualidade inferior aos polímeros já desenvolvidos [3] no que diz respeito à estabilidade química. Até 1977, artigos relatando sistemas conjugados eram raros e o desenvolvimento de pesquisas destes materiais não era sistemático. Nenhuma estrutura eletrônica molecular de polímeros conjugados no seu estado não dopado tinha sido elucidada. No entanto, a natureza química das reações de dopagem mostrava que esta condutividade polimérica era diferente do mecanismo sugerido para a condutividade de outros materiais como, por exemplo, metais. Em 1977, Heeger, MacDiarmid e Shirakawa, mostraram que o poliacetileno (PA) formava um sistema policonjugado simples e a condutividade poderia ser aumentada através de reação com vapores de  $\text{Br}_3^-$  ou  $\text{I}_3^-$  [4,5].

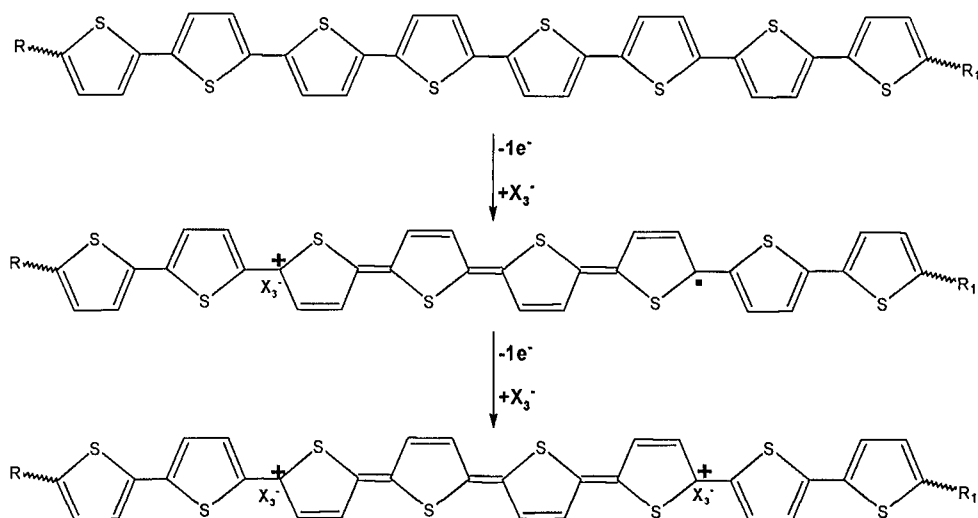
Estudos espectroscópicos que se seguiram demonstraram que estas reações são de natureza redox e consistem na transformação da cadeia polimérica neutra em policarbocátions. Neste processo ocorre a inserção simultânea de um número correspondente de  $\text{Br}_3^-$  ou  $\text{I}_3^-$  entre a cadeia polimérica para a neutralização total das cargas positivas criadas durante a reação de dopagem [6], conforme demonstrado na Figura 1 a seguir:



**Figura 1** - Método de dopagem redox do poliacetileno, onde  $X_3^- = Br_3^-$  ou  $I_3^-$ .

A dopagem oxidativa do poliacetileno pode ser conduzida química ou eletroquimicamente através da oxidação anódica do polímero, produzindo um carbocátion pela retirada de um elétron e um cátion radical com simultânea inserção do número de ânions apropriados entre as cadeias carbônicas do polímero, visando à neutralização total das cargas positivas formadas. Removendo-se o segundo elétron gera-se um segundo cátion radical que se rearranja dentro da cadeia polimérica, regenerando as conjugações e deixando o polímero dopado com os contra-íons adicionados.

Poliacetileno, polifenileno, polímeros heterocíclicos como o politiofeno, polipirrol, polifurano e seus derivados são sistemas policonjugados com centros básicos e usualmente irão sofrer dopagem do tipo redox. O processo de dopagem será demonstrado utilizando-se o politiofeno como exemplo, mas o processo pode ser estendido para outros compostos macromoleculares policonjugados.



**Figura 2** - Dopagem oxidativa do politiofeno, onde  $X_3^- = Br_3^-$  ou  $I_3^-$ .

Esta importante descoberta culminou com o desenvolvimento de pesquisas sobre vários aspectos físicos e químicos dos polímeros conjugados em seus estados neutros (não dopados) e carregados (dopados).

Cerca de 40.000 artigos científicos relatando a produção de novos polímeros condutores foram publicados desde esta descoberta até os dias de hoje. O que anteriormente era conhecido como uma grande família de compostos macromoleculares “sem valor” tornou-se extremamente interessante para pesquisas do ponto de vista aplicável. Como resultado disto, em 2000, Heeger, MacDiarmid e Shirakawa foram contemplados com o prêmio Nobel de Química [7,8].

## 1.2 - Polímeros Conjugados Como Semicondutores

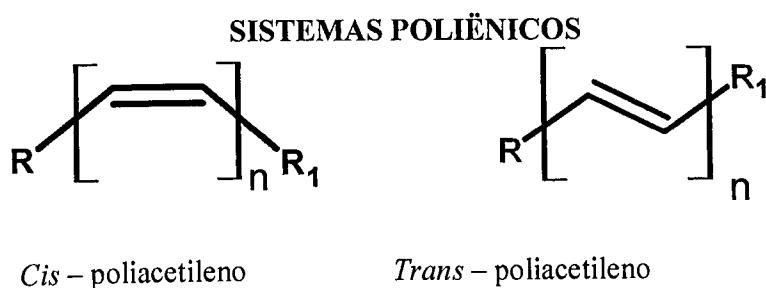
É conveniente começar a discussão das peculiaridades dos sistemas policonjugados macromoleculares pela descrição da estrutura eletrônica do poliacetileno por duas razões:



1º - O poliacetileno é um sistema conjugado simples e por este motivo pode ser considerado um protótipo para outros sistemas conjugados.

2º - Historicamente a descoberta do poliacetileno dopado ocasionou uma explosão no desenvolvimento de pesquisas sobre polímeros conjugados eletroativos.

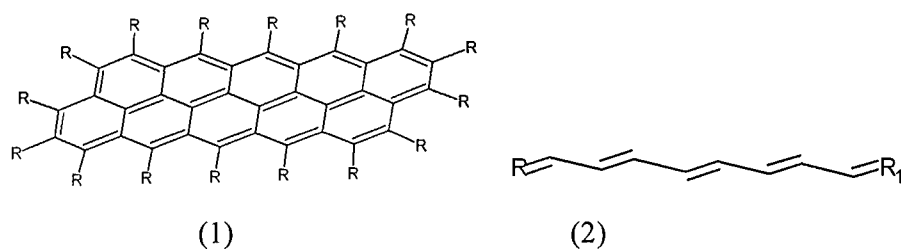
O poliacetileno  $(-C=C-)_n$  existe em duas formas isoméricas, comumente chamadas de *cis*-poliacetileno e *trans*-poliacetileno, respectivamente (Figura 3).



**Figura 3** - Estruturas isoméricas do poliacetileno

A forma *trans*-poliacetileno é mais estável termodinamicamente e a isomerização é irreversível.

Neste polímero encontramos apenas átomos de carbono  $sp^2$  hibridizados e, por esta razão, o mesmo pode ser formalmente tratado como unidimensional, analogamente ao grafite. Esta propriedade o caracteriza como um bom semicondutor [9].

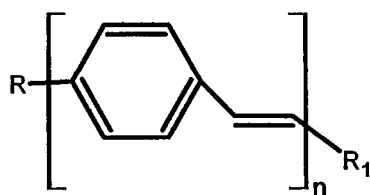


**Figura 4** - Modelos unidimensionais do grafite (1) e do poliacetileno (2).

Atualmente, um grande número de diferentes monômeros são materiais de partida para produção de polímeros condutores, através de métodos químicos ou eletroquímicos. Alguns exemplos destes polímeros são: polifenilenos (PP), polifenilvinilenos (PPV) polipirróis (Ppy), politiofenos (PTh) e polianilinas (PANI).

### **I.3 - Outros monômeros utilizados na produção de filmes poliméricos**

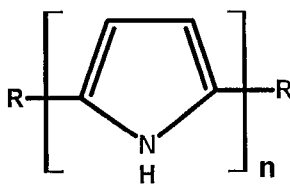
Polifenilvinilenos (Figura 5) têm também sido estudados como materiais com propriedades de eletroluminescência, tornando-se, a partir da década de 90, objeto de pesquisa extensiva em todo o mundo [10].



**Figura 5** - Polifenilvinileno (PPV).

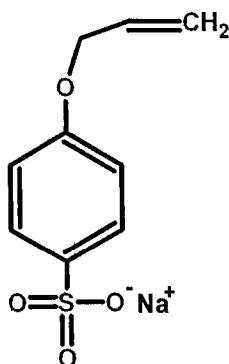
Polipirróis, também têm sido usados, como filme suporte, na preparação de eletrodos modificados contendo cristalitos de metais catalíticos incorporados,

para utilização em hidrogenação eletrocatalítica (HEC) de compostos orgânicos insaturados [11, 12].



**Figura 6** – Polipirrol (Ppy).

Também têm sido utilizados monômeros benzenossulfônicos derivados, como, por exemplo, o éter alílico do *p*-benzenossulfonato, estudado por Pontólio [13, 14], mostrando a formação de filmes poliméricos com posterior incorporação de cristalitos de níquel. Este eletrodo modificado é utilizado em hidrogenação de compostos orgânicos insaturados. Os filmes formados mostraram-se de fácil preparação e estáveis mecânica e quimicamente.

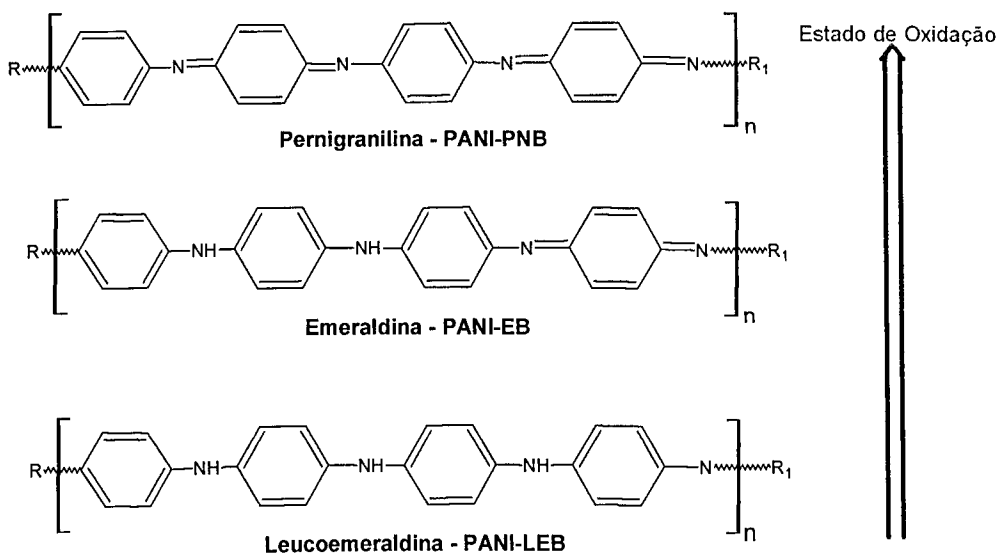


**Figura 7** - Éter alílico do benzenossulfonato de sódio.

Entre os polímeros conjugados que possuem nitrogênio em sua estrutura, está a polianilina [15], que se mostrou quimicamente diferente quando comparada

com outros sistemas conjugados. Este fato está associado à presença de centros com caráter básico em cada monômero.

A polianilina pode existir em uma variedade de formas e diferir apenas no estado de oxidação. As principais formas neutras da polianilina são mostradas na Figura 8.



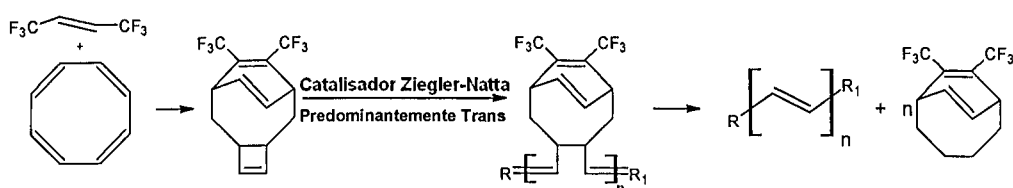
**Figura 8** - Principais formas com diferentes estados de oxidação da polianilina.

A forma mais reduzida da polianilina, comumente chamada de leucoemeraldina, consiste em anéis de fenileno ligados a nitrogênios secundários apenas por ligações simples, e, a forma mais oxidada, chamada de pernigranilina, é formada por anéis aromáticos separados por iminas. No estado intermediário tem-se um polímero contendo os dois tipos de estruturas em seu monômero, ou seja, aminas secundárias e iminas.

Devido às várias formas da polianilina, estas são representadas pela repetição do monômero contendo quatro anéis benzênicos e quatro nitrogênios.

## I.4 - Síntese e estabilidade de polímeros conjugados

Rotas sintéticas para polímeros conjugados são extremamente versáteis e podem envolver métodos clássicos de polimerização orgânica como a polimerização de coordenação [16] ou técnicas eletroquímicas. Por exemplo, o poliacetileno pode ser convenientemente preparado a partir do acetileno com algumas modificações utilizando-se, por exemplo, catalisadores de Ziegler-Natta ou Luttinger [17], (Figura 9).



**Figura 9** - Método de produção de poliacetileno utilizando-se de catalisadores de Ziegler-Natta.

A vantagem da utilização destes catalisadores está na homogeneidade do filme formado, visto que os mesmos fornecem filmes de poliacetileno sem ramificações.

A maior desvantagem do poliacetileno é sua instabilidade [18]. Na presença de oxigênio o poliacetileno se oxida e este processo é irreversível, ocorrendo quebra de conjugação, com conseqüente diminuição na condutividade do mesmo.

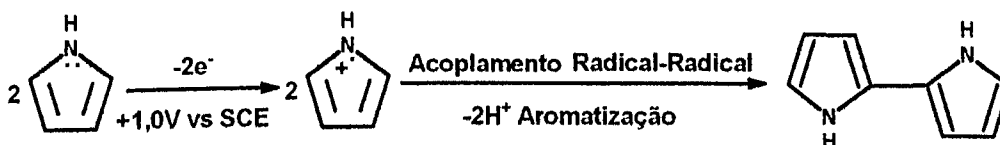
Polímeros conjugados heterocíclicos como o polipirrol, polifurano ou politiofeno (Figura 10) podem ser convenientemente preparados eletroquimicamente ou pela oxidação química do pirrol, furano e tiofeno, respectivamente.



**Figura 10** - Monômeros heterocíclicos utilizados para produção de filmes poliméricos, onde A = S (tiofeno); NH (pirrol); O (furano).

Se preparados eletroquimicamente, estes filmes mostram-se homogêneos e podem ser removidos do eletrodo. Sua polimerização é geralmente iniciada através da oxidação do monômero a um cátion radical.

O mecanismo de formação do filme ainda é motivo de controvérsias, alguns autores sugerem que ocorre o acoplamento de dois cátions radical com simultânea saída de dois prótons [19,20]. Outros autores, no entanto, defendem a idéia de que o mecanismo é de adição eletrofílica a uma molécula neutra do monômero pelo cátion radical formado, iniciando-se o processo [21,22,23], como demonstra a Figura 11 a seguir.



**Figura 11** - Eletropolimerização de pirrol por meio de cátion radical.

De qualquer maneira estes métodos de polimerização levam à formação do filme no seu estado oxidado, pois os sistemas conjugados formados se oxidam a potenciais mais baixos, em relação aos potenciais de formação do cátion-radical. Para se obter os filmes neutros é preciso reduzi-los, química ou eletroquimicamente.

Polímeros heterocíclicos policonjugados diferem substancialmente na estabilidade ambiental. Por exemplo, o filme de polipirrol em seu estado neutro apresenta inúmeras vantagens, mas, no entanto são difíceis de serem preparados,

exigindo solventes e atmosfera super secos. Apresentam também alguns casos de instabilidade química e mecânica, incluindo difícil aderência sendo mais reativos à pH mais baixos [11].

Polímeros homocíclicos, como por exemplo a anilina e seus derivados, são extremamente estáveis em condições ambientais e possuem propriedades características como, trocador de íons quando protonado, bem como sua capacidade de realizar ligação covalente através do par de elétrons do nitrogênio, quando em soluções não ácidas, características que podem ser extremamente vantajosas do ponto de vista químico. Por esse motivo, a partir da década de 90 foram intensificados os estudos dos diversos polímeros conjugados derivados da anilina.

### **1.5 - Hidrogenação de compostos orgânicos**

Quando se pensa em redução de compostos orgânicos, logo vem à mente a realização de uma hidrogenação catalítica (HC), pois este processo oferece vantagens de aplicabilidade e simplicidade experimental não encontradas em nenhum outro método de redução de compostos orgânicos [24,25,26,27].

Na hidrogenação catalítica homogênea são usados complexos de metais de transição onde o elemento central do complexo é um metal com a capacidade de realizar o reconhecimento quiral do monômero para originar melhorando significativamente os produtos no que diz respeito à homogeneidade isomérica. [28,29,30].

A hidrogenação catalítica de compostos orgânicos via catálise heterogênea é uma das reações mais estudadas de catálise, com cerca de mil citações na literatura [24]. Sua aplicabilidade se dá em micro e macro escalas nas indústrias petroquímica, alimentícia e farmacêutica.

Esta técnica é usualmente empregada no laboratório pela agitação da solução contendo o composto a ser reduzido com um catalisador heterogêneo e borbulhamento de gás hidrogênio ( $H_2$ ) à pressão constante. Para se verificar a eficácia do processo de hidrogenação, calcula-se a quantidade de hidrogênio consumido e o produto da redução é isolado pela filtração do catalisador, seguido de destilação ou simples evaporação do solvente. Nesse caso, o ponto negativo é a grande quantidade de catalisador a ser utilizada, pois a reação é dependente da área superficial do mesmo, ocasionando um aumento no custo de produção.

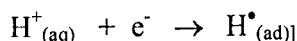
Eletroquimicamente, a geração de hidrogênio promove um outro método para a hidrogenação de compostos orgânicos, chamado de hidrogenação eletrocatalítica (HEC). Esta técnica é conhecida a mais de cem anos [31,32], quando foi sugerido que reduções eletroquímicas realizadas em cátodos de metais de transição deveriam envolver reações entre substratos insaturados e átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do eletrodo, gerados pela descarga eletrônica de prótons.

A HEC implica na formação de hidrogênio radicalar, adsorvido, produzido através da redução eletroquímica da água ou prótons de ácidos minerais na superfície de um cátodo de metal de transição. A hidrogenação acontece a partir da transferência dos hidrogênios para o substrato orgânico, que também se encontra adsorvido na superfície do metal, da mesma forma que na HC.

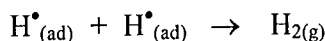
A hidrogenação eletrocatalítica está associada à conjugação de dois mecanismos: o de geração de hidrogênio [33] e o de hidrogenação catalítica [31]. O primeiro, também chamado de reação de evolução de hidrogênio (REH) [34,35], está baseado na etapa de descarga elétrica primária, gerando hidrogênio atômico, que permanece na superfície do metal por adsorção química.



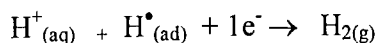
1ª Etapa: descarga elétrica primária gerando o hidrogênio atômico, que permanece na superfície do metal por adsorção química;



2ª Etapa: Reação de recombinação de  $\text{H}^{\bullet}$  gerando  $\text{H}_2$  gasoso;

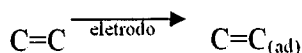


3ª Etapa: reação entre um próton, átomo e elétron (desorção eletroquímica).

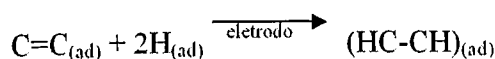


O processo de hidrogenação estará completo após outras três etapas [24,25,26,36] características para a HC:

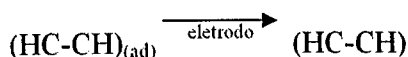
1ª Etapa: Adsorção do substrato na superfície do metal



2ª Etapa: Hidrogenação do substrato



3ª Etapa: Dessorção do produto hidrogenado da superfície do eletrodo

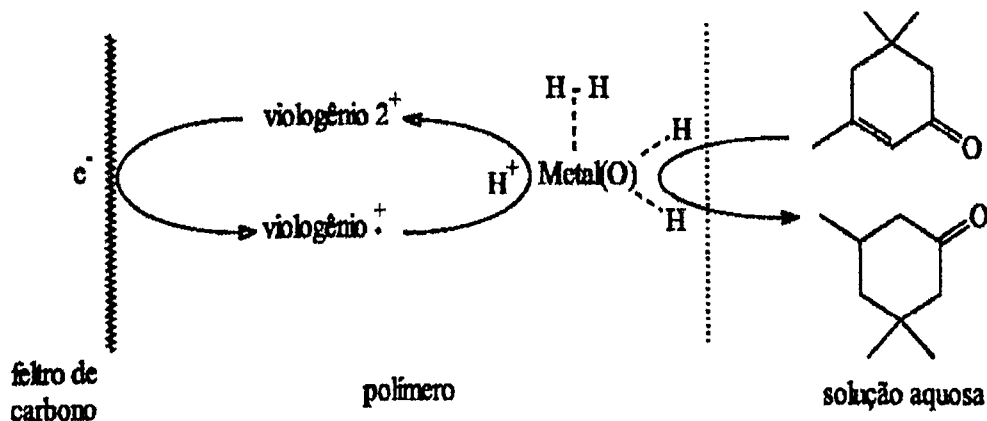


As três etapas descritas acima são necessariamente dependentes do material do eletrodo de trabalho (cátodo), visto que este possui dupla função, como gerador de hidrogênio atômico e também como catalisador.

O princípio das duas técnicas, hidrogenação catalítica (HC) e hidrogenação eletrocatalítica (HEC), é semelhante: moléculas insaturadas que contém sistemas ricos em ligações  $\pi$  são adsorvidas formando ligações com os orbitais vazios dos metais de transição, em seguida o hidrogênio, também adsorvido, é transferido para as ligações  $\pi$  que se encontram enfraquecidas. É nesta etapa que ocorre a diferenciação entre os dois métodos. Na HC a adsorção do substrato e do hidrogênio na superfície do metal necessita de altas pressões e temperatura. Na HEC, o hidrogênio é gerado sob a forma atômica, que já se adsorve no metal, por

redução, a baixos potenciais (cerca de  $-0,1\text{V}$  a  $-0,5\text{V}$  vs. ECS), dos íons  $\text{H}^+$  presentes na solução, necessitando de pressão e temperatura constantes.

Neste ponto, é preciso distinguir a HEC do processo de redução eletroquímica (RE) de substratos orgânicos, o qual se dá por meio da transferência direta de elétrons para eletróforos deficientes de elétrons, processo que ocorre a potenciais de redução bem mais baixos do que o da redução de  $\text{H}^+$ . A Figura 12 ilustra a HEC de um substrato orgânico [12].

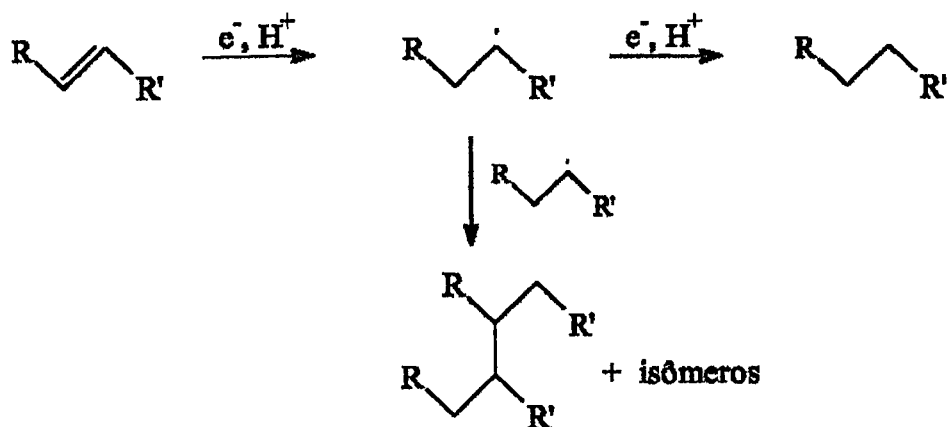


**Figura 12** - hidrogenação eletrocatalítica de uma olefina em eletrodo modificado de C/Poli(pirrologênio)-M = Pd, Pt ou Rh onde  $\text{V}^{2+}/\text{V}^+$  é o sistema redox dicátion 4,4'-bipiridínio/radical-cátion, ligado à matriz polipirrólica.

Atualmente, a HEC não é tão utilizada quanto a HC, provavelmente devido à necessidade de um aparato eletroquímico, condições reacionais específicas tais como eletrólito suporte [37], solvente [38], presença de surfactantes [39], atmosfera inerte [40,41], a baixa reatividade dos materiais eletródicos e a baixa densidade de corrente necessária para a eficiência dos resultados [42].

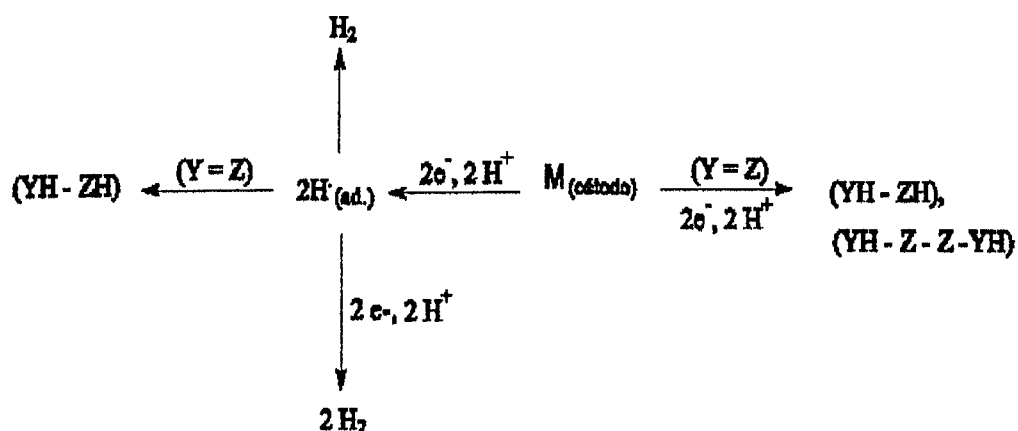
No processo de geração de hidrogênio eletroquímico, moléculas com baixo potencial de redução (eletroativas), contendo funções orgânicas como duplas ligações conjugadas, tais como aldeídos e nitrocompostos, podem sofrer

transferência direta de um ou mais elétrons no mesmo potencial de redução da água. Este processo proporciona uma competição entre a HEC e reações eletroquímicas diretas, que geram ânions radicais e são capazes de formar dímeros (dimerização eletroquímica – DE [43]), hidrogenação de reagentes (hidrogenação eletroquímica – HE), além de outros produtos. A hidrogenação eletroquímica e dimerizações, freqüentemente observadas num mesmo sistema, são reações concorrentes em que o produto reacional pode ser controlado pela escolha das condições experimentais ideais (Figura 13). [44,45].



**Figura 13** - Mecanismo de redução direta de olefinas via eletroquímica

A competição entre HEC, REH e DE-HE (Figura 14) exemplifica a complexidade que um sistema eletroquímico pode atingir, caso o controle de alguns parâmetros, tais como densidade de corrente, solvente, surfactantes, entre outros, não sejam levados em consideração.



**Figura 14** - Competição entre os mecanismos de redução eletroquímica direta e indireta de compostos insaturados.

Nas últimas décadas ocorreram mudanças relacionadas aos processos eletroquímicos e sua aplicabilidade, tais como o desenvolvimento de eletrodos modificados com filmes poliméricos, capazes de incorporar íons de metais catalíticos por troca iônica; bases nitrogenadas por meio de ligações covalentes, entre outros. Diferentes aplicações são encontradas para estes filmes, tais como, estocagem de energia [46,47], sensores químicos [48], biossensores [49,50,51] e eletroanalítica e eletrocatalise [52,53,54].

O desenvolvimento de eletrodos modificados a partir de monômeros contendo sítios catiônicos (ou aniônicos), produz filmes que podem ser modificados pela troca de seus contra-íons por íons de complexos de metais de transição com atividade catalítica. Esta incorporação, após redução do íon até valência zero, produz diminutos cristais do metal, comumente chamados de cristalitos [55]. Esta metodologia confere uma elevada razão entre a superfície exposta, do metal disperso e a sua massa, diminuindo o elevado custo dos catalisadores utilizados em hidrogenações.

Outra vantagem desta técnica é a metodologia simples de separação do catalisador após a reação, pois este está aderido ao eletrodo que é retirado da solução após a hidrogenação.

Eletrodos contendo níquel têm sido estudados objetivando sua aplicação na hidrogenação eletrocatalítica (HEC) [56]. A praticidade e baixo custo aliados à atividade catalítica do níquel mostram uma tendência de desenvolvimento para este tipo de catalisador [42,57].

Eletrodos modificados por filmes poliméricos condutores ou eletroinativos, nos quais foram depositados platina ou paládio altamente dispersos, apresentam uma boa atividade catalítica para a redução de prótons [58] em catalisadores de carbono, substituindo a HC. Entre estes filmes, eletropolimerizados anodicamente, encontram-se os derivados de éteres alquil-arílicos contendo o grupo 2-etilamônio na posição quatro do anel benzênico [55,58,59].

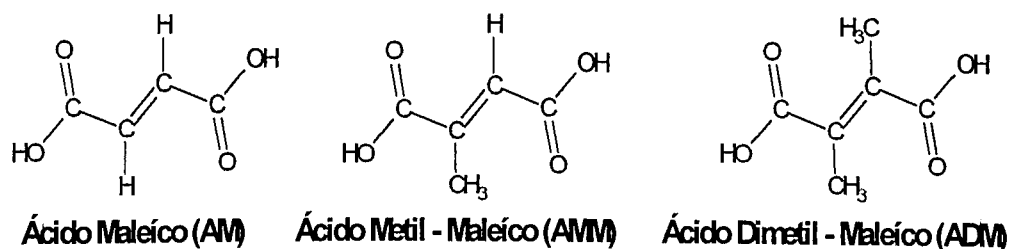
## **1.6 - Materiais de eletrodo**

A HEC pode ser enfocada de duas maneiras: através de estudo do material do eletrodo, que deve gerar hidrogênio radicalar, podendo funcionar ao mesmo tempo como um bom catalisador, e através do estudo de diferentes classes de substratos orgânicos a serem hidrogenados.

O estudo dos materiais utilizados como eletrodos tais como cátodos de metais de transição nobres (Pt, Pd, Rd) [60,61] é de grande importância para a HEC, devido ao favorecimento termodinâmico, tanto para geração eletroquímica de hidrogênio como para o processo catalítico de hidrogenação.

Estudou-se também o comportamento de eletrodos de platina platinizada (Pt/Pt) [62], onde foi demonstrada, pela primeira vez, a possibilidade de hidrogenação seletiva utilizando o potencial do eletrodo como uma variável para o

controle da atividade do catalisador. Ácido maleíco (AM), ácido metilmaleíco (AMM) e dimetilmaleíco (ADM) (Figura 15) foram estudados e observou-se que a velocidade de hidrogenação variava de acordo com o número de substituintes na molécula, sendo possível a hidrogenação seletiva através do controle do potencial aplicado, para a geração de hidrogênio atômico, durante a reação de hidrogenação eletrocatalítica.



**Figura 15** – Fórmulas estruturais dos ácidos: maleíco, metil-maleíco e dimetil-maleíco.

Foi observada a seguinte ordem de reatividade destes ácidos frente à hidrogenação: AM > AMM > ADM.

Quanto maior a quantidade de hidrogênio atômico disponível maior é a hidrogenação do composto orgânico mais reativo.

Neste caso, é preciso perceber que nem sempre uma grande quantidade de hidrogênio atômico disponível é proporcional à quantidade de insaturações hidrogenadas, visto que há perdas através das REH, HE e DE. Portanto, é preciso controlar o potencial de geração de hidrogênio atômico, visando minimizar estas perdas.

O efeito do eletrólito suporte sobre a atividade de hidrogenação do ácido maleíco, utilizando como catalisador a platina platinizada também foi estudado [63], observando que os íons  $\text{ClO}_4^-$  não interferem no processo de hidrogenação, enquanto os íons  $\text{HSO}_4^-$  e  $\text{Cl}^-$  interferem através da forte adsorção na superfície do catalisador.

Estudou-se também a influência das condições experimentais sobre a HEC para as moléculas orgânicas usando diferentes tipos de materiais de cátodo: Pt, Pd, Rh e Ni de Raney depositado sobre diferentes materiais (Pt, grafite e poço de mercúrio) [64]. O meio reacional escolhido dentre outros para realizar as reações de HEC foi MeOH/MeO<sup>-</sup> Na<sup>+</sup> (1mol L<sup>-1</sup>). A

Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nas reações de HEC da acetofenona, utilizando Pt/Pt como material do cátodo (catalisador).

**Tabela 1** – Influência das condições experimentais na hidrogenação da acetofenona utilizando Pt/Pt como cátodo em metanol, com densidade de corrente de 50 mA.cm<sup>-2</sup>.

Condições Experimentais	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (%)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> (%)	Reagente Recuperado(%)
CH <sub>3</sub> OH/CH <sub>3</sub> ONa <sup>+</sup> (1mol/l)	-	85	12
90%CH <sub>3</sub> OH/10%H <sub>2</sub> O/NaOH(1mol/l)	-	82	12
70%CH <sub>3</sub> OH/30%H <sub>2</sub> O/NaOH(1mol/l)	-	72	20
CH <sub>3</sub> OH5%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	36	20

\* Análises após 2Faraday. Quantificado com % inicial de acetofenona

Substratos como estireno e cianobenzeno, que não apresentaram reatividade nestas condições experimentais, puderam ser hidrogenados utilizando níquel de Raney e Pd/C.

Também foi estudado a HEC de moléculas orgânicas utilizando-se eletrodos de paládio depositado na superfície de níquel e o mecanismo de adsorção de hidrogênio ao metal a partir de diferentes fontes de prótons como, por exemplo, ácido acético e metanol.

### I.7 - Níquel e cobre como catalisadores

O processo de eletrodeposição de catalisador *in situ* para a hidrogenação eletrocatalítica foi investigado [60,61] envolvendo um sal de níquel dissolvido no eletrólito que, durante o processo de HEC, resulta na deposição de Ni na superfície do eletrodo (também de Ni), permitindo a renovação constante da superfície do catalisador. Embora a idéia seja interessante, o catalisador mostrou-se mais ativo no sentido da geração de H<sub>2</sub> (REH), e pouco ativo do ponto de vista da HEC.

A influência da composição do solvente, do pH no meio reacional e do tipo de eletrodo (Cu e Ni) para a HEC do citral foram estudados [65], observando-se que a natureza do solvente pode influenciar fortemente o rendimento dos produtos desta reação conforme Figura 16 e Tabela 2.

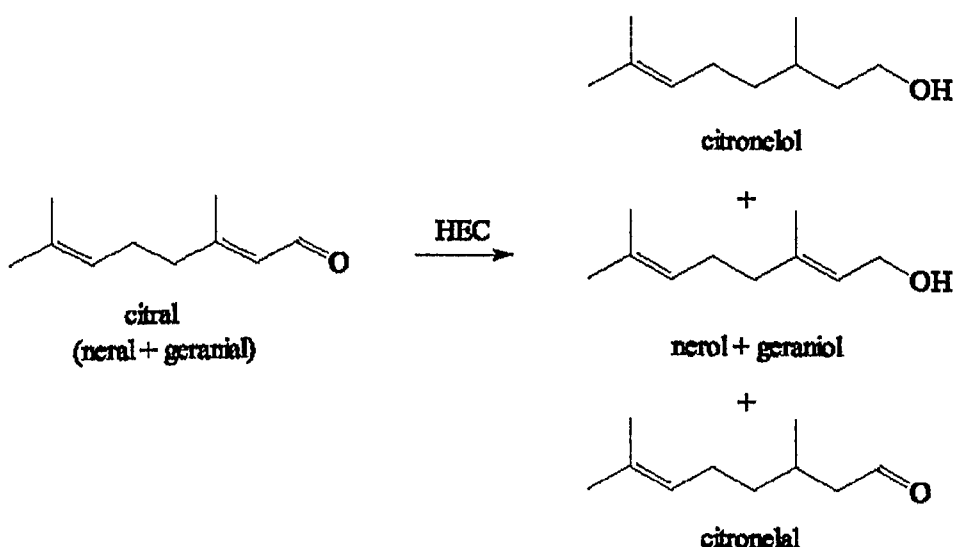


Figura 16 – Hidrogenação eletrocatalítica do citral.



**Tabela 2** – Rendimento dos produtos da HEC do citral, em função da composição do solvente. [citral] = 0,024mol L<sup>-1</sup>, [AcOH] = 0,25 Mol L<sup>-1</sup>

H <sub>2</sub> O: Solvente (%) v/v	Reagente Recuperado (%)	Citronelol	Produtos (%) Nerol + Geraniol	Citronelal
DMF (40%)	-	74	16	-
DMF (40%) + MeOH (5%)	-	35	23	10
DMF (40%) + EtOH (10%)	-	38	19	-
DMF (75%) + AcOH 0,5 M	13	9	13	28
EtOH (40%)	15	6	39	14
Iso-PrOH (50%) + AcOH 0,5 M	23	-	15	2
EtOH (40%) + DMF (10%)	33	-	28	14

A proporção de DMF adicionado (Tabela 2), assim como a utilização de outros solventes, promove modificação na proporção dos vários produtos de hidrogenação, além de influenciar na atividade do catalisador, diminuindo a eficiência do mesmo [64]. A adição de um ácido fraco ao sistema também pode prejudicar a obtenção de melhores rendimentos dos produtos de redução: citronelol, geraniol e nerol [66].

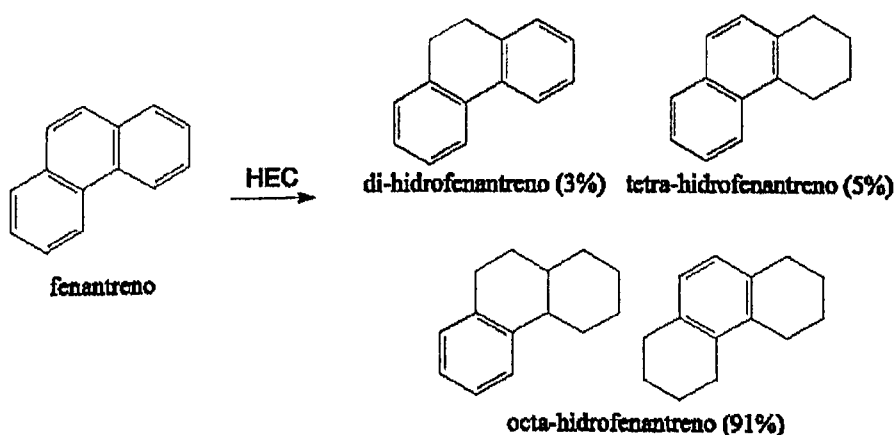
Outro parâmetro investigado foi a utilização de níquel no lugar de cobre como catalisador. Vários depósitos de níquel sobre níquel foram testados e observou-se que os rendimentos da reação de HEC, os quais podem alcançar 95% do produto de hidrogenação (citronelol), porém, variam bastante em função do método de deposição empregado [67].

Eletrodos de níquel também têm sido estudados objetivando sua aplicação na HEC. Dentre eles podemos citar eletrodos de níquel depositados na superfície de alguns materiais como Ni, Fe e grafite, além do próprio níquel de Raney. A

praticidade e economia aliadas ao alto poder catalítico do níquel mostram uma tendência no sentido do desenvolvimento deste tipo de catalisador.

Eletrodos compostos por níquel de Raney foram utilizados na HEC de alguns compostos poliaromáticos (fenantreno, antraceno e naftaleno) [38], como também do benzeno, anilina e nitrobenzeno [37]. Neste caso observou-se a influência do eletrólito de suporte (sais de amônio) nos rendimentos das reações de HEC, que ocorreram em temperaturas entre 50 a 110 °C.

Verificou-se que a HEC sob corrente controlada (geração de hidrogênio atômico), pressão entre 3 e 41 atm de nitrogênio, temperaturas de 81 a 110°C e níquel de Raney como cátodo, levou a rendimentos da ordem de 99% para a hidrogenação do fenantreno, gerando dois octa-hidrofenantrenos (91%) e produtos di-(3%) e tetraidrogenados (5%), com uma eficiência eletroquímica de cerca de 94% (Figura 17).



**Figura 17** – Hidrogenação eletrocatalítica do fenantreno.

## I.7 - Outros materiais de eletrodo

Alguns materiais alternativos também têm sido estudados na HEC [68], relatando um processo de hidrogenação eletrocatalítica utilizando  $\text{LaNi}_5$  [42]

como material do cátodo, solventes polares (etanol e água) como meio reacional, pressão e temperatura constantes. Este material demonstrou ter a capacidade de armazenar hidrogênio já que, em presença de  $H_2$ , gerava  $LaNiH_4$ .

A hidrogenação de metilvinilcetona, 1-deceno e 5-hexen-2-ona, por este método apresentou seletividade, sendo obtidos produtos que tiveram apenas as duplas ligações carbono-carbono hidrogenadas.

Outro método de hidrogenação de olefinas conjugadas (eletroquimicamente ativas), maleato e fumarato de dietila, utilizando um potencial de redução pouco negativo (vs  $Ag/AgCl$ ) foi estudado [69]. O método descrito envolveu a utilização de uma célula eletroquímica unitária com um ânodo dimensionalmente estável ( $RuO_2 / TiO_2$ ) e um cátodo, no qual foram testados diversos materiais: Pt, Fe, C, Ni, Pb, Al, Cu, Zn e aço inox. Neste método de hidrogenação foi observado um comportamento competitivo entre a hidrogenação e a dimerização, fato este atribuído à redução da olefina conjugada e à recombinação a partir do ânion radical formado. O eletrodo de ferro foi o que apresentou maior seletividade com relação à hidrogenação da olefina conjugada. As melhores condições de hidrogenação do fumarato de dietila foram observadas ao se utilizar NaCl como eletrólito suporte ( $0,1 mol L^{-1}$ ), co-solvente acetonitrila, densidade de corrente  $175 mA dm^{-2}$  e uma carga de 4F. Nenhuma dependência do pH no meio reacional foi evidenciada. O processo de hidrogenação neste caso ocorre tanto pelo processo catalítico como pelo processo eletroquímico (Tabela 3).

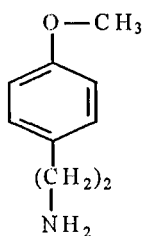
**Tabela 3** – HEC do fumarato de dietila em água/acetonitrila (4:1), utilizando NaCl  $0,1 mol L^{-1}$  como eletrólito suporte.

Cátodo	Densidade de Corrente ( $mA dm^{-2}$ )	Fumarato de dietila	Produtos (%)	
			Succinato de dietila	Dímero (tetraéster)
Fe	175	3	84	5
Pt	265	0	50	30
Feltro de C	265	1	30	51
Ni	265	17	8	18
Ph	265	0	52	34
Al	265	0	44	28
Cu	265	0	40	35
Zn	265	0	53	14
aço Inox	175	18	42	10

### I.8 - Utilização de anilina para produção de eletrodos modificados

O uso de anilina como monômero para a formação de filmes poliméricos é de grande utilidade para a modificação da superfície de eletrodos, visto que o par de elétrons do nitrogênio pode ser usado tanto como trocador iônico quando protonado, como também pode realizar ligações covalentes quando em meio básico, neutro e até levemente ácido.

Neste trabalho, utilizou-se 4-metóxi-fenetilamina (Figura 18) que possui um grupo  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (etilamina) ligado ao anel benzênico, que neste caso é de extrema importância, devido a sua potencialidade quanto a troca iônica em meio fortemente ácido.



**Figura 18** - 4-metóxi-fenetilamina

O monômero em questão é comercial e de custo relativamente baixo e, portanto, com grande potencial de aplicação.



## II – Objetivo

*É chato chegar a um objetivo num instante  
Eu quero viver essa metamorfose ambulante  
Do que ter aquela velha opinião formada sobre tudo  
Do que ter aquela velha opinião formada sobre tudo*

*Sobre o que é o amor  
Sobre o que eu nem sei quem sou  
Hoje eu sou estrela amanhã já se apagou  
Se hoje eu te odeio amanhã lhe tenho amor  
Lhe tenho amor  
Lhe tenho horror  
Lhe faço amor  
Eu sou um ator*

(Raul Seixas e Paolo Coelha)

O monômero em questão é comercial e de custo relativamente baixo e, portanto, com grande potencial de aplicação.

## **II.1 – Objetivos Gerais**

Considerando as vantagens de aplicabilidade dos eletrodos modificados, juntamente com a pequena quantidade de metal catalítico utilizado e seu baixo custo de produção, este trabalho objetivou o desenvolvimento de um novo eletrodo modificado com filmes derivados de 4-metóxi-fenetilamina, contendo cristalitos de níquel, para aplicação em reações de evolução de hidrogênio (REH) e hidrogenação eletrocatalítica (HEC) de compostos orgânicos insaturados.

## **II.2 – Objetivos Específicos**

- Desenvolvimento do eletrodo modificado a partir da eletropolimerização anódica da 4-metóxi-fenetilamina.
- Incorporação de cristalitos de níquel, por troca iônica.
- Aplicação destes eletrodos modificados em reações de evolução de hidrogênio.



### *III – Parte Experimental*

*?desde quando errar é humano?  
?desde quando humano é normal?  
?desde quando errando é que se aprende?*

*?desde quando poluição é progresso?  
?desde quando progresso é melhor?  
acho melhor começar tudo de novo  
do que acabar pela primeira vez*

*?desde quando?  
?até quando?*

*você insiste em dizer  
que enxerga na escuridão  
você insiste em dizer  
que controla a situação  
não minta agora, agora não*

*?desde quando viver é um sonho?  
?desde quando um sonho é preciso?  
eu preciso do que eu quero  
eu espero que você me dê*

*?desde quando ordem e progresso  
nos levarão a algum lugar?  
nem tudo que brilha é ouro  
nem todo ouro pode nos salvar*

*?desde quando?  
?até quando?*

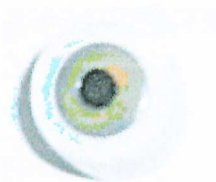
(Humberto Gessinger)

### III.1 - Materiais e Equipamentos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em célula de três compartimentos (**Figura 19**) utilizando-se como eletrodo de trabalho carbono vítreo com diâmetro de 3 mm (**Figura 20**), eletrodo de referência calomelano saturado (**Figura 21**) e como eletrodo auxiliar placa de platina com área de  $2\text{cm}^2$  (**Figura 22**) acoplados a um potenciostato/galvanostato PAR 273A (**Figura 23**) ou num potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB, modelo PGSTAT20 (**Figura 24**).

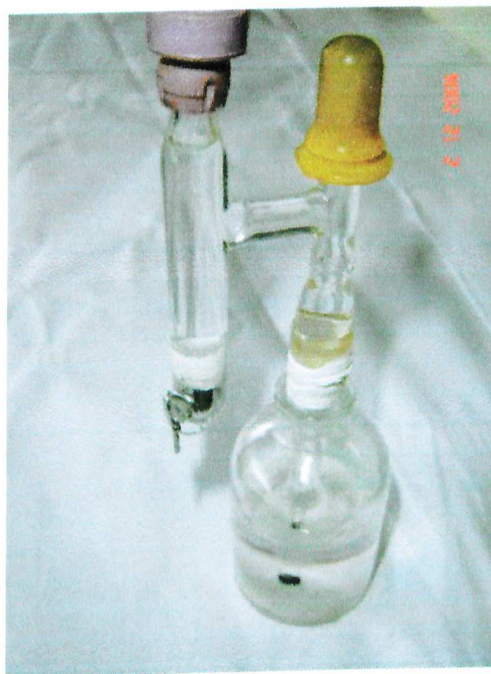


**Figura 19** – célula eletroquímica de três compartimentos



**Figura 20** – eletrodo de trabalho (carbono vítreo).





**Figura 21** – eletrodo de referência de calomelano saturado.



**Figura 22** – contra eletrodo (placa de platina)



**Figura 23** - Potenciostato/galvanostato PAR 273A



**Figura 23** - Potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT20.



As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas em equipamento marca ZEISS, modelo LEO 940A.

As microscopias óticas (MO) foram realizadas em equipamento marca Carl Zeiss Jena, modelo NEOPHOT 21.

Utilizou-se também aparelho de ultra-som marca ULTRASONIC, modelo 1450, para limpeza dos eletrodos após polimento.

### **III.2 - Reagentes**

Todos os reagentes químicos e solventes utilizados foram de grau analítico e durante todo o processo de elaboração dos trabalhos utilizou-se água deionizada como solvente para limpeza e preparação de soluções.

## **III.3 – Procedimento Experimental**

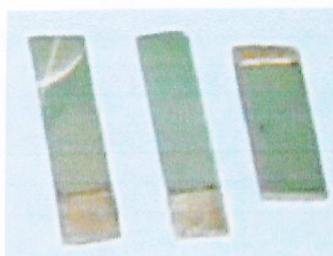
### **III.3.1 - Eletrodos de trabalho**

#### *III.3.1.1 - Carbono vítreo (CV)*

Antes da realização das voltametrias cíclicas para formação do filme, a superfície do eletrodo de CV foi polida sobre feltro, utilizando-se como abrasivo alumina marca Buehler, com granulometria de  $0,3\mu\text{m}$  e usando-se água deionizada como lubrificante. O eletrodo foi enxaguado exaustivamente com água deionizada e submetido por 10 minutos, à sonicação, imerso em água deionizada, para retirada de partículas de alumina restantes, de acordo com procedimento descrito por Zak *et al* [70].

### III.3.1.2 - Eletrodo de vidro recoberto com ouro (E.V.O.)

Lâminas de vidro utilizadas para análise microscópica foram recortadas em tamanho de 9mm x 70 mm, limpas exaustivamente com acetona e hexano. Em seguida, cada lâmina foi recoberta em uma de suas extremidades (cerca de 5 mm) com uma camada de aproximadamente 1mm de cola condutora a base de prata e novamente limpas com acetona e hexano. Posteriormente, utilizando-se de equipamento Logitech, mod. 3550 recobriu-se a lâmina com uma película de espessura nanométrica de ouro (**Figura 25**). Os eletrodos assim preparados foram armazenados em ambiente seco para posterior utilização.



**Figura 24** – Eletrodos de vidro recobertos com película de ouro (E.V.O).

### III.3.2 - Formação de poli(4-metóxi-fenetilamina)

#### III.3.2.1 - Preparação da solução contendo o monômero

A solução contendo o monômero 4-metóxi-fenetilamina foi preparada adicionando-se  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  da respectiva substância em balão volumétrico de 25 ml, adicionando-se a seguir  $\text{HClO}_4$  com concentração de  $0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ . Em seguida adicionou-se cerca de 20 ml dessa solução à célula eletroquímica. Esta foi acoplada a um cilindro contendo  $\text{N}_2$  ultra puro e a solução foi mantida sob borbulhamento por 40 minutos, para posterior utilização.

### III.3.3 - Preparação do eletrodo modificado

#### III.3.3.1 – Polimerizações em eletrodo de carbono vítreo

Após deaeração, inseriu-se o eletrodo de trabalho (CV) na célula eletroquímica contendo a solução monomérica deaerada, juntamente com os eletrodos de referência e contra eletrodo e realizou-se varreduras de potencial nos diferentes potenciais anódicos limite, determinados pela primeira varredura de potencial do monômero (Figura 26), variando-se o número de varreduras (25, 100 e 200), com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Concluído o processo de varreduras de potencial, o eletrodo foi retirado e lavado exaustivamente com água deionizada, seco com nitrogênio ultra-puro e armazenado para trabalhos posteriores.

#### III.3.3.2 – Polimerizações em eletrodo de vidro recoberto com ouro (E.V.O.)

O eletrodo de vidro recoberto com ouro (E.V.O.) foi acoplado a um sistema de condução (**Figura 26**) e submetido à 200 varreduras de potencial em potencial anódico limite de +1,86V.

Após o término das ciclagens o eletrodo foi retirado, lavado cuidadosamente com água deionizada, seco com  $\text{N}_2$  ultra puro e armazenado em ambiente seco para análises posteriores.



**Figura 25** – Sistema de condução acoplado a eletrodo de vidro recoberto com película de ouro acoplado



### III.3.4 - Incorporação de cristalitos de níquel

O eletrodo de CV recoberto com poli-4-metóxi-fenetilamina foi inicialmente imerso em solução de hexafluoroníquelato de potássio de concentração ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) por 20 minutos. Após o tratamento, estes eletrodos modificados foram lavados cuidadosamente e transferidos para a célula contendo KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo aplicado potencial de  $-1,0 \text{ V}$  durante 120 segundos. Este procedimento foi repetido por três vezes para todos os eletrodos produzidos.

### III.3.5 - Geração de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) a partir de solução de HCl

Os eletrodos modificados contendo cristais de níquel incorporados foram acoplados à célula eletroquímica contendo solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e submetidos à voltametria cíclica em diferença de potencial de  $0,0 \text{ V}$  à  $-1,0 \text{ V}$  com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . Este experimento foi realizado após cada redução do íon hexafluoroníquelato.

### III.3.6 - Teste de solubilidade do filme formado

Os eletrodos de vidro recobertos com ouro (E.V.O.), com filme polimérico depositado, foram imersos em diferentes solventes, submetidos à sonicação por 2 minutos e deixados em repouso por 24 horas.



## *IV – Resultados e Discussão*

*Veja*

*Não diga que a canção está perdida  
Tenha em fé em Deus, tenha fé na vida  
Tente ou...tra vez*

*Beba*

*Pois a água viva ainda está na fonte  
Você tem dois pés para cruzar a ponte  
Nada aca...bou, não não não não*

*Tente*

*Levante sua mão sedenta e recomece a andar  
Não pense que a cabeça agüenta se você parar,  
Há uma voz que canta, uma voz que dança, uma voz que gira  
Bailando no ar*

*Queira*

*Basta ser sincero e desejar profundo  
Você será capaz de sacudir o mundo, vai  
Tente ou...tra vez*

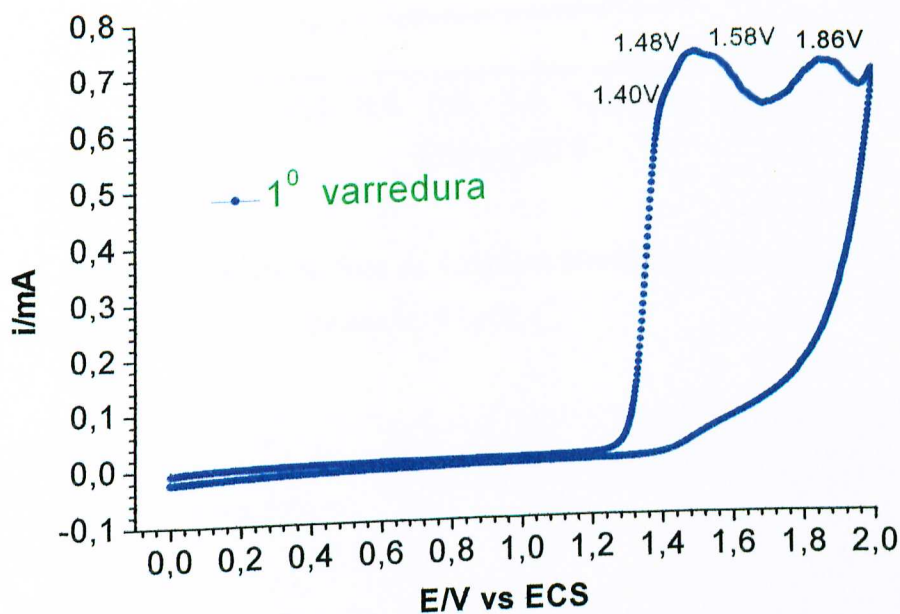
*Tente*

*E não diga que a vitória está perdida  
Se é de batalhas que se vive a vida  
Tente outra vez*

*(Engenheiros do Hawaii)*

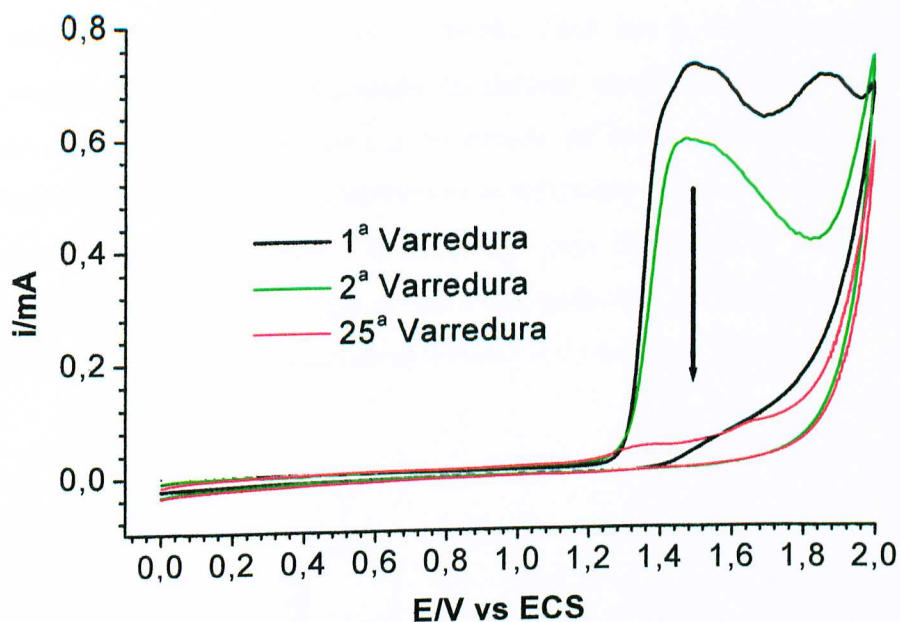
#### IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A 4-metóxi-fenetilamina apresentou ondas de oxidação irreversíveis em +1.40 V; +1.48V; +1.58V e +1.86V (Figura 26), sendo que depois de seguidas varreduras de potencial observou-se uma diminuição na corrente (Figura 27) e o recobrimento da superfície do eletrodo por um filme de coloração azul esverdeada (Figura 28).

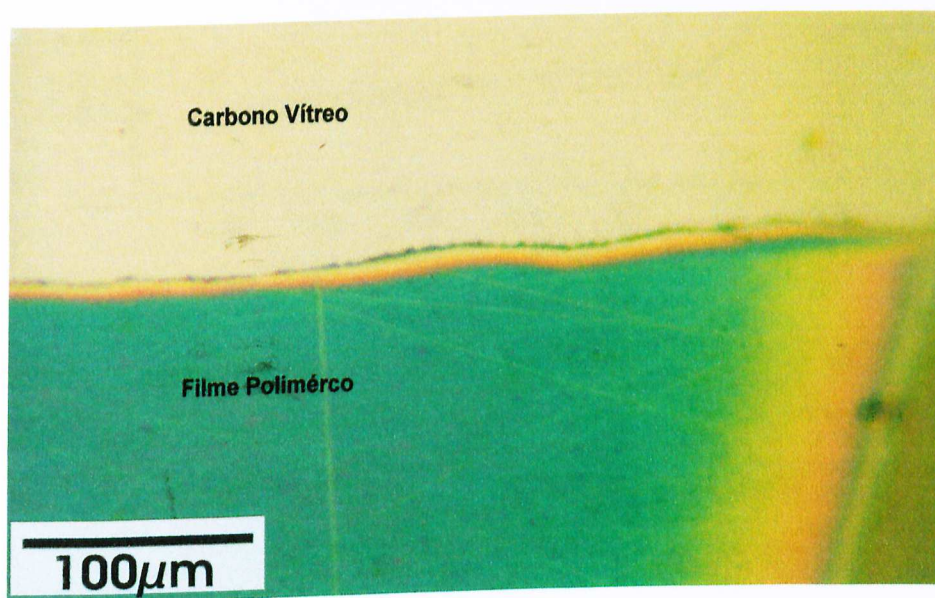


**Figura 26** - Voltametrias cíclicas de 4-metóxi-fenetilamina em solução de ácido perclórico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , 25 varreduras,  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  em ddp de  $0,0 \text{ V}$  à  $+2,0 \text{ V}$ .





**Figura 27** - Voltametrias cíclicas de 4-metóxi-fenetilamina em solução de ácido perclórico 0,5 mol L<sup>-1</sup>, 25 varreduras, 50 mV.s<sup>-1</sup>.



**Figura 28** - microscopia ótica de filme formado a partir da eletropolimerização da 4-metóxi-fenetilamina sobre carbono vítreo através de voltametria cíclica entre 0,0 V e +2,0 V, 50 mV.s<sup>-1</sup>, onde metade do eletrodo foi recoberto com teflon e a outra metade foi depositado o filme.

Umas das questões relevantes sobre o processo de oxidação do monômero é a saída do primeiro elétron da molécula, visto que é uma das etapas mais importantes do processo de formação do eletrodo modificado(EM), pois, a partir da primeira oxidação começam a se formar os primeiros dímeros e outros derivados [56]. Neste caso comparou-se as primeiras ondas de oxidação de um monômero conhecido *p*-alilóxi-fenetilamina, cuja diferença do monômero de trabalho é um grupo alil no lugar do metil da função éter, no qual foi proposto que o primeiro elétron a ser retirado da molécula é o do oxigênio alílico(55).

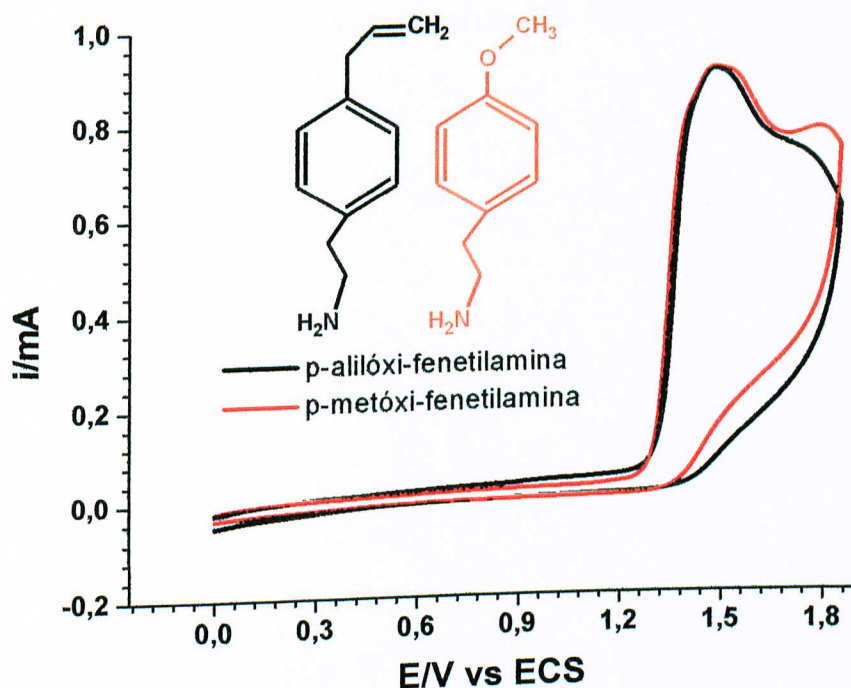


Figura 29 - comparação entre as primeira onda de oxidação da 4-alilóxi-fenetilamina e a primeira onda de oxidação da 4-metóxi-fenetilamina em ddp de 0,0 V e +1,86V com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

O gráfico mostra que o primeiro potencial de oxidação do monômero de trabalho tem o mesmo valor do potencial de oxidação do *p*-alilóxi-fenetilamina, apoiando a afirmação de que a primeira oxidação do *p*-alilóxi-fenetilamina ocorre com a saída de um elétron do oxigênio, e não a retirada de um elétron do grupo alila pois, no *p*-metóxi-fenetilamina, inexisteste este grupo.

Foram realizadas também microscopias eletrônicas de varredura (MEV) do filme formado sobre carbono vítreo através de voltametria cíclica entre 0,0 V e +2,0 V, 25 varreduras, 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Para a construção dos eletrodos que foram submetidos às MEV, utilizou-se do artifício de se recobrir metade do eletrodo com filme de teflon e realizar a formação do filme apenas na outra metade descoberta. Este artifício foi necessário devido à alta homogeneidade do filme formado, o que dificultou a visualização mesmo com uma alta ampliação.

Após formação do filme, ele foi riscado, sendo estes riscos analisados através de MEV, onde foi observada a formação de filme homogêneo e amorfo, sobre a superfície do eletrodo.



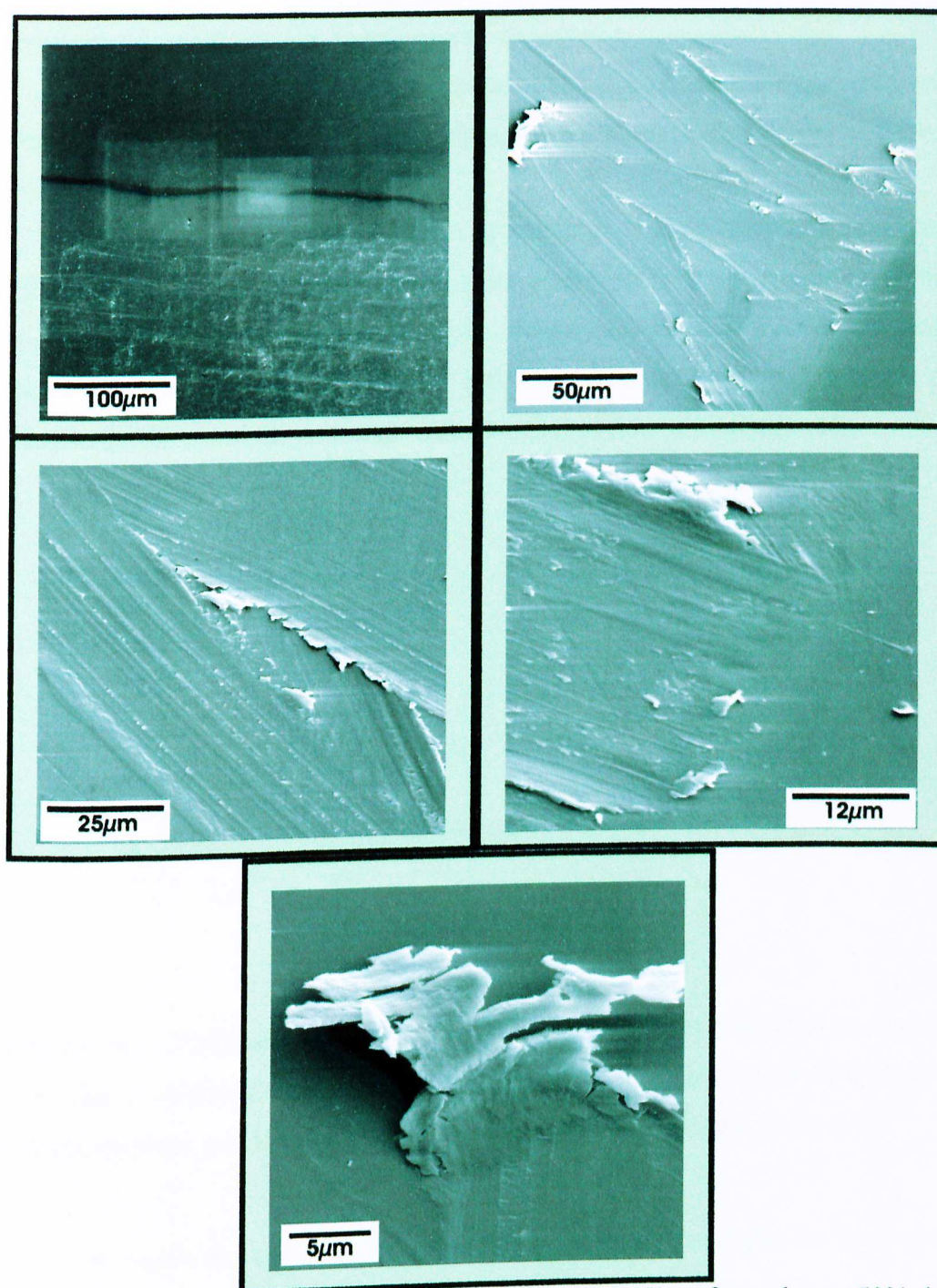
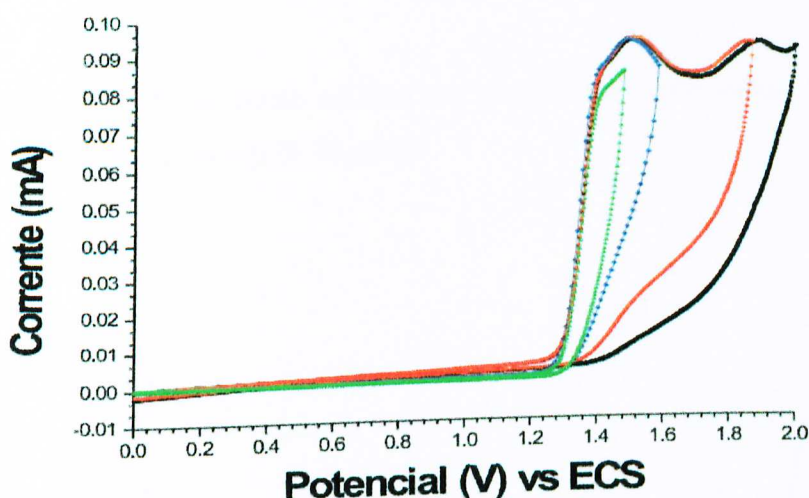


Figura 30 – Microscopias eletrônicas de varreduras de filme formado em 50% do eletrodo de carbono vítreo e riscado por agulha em solução contendo  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de 4-metóxi-fenetilamina em ácido perclórico  $0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ , após 25 varreduras de potencial entre 0,0 V e +2,0 V.

Os resultados obtidos a partir das microscopias eletrônicas (Figura 30) mostram a formação de um filme bastante homogêneo.

Como foi observado na primeira varredura de potencial do monômero em ddp de 0,0 V a +2,0 V, há quatro picos anódicos característicos de oxidação (+1,40 V; +1,48V; +1,58V e +1,86V).

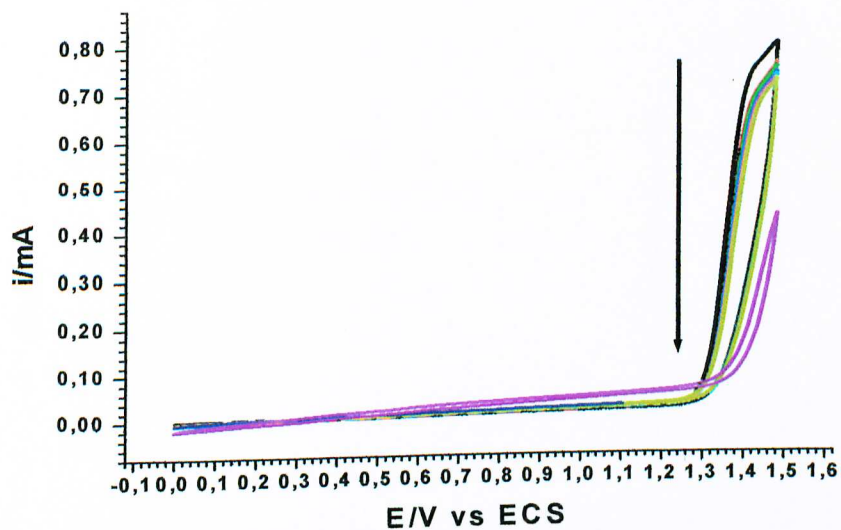
No intuito de determinar a faixa de potencial ideal de formação do filme, foi realizado estudo de voltametria cíclica entre 0,0 V e os diferentes picos anódicos encontrados e também até o potencial anódico de +1,20 V, potencial este localizado antes do início da primeira onda de oxidação, variando-se também o número de varreduras de potencial realizadas (25, 100 ou 200 varreduras).



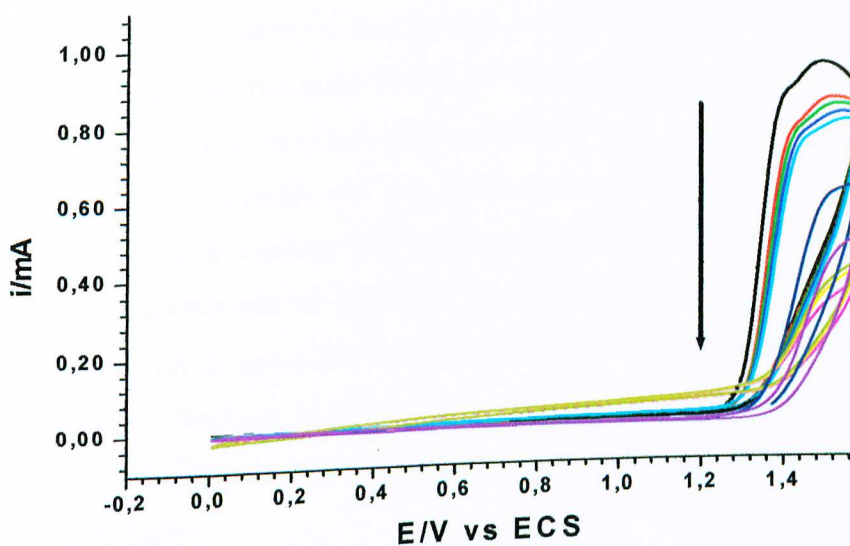
**Figura 31** – Voltametrias cíclicas em carbono vítreo das primeiras ondas de oxidação de 4-metóxi-fenetilamina, variando-se o potencial limite anódico em solução de ácido perclórico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

A seguir são apresentados os voltamogramas de formação de filme nos principais potenciais anódicos limites (Figura 32, Figura 33 e Figura 34).

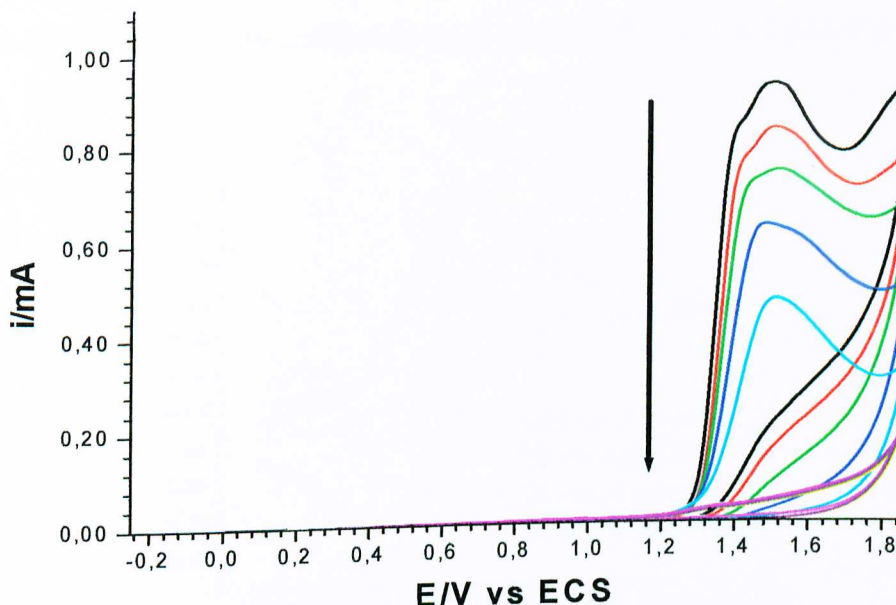




**Figura 32** – Voltametrias cíclicas em potencial anódico limite de 1,48V com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .



**Figura 33** - Voltametrias cíclicas em potencial anódico limite de 1,58V com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .



**Figura 34** - Voltametrias cíclicas em potencial anódico limite de 1,86V com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

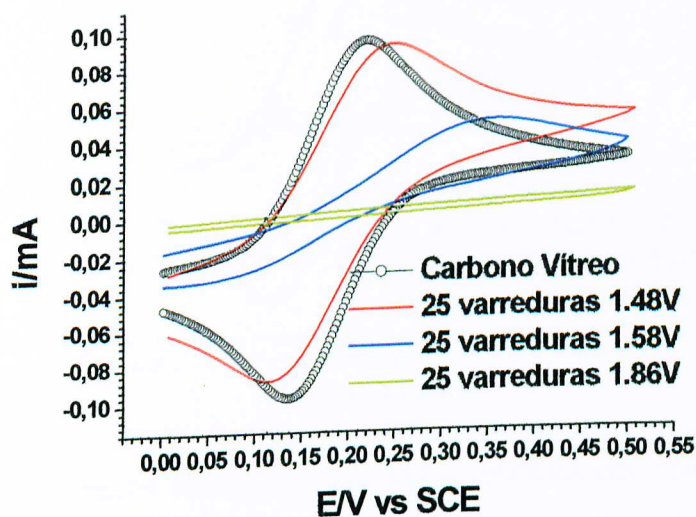
Pode-se notar, através das figuras anteriores, que as voltametrias se iniciam e terminam no potencial de 0,0 V, objetivando manter o filme formado com a menor quantidade de carga estática possível.

Observou-se também que nos potenciais anódicos limite de +1,48V e +1,58V o último voltamograma (200<sup>a</sup> varredura), ainda apresenta valor de corrente alta. Este fato mostra que há passagem de elétrons pelo eletrodo, mesmo após duzentas varreduras de potencial, fato este não observado quando se trabalhou em potencial anódico limite de +1,86V, onde a partir da oitava varredura de potencial já não se observa ondas de oxidação do monômero ou de seus derivados, na escala utilizada de trabalho.

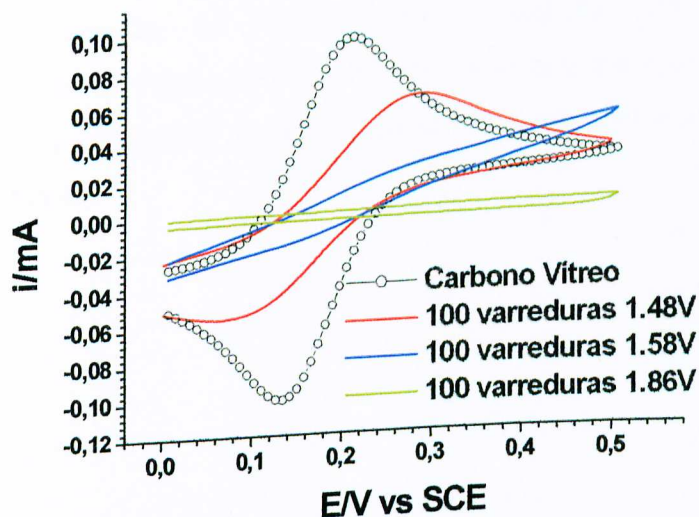
Os eletrodos foram analisados em solução aquosa contendo o par redox ferrocianeto/ferricianeto ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), não sendo detectada formação de filme na faixa de potencial de 0,0 V a +1,20 V e 0,0 V a +1,40 V.

Observou-se uma diminuição das correntes dos picos anódicos e catódicos do par redox, bem como um aumento na diferença entre os potenciais dos picos de

oxirredução, indicando a formação de um filme com caráter passivante à medida que se aumenta o potencial anódico limite (Figura 35, Figura 36 e Figura 37).

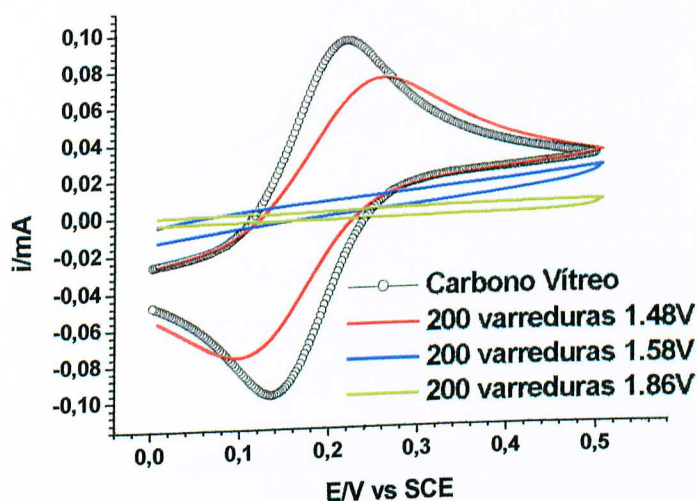


**Figura 35** - Voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $0,05 \text{ Mol L}^{-1}/0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ ),  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , mantendo-se o número de varreduras constante (25 varreduras) e variando-se o potencial anódico limite.



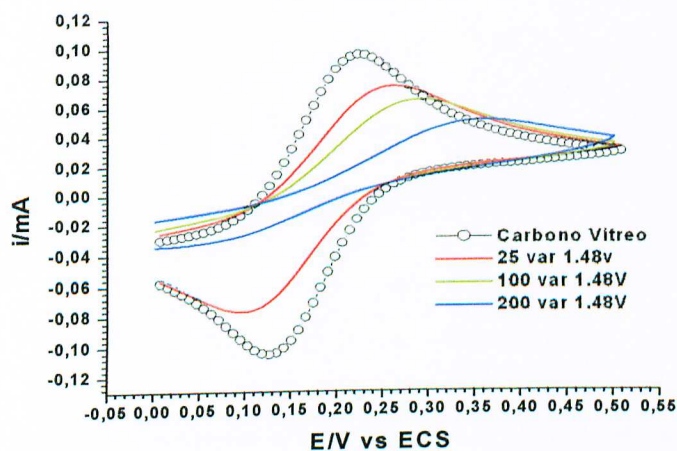
**Figura 36** - Voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $0,05 \text{ Mol L}^{-1}/0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ ),  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , mantendo-se o número de varreduras constante (100 varreduras) e variando-se o potencial anódico limite.



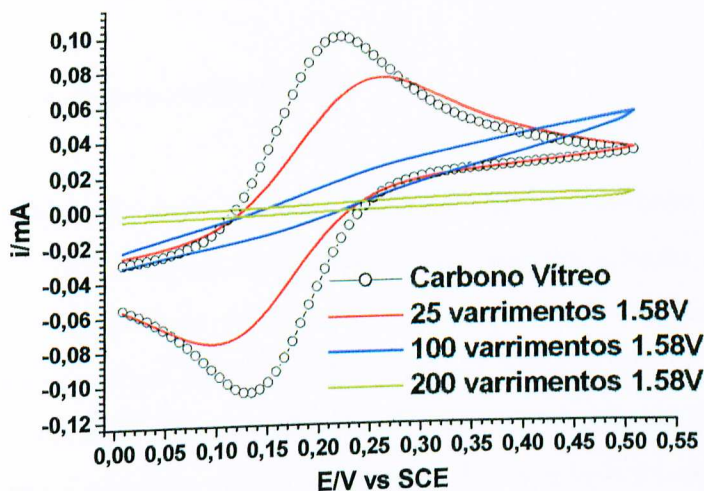


**Figura 37** - Voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $0,05 \text{ Mol L}^{-1}/0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ ),  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , mantendo-se o número de varreduras constante (25 varreduras) e variando-se o potencial anódico limite.

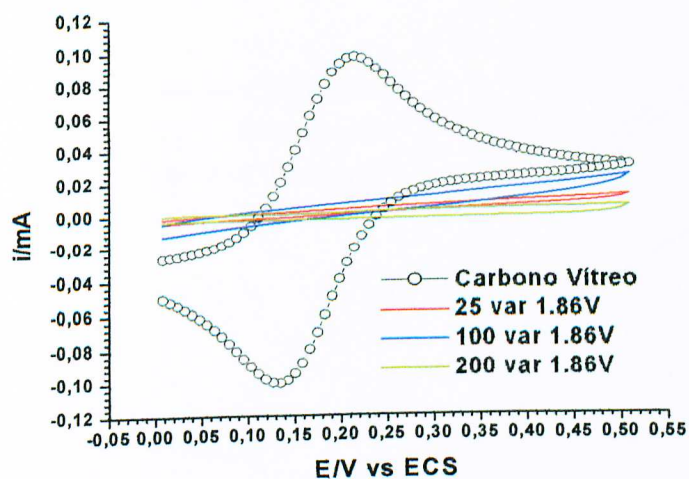
Quando os filmes poliméricos são comparados em função do número de varreduras de potencial, mantendo-se constante o potencial anódico limite, observou-se diminuição da corrente com o aumento do número de varreduras. (Figura 38, Figura 39 e Figura 40), indicando que apesar de não se observar onda de oxidação a partir da sétima varredura continua acontecendo deposição de filme.



**Figura 38** - Voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $0,05 \text{ Mol L}^{-1}/0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ ),  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  mantendo-se o potencial anódico limite constante ( $1,48\text{V}$ ) e variando-se a quantidade de varreduras realizadas.



**Figura 39** - Voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $0,05 \text{ Mol L}^{-1}/0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ ),  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  mantendo-se o potencial anódico limite constante ( $1,58\text{V}$ ) e variando-se a quantidade de varreduras realizadas.

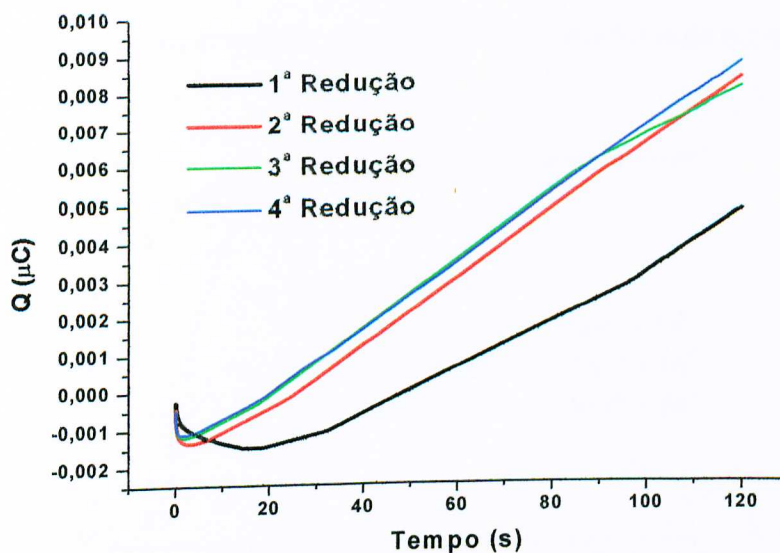


**Figura 40** - Voltametrias cíclicas de eletrodos modificados em solução contendo o par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $0,05 \text{ Mol L}^{-1}/0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ ),  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  mantendo-se o potencial anódico limite constante ( $1,86\text{V}$ ) e variando-se a quantidade de varreduras realizadas.

#### IV.1 - Estudo de Incorporação de Níquel

Para cada filme formado foi realizado estudo de incorporação de níquel, através de imersão (20 minutos) do eletrodo modificado em solução aquosa de hexafluoroniquelato de potássio ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ), com posterior redução dos íons hexafluorniquelato em níquel metálico em solução de  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por meio de aplicação de potencial constante de  $-1,0 \text{ V}$  por 120 segundos. A seguir é apresentado o gráfico, das seis primeiras reduções dos íons hexafluoroniquelato, incorporados em filme formado em potencial de  $+1,86\text{V}$  e 200 varreduras.





**Figura 41**– Gráfico de reduções do íon hexafluoroniquelato em superfície de eletrodo modificado com poli (4-metóxi-fenetilamina) após 200 varreduras em potencial de +1,86 V.

O gráfico (figura 42) mostra que a partir da terceira redução dos íons hexfluorniquelato o consumo de carga diminui, indicando que está ocorrendo uma quantidade muito pequena de redução do íon hexafluoroniquelato. Esta quantidade de íons metálicos gerados não é significativa para a reação de evolução de hidrogênio, sendo assim, a realização de três incorporações seguidas de redução são suficientes para a incorporação de cristalitos de níquel.

Estas incorporações foram realizadas em todos os filmes formados nos estudos de variação dos potenciais anódicos limite (+1,48 V, +1,58 V e +1,86 V) variando-se também o número de varreduras de potencial realizadas (25, 100, 200). Os resultados se mostraram inferiores no que diz respeito à quantidade de carga consumida na primeira varredura de potencial quando comparados com o eletrodo fabricado a partir de 200 varreduras de potencial com potencial anódico limite de 1,86V.

Após cada redução foi realizado ensaio de geração de hidrogênio em solução de HCl 0,1mol L<sup>-1</sup> (Figura 42, Figura 43 e Figura 44).

Os maiores valores de corrente foram obtidos quando foram utilizados eletrodos modificados contendo níquel incorporado nos filmes poliméricos

formados a potenciais anódicos limite maiores, bem como nos experimentos onde os filmes foram formados através de maior número de varreduras de potencial.

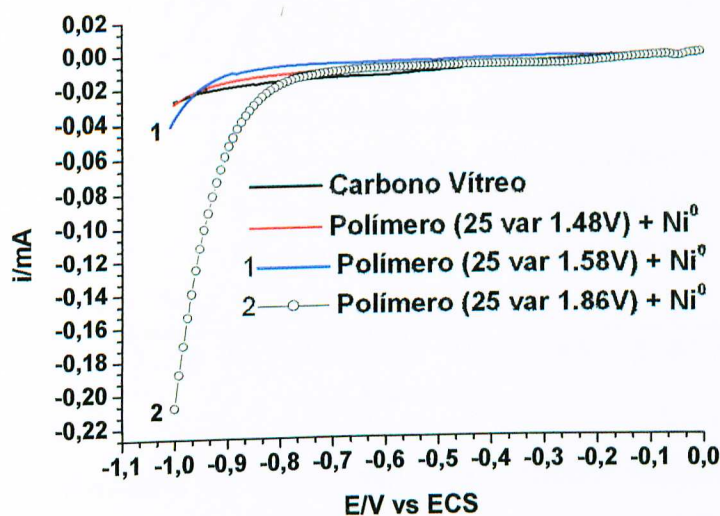


Figura 42 - Voltametria em  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de eletrodos modificados formados com 25 varreduras de potencial e variando-se o potencial anódico limite, com cristalitos de níquel incorporados (após a terceira imersão de 20 min.).

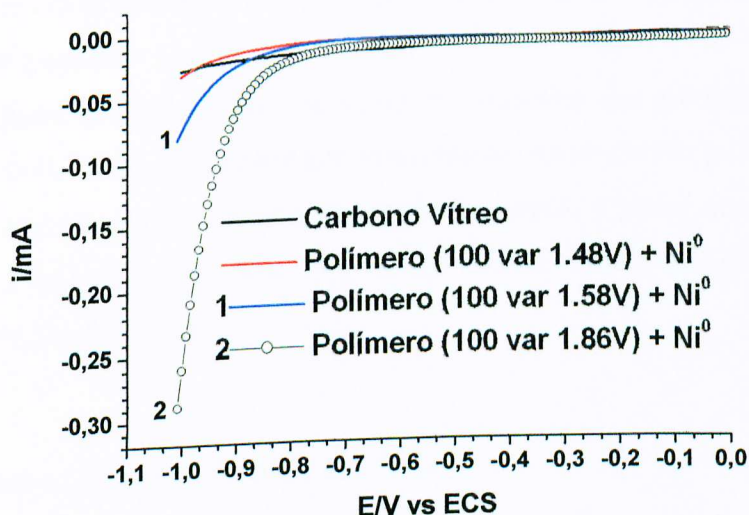
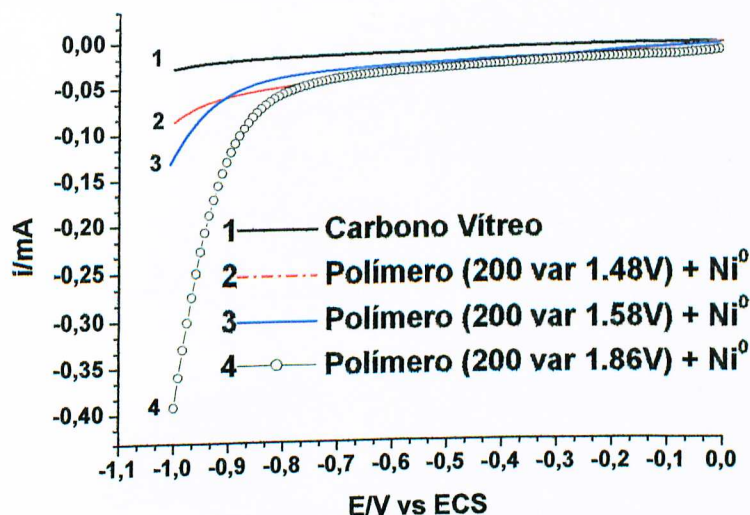


Figura 43 - Voltametria em  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de eletrodos modificados formados com 25 varreduras de potencial e variando-se o potencial anódico limite, com cristalitos de níquel incorporados (após três a imersões sucessivas de 20 min.cada).





**Figura 44** - Voltametria em  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de eletrodos modificados formados com 25 varreduras de potencial e variando-se o potencial anódico limite, com cristalitos de níquel incorporados (após três a imersões sucessivas de 20 min.cada).

O melhor potencial de formação foi definido pela quantidade de  $\text{H}_2$  gerado em solução de  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , indicando o eletrodo modificado onde se realizou 200 varreduras de potencial, a um potencial anódico limite de  $+1,86 \text{ V}$  como sendo o eletrodo de trabalho.

Os filmes contendo cristais de níquel incorporados que produziram maior quantidade de  $\text{H}_2$  foram os mesmos que apresentaram maior caráter passivante em solução de ferrocianeto/ferricianeto. Isto pode ser devido a maior quantidade de grupamentos trocadores de íons disponíveis nestes filmes devido à maior quantidade de filme formado.

#### IV.2 - Estudo de formação do filme em EVO

Após ser definido o potencial ideal de formação do filme realizou-se ensaio em E.V.O., utilizando-se as melhores condições experimentais obtidas nos estudos anteriores, ou seja, 200 varreduras em potencial anódico limite de  $+1,86 \text{ V}$  e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}^{-1}$ . Observou-se a formação de filme com coloração verde escura sobre o vidro e o amarelamento da solução contendo o

monômero, evidenciando a formação do filme e o desprendimento da película de ouro depositada.



**Figura 45** – Filme formado sobre E.V.O. (eletrodo 1) com 200 varreduras em potencial anódico limite de +1.86V e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  e eletrodo sem a deposição do filme (eletrodo 2).

#### IV.3 - Estudo de solubilidade do filme formado

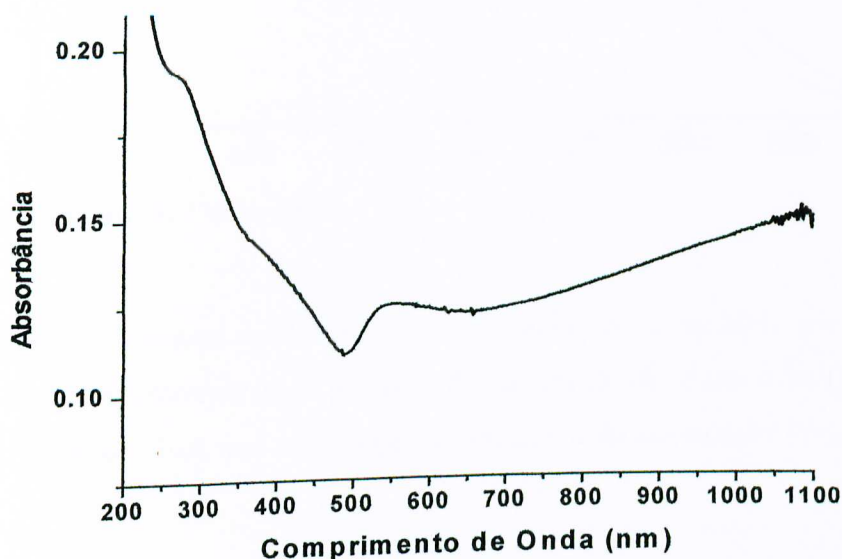
Testou-se a solubilidade do filme formado sobre E.V.O. em vários solventes comerciais conhecidos, com diferentes polaridades como, acetonitrila, 1-metil-2-pirrolidona cloreto de metila, etanol, diclorometano, clorofórmio, acetona, tetracloreto de carbono e n-hexano.

Os resultados demonstraram que o filme formado nas condições especificadas apresenta boa aderência, visto que só foi observada sua retirada da superfície vítrea quando foi utilizada acetonitrila como solvente.

Foi realizado da mesma maneira teste em solução de ácido perclórico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e hidróxido de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , variando-se o pH do meio. Observou-se que o filme se mantém aderido a superfície, confirmando a sua boa aderência,.

#### IV.4 - UV-vis de filme formado sobre E.V.O.

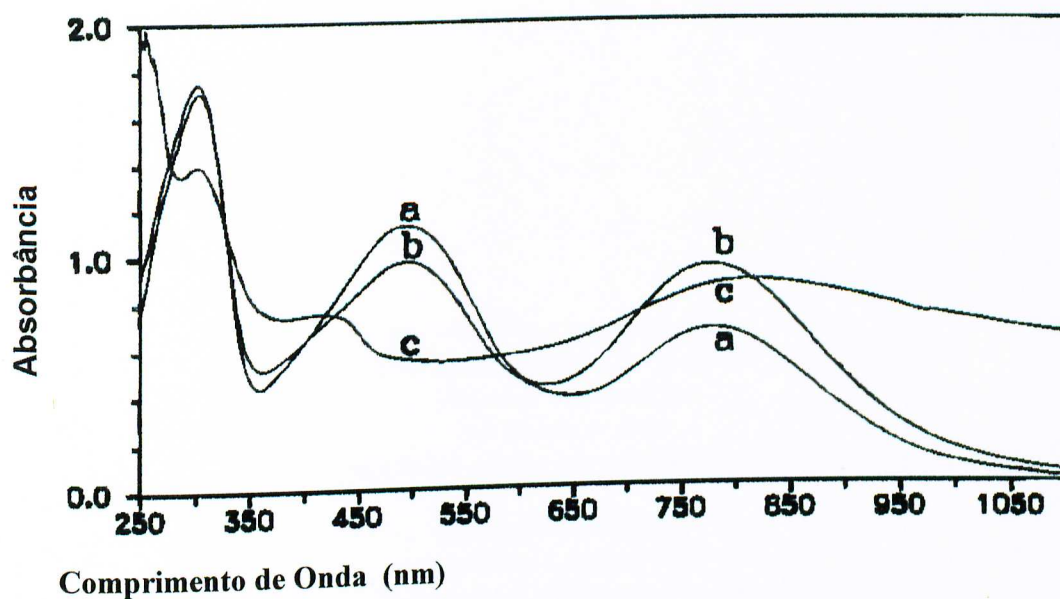
Após incorporação do filme sobre E.V.O. realizou-se ensaio de espectrofotometria (Figura 47) para a verificação de possíveis conjugações no filme formado. O suporte utilizado, neste caso, foi de quartzo para evitar problemas de interferência no espectro de absorção.



**Figura 46** – Espectro UV-vis de filme formado sobre E.V.O. em potencial anódico limite de +1,86V e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  em solução de ácido perclórico  $0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ .

O espectro obtido apresenta ondas em 290 e 410nm, muito parecido com o espectro (c) da figura 48, que mostra ondas de conjugação da polianilina em sua forma pernigranilina (PNB), estado mais oxidado deste polímero. A curva c, representa o espectro da PNB após cinco dias em meio extremamente ácido (HFIP/PPA), onde, HFIP = álcool hexafluoro-2-propanol e PPA = ácido fosfônico.





**Figura 47** – Espectro de absorção da PNB condicionada em HFIP por 5 dias: (a) gravado imediatamente após a separação da fração não dissolvida; (b) após 10 dias; (c) após 5 dias, mas com adição de um agente de protonação forte PPA/PNB = 1.



## *V – Conclusão*

*Não vim até aqui pra desistir agora  
Entendo você se você quiser ir embora  
Não vai ser a primeira vez  
Nas últimas 24 horas  
Mas eu não vim até aqui pra desistir agora*

*Minhas raízes estão no ar  
Minha casa é qualquer lugar  
Se depender de mim eu vou até o fim  
voando sem instrumentos  
Ao sabor do vento  
Se depender de mim eu vou até o fim*

(Humberto Gessinger)

É possível a formação de filmes poliméricos com derivados de 4-metóxi-fenetilamina em diferentes potenciais anódicos.

Os filmes formados possuem caráter passivante e a passivação é diretamente proporcional ao aumento do potencial anódico limite e ao número de varreduras de potencial, concluindo-se que o melhor filme formado se dá quando temos o potencial anódico limite de +1,86V e 200 varreduras de potencial.

Foi possível a incorporação do níquel nos filmes formados e observou-se que a saturação do filme se dá a partir da terceira incorporação de íons hexafluoroniquelato.

A geração de hidrogênio nos eletrodos modificados foi maior quando foram utilizados filmes poliméricos formados a maiores potenciais anódicos limite, bem como maior número de varreduras de potencial.

Os filmes contendo níquel incorporado que produziram maior quantidade de  $H_2$ , foram os mesmos que apresentaram maior caráter passivante.

A primeira oxidação de 4-metóxi-fenetilamina se dá com a retirada do elétron do oxigênio ligado ao anel, fato este baseado na primeira oxidação do p-alilóxi-fenetilamina.

O filme formado em ddp de 0,0 V a +1,86V é insolúvel em todos os solventes comerciais mais comuns utilizados, exceto acetonitrila.

## V.1 – Perspectivas Futuras

Os resultados obtidos neste trabalho se mostraram de boa qualidade, indicando uma tendência no desenvolvimento deste tipo de eletrodo, visto que o mesmo é de fácil preparação, manuseio e apresentou bons resultados nas reações de evolução de hidrogênio. Sendo assim, sugere-se a continuação do trabalho a partir dos seguintes procedimentos:

- 
- Realização de hidrogenação de vários compostos orgânicos contendo insaturações, como por exemplo, cetonas, aldeídos, alcenos entre outros, visando caracterizar o tipo de seletividade existente;
  - Elaboração de uma proposta mecanística para a reação de eletropolimerização;
  - Determinação do tamanho dos cristalitos de níquel incorporados ao filme polimérico.



## *VI – Referências Bibliográficas*

*amanhã vamos rir de tudo isso  
amanhã vamos trocar datas e nomes  
amanhã o vinho vai brindar a uva  
amanhã*

*entenda os sinais, a mudança dos tempos  
lá vem vendaval na loja de cristais  
e, se não for pedir demais, bola pra frente  
semente no chão, bomba-relógio na mão*

- 1 - Pope, M. I.; A method of thermal analysis of polymers by measurement of electrical conductivity, *Polymer*, 1967, 8, 49-56.
- 2 - International conference on the physics of semiconductors, Paris, France, *Solid State Communications*, 2(1), 1964, 36.
- 3 - Pohl, H.A.; Physico-chemical aspects of organic semiconductors, *Progress in Solid State Chemistry*, 1964, 1, 316-346.
- 4 - Chiang, C. K.; The Bromine Doping of Polyacetylene, *Physica A*, 2003, 321, 139-151.
- 5 - Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J.; Syntesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivates of poly(acetylene), *J. Chem. Soc. Commun.*, 1977, 16, 578-579.
- 6 - Lefrant, S.; Lichtman, L. S.; Temkim, M.; Fitchem, D. C.; Miller, D. C.; Raman scattering in  $(CH)_x$  and  $(CH)_x$  treated with bromine and iodine, *Solid State Commun.*, 1979, 29(3), 191-196.
- 7 - Shirakawa, H.; The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture), *Angew Chem. Int.*, 2001, 40(14), 2574-2580.

- 
- 8 - Heeger, A. J.; **Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)**, *Angew Chem. Int.*, **2001**, 40(14), 2591-2611.
- 9 - Campbell, D. K.; **Conducting polymers and relativistic field theories**, *Synthetic metals* **2002**, 125, 117-128.
- 10 - Pron, A.; Rannou, P.; **Processible conjugated polymers, from organic semiconductors to organic metals and superconductors**, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 135-190.
- 11 - Madurro, J. M., Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, **1998**.
- 12 - Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; **Functionalized polypyrroles. New molecular materials for electrocatalysis and related applications**, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22(7), 249-255.
- 13 - Pontólio, J. O. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, **2003**.
- 14 - Romero, J. R.; Pontólio, J. O. S.; Purgato, F. L. C.; **Hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos. Estudo da eficiência dos metais nobres níquel, paládio e platina usando eletrodos modificados**. *Química Nova* **2004**, 27 (4), 550 - 554.
- 15 - Michaelson, J. C.; **Aniline in history and technology**, *Endeavour New Ser.* **1993**, 17(3), 121-126.

- 
- 16 - Piao, G.; Kawamura, N.; Akagi, K.; Shirakawa, H.; Kiatany, M.; **Novel chiral titanium complexes as chiral dopants with catalytic activity for synthesis of helical polyacetylene**, *Synthetic Metals* **2001**, 119, 103-104.
- 17 - Shirakawa, H.; **Syntesis of polyacetylene**. In: Skothein, T. A., Elsenburg, R. L., Reynolds, J. R., editors, *Handbook conducting polymers*, 2<sup>nd</sup> ed., New York, Marcel Dekker, **1998**.
- 18 - Chien, J. C. W.; **Polyacetylene-chemystry**, Physics and material science. Orlando: Academic Press, **1984**.
- 19 - Genies, E. M.; Bidan, G.; Diaz, A. F.; **Spectrelectrochemical study of polypyrroles films**, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 149(1-2), 101-103.
- 20 - Waltman, R. J.; Bargon, J.; Diaz, A. F.; **Electrochemical studies of some conducting polythiophene films**, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87(8), 1459-1463.
- 21 - Wei, I.; Jang, G-W.; Chan, C-C.; **A new method for preparation of electrically conductive polythiophenes**, *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.* **1990**, 28(7), 219-225.
- 22 - Wei, Y.; Chan, C-C.; Tian, J.; Jang, G. W.; Hsueh, K. F.; **Electrochemical polymerization of thiophenes in the presence of bithiophene or terthiophene: Kinetics and mechanism of the polymerization**. *Chem. Mater* **1991**, 3(5), 888-897.



- 
- 23 - Yuging, M.; Jianrong, C.; Xiaohua, W.; **Using electropolymerized non-conducting polymers to develop enzyme amperometric biosensors**, *Biotechnology* **2004**, 22(5), 227-231.
- 24 - Mcgrath, M. P.; Sall E. D.; Tremont S. J.; **Functionalization of Polymers by Metal-Mediated Processes**, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 381-398.
- 25 - Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D.; **Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds**, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 129-170.
- 26 - Hoelscher, H. E.; Poynter, W. G.; Weger, E.; **The Vapor-Phase Catalytic Hydrogenation of Olefins**, *Chem. Rev.* **1954**, 54(4), 575-592.
- 27 - Brieger, G.; Nestricks, T. J., *Chem. Rev.*, **1974**, 74, 567,.
- 28 - Esteruelas, M. A.; Ore, A.; **Dihydrogen Complexes as Homogeneous Reduction Catalysts**, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 577-588.
- 29 - Zassinovich, G.; Mestroni, G.; Gladiali, S.; **Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts**, *Chem. Rev.* **1992**, 92(5), 1051-1069.

- 
- 30 - Harmon, R. E.; Gupta, S. K.; Brown, D. J.; **Hydrogenation of Organic Compounds Using Homogeneous Catalysts**, *Chem. Rev.* **1973**, *73*(1), 21-52.
- 31 - Haber, E., *Phisik. Chem.*, **1900**, *32*, 193 *apud* Navarro, M.; Navarro, D.M.A.; **Hidrogenação de compostos orgânicos utilizando método eletroquímico para geração de hidrogênio *in situ*: hidrogenação eletrocatalítica**, *Quím. Nova* **2004**, *27*, 301-307.
- 32 - Forkin, S. Z. , *Elektrochem.*, **1906**, *12*, 749 *apud* Pontólio, J. O. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, **2003**.
- 33 - Trasatti, S.; **Em Advances in Electrochemical science and Engineering**; Gerisher, H., Tobias, C. W., eds.; vol. 2, VCH: Wheinhein, **1991**.
- 34 - Parsons, R.; **The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen**, *Trans Faraday Soc.* **1958**, *54*, 1053-1073.
- 35 - Thomas, J.G.N.; **Kinetics of electrolytic hydrogen evolution and the adsorption of hydrogen by metals**, *Trans Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1603-1611.
- 36 - House, H. O., *Modern Synthetic Reactions*, 2<sup>nd</sup> ed., W. A. Benjamin: Menlo Park, **1972**.

- 37 - Pintauro, P. N.; Bontha, J. R.; The role of supporting electrolyte during the electrocatalytic hydrogenation of aromatic compounds, *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21(9), 799-809.
- 38 - Robin, D.; Comtois, M.; Martel, A.; Lemieux, R.; Cheong, A. K.; Belot, G.; Lessard, J.; Electrocatalytic hydrogenation of organic-compounds .4. The electrocatalytic hydrogenation of fused polycyclic aromatic-compounds at raney-nickel electrodes - the influence of catalyst activation and electrolysis conditions, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 1218-1227.
- 39 - Chambrion, P.; Roger, L.; Lessard, J.; Béraud, V.; Mailhot, J.; Thomalla, M.; The influence of surfactants on the electrocatalytic hydrogenation of organic-compounds in micellar, emulsified, and hydroorganic solutions at raney-nickel electrodes, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 804-815.
- 40 - Menini, R.; Martel, A.; Ménard, H.; Lessard, J.; Vittori, O.; The electrocatalytic hydrogenation of phenanthrene at Raney nickel electrodes: the influence of an inert gas pressure, *Electrochim. Acta* **1998**, 43(12,13), 1697-1703.
- 41 - Mahdavi, B.; Chapuzet, J. M.; Lessard, J.; The electrocatalytic hydrogenation of phenanthrene at raney nickel electrodes: the effect of periodic current control, *Electrochim. Acta* **1993**, 38(10), 1377-1380.

- 42 - Beck, F., *Int. Chem. Eng.*, **1979**, 19, 1 *apud* Navarro, M.; Navarro, D.M.A.; **Hidrogenação de compostos orgânicos utilizando método eletroquímico para geração de hidrogênio *in situ*: hidrogenação eletrocatalítica**, *Quím. Nova* **2004**, 27, 301-307.
- 43 - Nadjo, L.; Savéant, J. M.; Tessier, D.; **Electrodimerization XI. Coupling mechanism of an activated olefin: *p*-methylbenzylidene-malononitrile as studied by convolution potential sweep voltammetry**, *J. Electroanal. Chem.* **1975**, 64, 143-154.
- 44 - Rubinskaya, T. Y.; Korotayeva, L. M.; Gulyai, V. P.; **Electrochemical hydrogenation of citral. 1 The role of the copper cathode in the electroreduction of citral**, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, New York, 42(11), 1830-1834.
- 45 - Korotayeva, L. M.; Rubinskaya, T. Y.; Gulyai, V. P.; **Electrochemical hydrogenation of citral. 2. The effect of the components of the medium on the process of electrochemical reduction at a copper cathode**, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, New York, 42(11), 1835-1838.
- 46 - Inzelt, G.; Pineri, M.; Schultze, J.W.; Vorotyntsev, M.A.; **Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects**, *Electrochim. Acta* **2000**, 45(15), 2403-2421.
- 47 - Frackowiak, E.; Béguin, F.; **Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors**, *Carbon* **2001**, 39, 937-950.

- 
- 48 - Diab, N.; Schuhmann, W.; **Electropolymerized manganese porphyrin/polypyrrole films as catalytic surfaces for the oxidation of nitric oxide**, *Electrochim. Acta* **2001**, 47(1), 265-273.
- 49 - Cosnier, S.; **Biomolecule immobilization on electrode surfaces by entrapment or attachment to electrochemically polymerized films. A review**, *Biosens. & Bioelectron.* **1999**, 14, 443-456.
- 50 - Yang, H.; Chung, T.D.; Kim, Y.T.; Choi, C.A.; Jun, C.H.; Kim, H.C.; **Glucose sensor using a microfabricated electrode and electropolymerized bilayer films**, *Biosens. & Bioelectron.* **2002**, 17, 251-259.
- 51 - Bediou, F.; Devynck, J.; Bied-Charreton, C.; **Immobilization of metalloporphyrins in electropolymerized films: design and applications**, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28- 30.
- 52 - Malinauskas, A.; **Electrocatalysis at conducting polymers**, *Synth. Met.* **1999**, 107, 75-83.
- 53 - Chen, S.M.; **Electropolymerization of iron phenanthrolines and voltammetric response for pH and application on electrocatalytic sulfite oxidation**, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 401, 147.
- 54 - Kulesza, P.J.; Brajter, K.; Dabek-Zlotorzynska, E.; **Application of chelate-forming resin and modified glassy carbon electrode for**

selective determination of iron(III) by liquid chromatography with electrochemical detection, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2776-2780.

55 - Madurro, J.M.; Paiva, A.P.; Romero, J.R.; Abrantes, L.M.; XIII *Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, **2002**, 47-49.

56 - Navarro, M.; Navarro, D.M.A.; **Hidrogenação de compostos orgânicos utilizando método eletroquímico para geração de hidrogênio *in situ*: hidrogenação eletrocatalítica**, *Quím. Nova* **2004**, 27, 301-307.

57 - Chapuzet, J.M.; Lasia, A.; Lessard, J.; in: Lipkowski, J., Ross, P.N. (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, **1998**.

58 - Lofrano, R.C.Z.; Queiroz, J.V.; Romero, J.R.; **Preparation and properties of na electrode with platinum microcrystais dispersed in films of poly(allyl ether p-benzeneammonium derivates) Electrocatalytic hydrogenation of organic substrates**, *Journal of Molecular Catalysis* **2001**, 174, 231-238.

59 - Lofrano, R.C.Z.; Madurro, J.M.; Abrantes, L.M.; Romero, J.R.; **Electrocatalytic hydrogenation of carbonylic compounds using an electrode with platinum particles dispersed in films of poly- [allyl ether p-(aminoethyl) phenol] copolymerized with allyl phenyl ether**, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, 218, 73-79.

- 
- 60 - Lain, M. J.; Pletcher, D.; *In situ* electrodeposition of catalysts for the electrocatalytic hydrogenation of organic molecules—I. The deposition of nickel, *Electrochim. Acta* 1987, 32, 99-107.
- 61 - Lain, M. J.; Pletcher, D.; *In situ* electrodeposition of catalysts for the electrocatalytic hydrogenation of organic molecules—II. Hydrogenation of carbonyl compounds on nickel, *Electrochim. Acta* 1987, 32, 109-113.
- 62 - Lamy-Pitara, E.; El Mouahid, S.; Barbier, J.; Effect of anions on catalytic and electrocatalytic hydrogenations and on the electrocatalytic oxidation and evolution of hydrogen on platinum, *Electrochim. Acta* 2000, 45, 4299-4308.
- 63 - Lamy-Pitara, E.; Belegri, I.; Barbier, J.; Liquid phase catalytic hydrogenation under potential control of the catalyst, *Catal. Today* 1995, 24, 151-156.
- 64 - Rubinskaya, T. Y.; Korotayeva, L. M.; Gulyai, V. P.; Electrochemical hydrogenation of citral. 3. Effect of the nature of the solvent on electrocatalytic hydrogenation at a copper cathode, *Russ. Chem. Bull.* 1996, New York, 45(1), 74-78.
- 65 - Bryan A.; Grimshaw, J.; Electrochemical conversion of 4-phenylbuten-2-ones into 4-phenylbutan-2-ones. Electrocatalytic hydrogenation at a nickel surface, *Electrochim. Acta* 1997, 42, 2101-2107.

---

66 - Korotayeva, L. M.; Rubinskaya, T. Y.; Gulyai, V. P.; **Electrochemical hydrogenation of citral. 4. Role of acid component in electrochemical hydrogenation**, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, New York, 46(3), 459-462.

67 - Korotayeva, L. M.; Rubinskaya, T. Y.; Gulyai, V. P.; **Electrochemical hydrogenation of citral. 5. The use of a nickel electrode in the electrocatalytic process**, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, New York (47), 1487-1490.

68 - Van Druten, G. M. R.; Labbé, E.; Paul-Boncour, V.; Périchon, J.; Percheron-Guégan, A.; **Electrocatalytic hydrogenation of alkenes on LaNi<sub>5</sub> electrodes**, *J. Electroanal. Chem.*, **2000** 487(1), 31-36.

69 - Da Silva Jr., J. G.; Goulart, M. O. F.; Navarro, M.; **Electrocatalytic hydrogenation of diethyl fumarate. A simple system development**, *Tetrahedron* **1999**, 55, 7405-7410.

70 - Zak, J.; Kuwana, T.; **Chemically modified electrodes and electrocatalysis**, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 150, 645-664.