

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Adriana Rodrigues Alves Coelho

**Cromatografia em fase gasosa aliada a microextração em fase sólida para análise quantitativa do desempenho de hidrogenação eletrocatalítica de ciclo-hexanona através de eletrodo modificado**

Belo Horizonte  
2007

**UFMG/ICEx/DQ 681<sup>a</sup>**  
**D. 412<sup>a</sup>**

Adriana Rodrigues Alves Coelho

**Cromatografia em fase gasosa aliada a microextração em fase sólida para análise quantitativa do desempenho de hidrogenação eletrocatalítica de ciclo-hexanona através de eletrodo modificado**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Analítica.

Belo Horizonte  
2007

C672c  
2007  
D

Coelho, Adriana Rodrigues Alves  
Cromatografia em fase gasosa aliada a microextração em fase sólida para análise quantitativa do desempenho de hidrogenação eletrocatalítica de ciclo-hexanona através de eletrodo modificado [manuscrito] / Adriana Rodrigues Alves Coelho. 2007.  
62 f. : il.

Orientadora: Zenilda de Lourdes Cardeal.  
Co-orientadora: Ione Maria Ferreira de Oliveira.

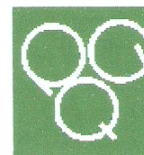
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Hidrogenação - Teses 3. Cromatografia de gás - Teses 4. Eletrodo de carbono - Teses I. Cardeal, Zenilda de Lourdes, Orientadora II. Oliveira, Ione Maria Ferreira de, Co-orientadora III. Título.

CDU 043



CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA -ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Cromatografia em Fase Gasosa Aliada a Microextração em Fase Sólida para Análise Quantitativa do Desempenho de Hidrogenação Eletrocatalítica de Ciclohexanona Através de Eletrodo Modificado"**

**Adriana Rodrigues Alves Coelho**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal - Orientadora  
UFMG

Profa. Ione Maria Ferreira de Oliveira - Co-Orientadora  
UFMG

Prof. Tulio Matencio  
UFMG

Prof. Valmir Fascio Juliano  
UFMG

Belo Horizonte, 03 de setembro de 2007.

Este trabalho é dedicado aos amigos verdadeiros - de ontem, de hoje e de sempre - e especialmente dedicado aos amigos de nome especial: mãe, pai, irmãos.

## **Agradecimentos**

A Zenilda de Lourdes Cardeal, por possibilitar este trabalho, e por me aceitar como sua aluna sem mesmo me conhecer.

A Ione Maria Ferreira de Oliveira, por incentivar e facilitar este trabalho, e por me aceitar como sua aluna mesmo me conhecendo.

Aos companheiros de jornada e colegas de laboratório, pelas experiências compartilhadas, contadas e vividas. Carinho especial a Ilza Dalmázio, Eliane Temba, Gilver de Oliveira e Lilian Morais.

À família e aos amigos, pela força e carinho.

À dança de salão e seus componentes, válvula de escape, paixão e parte inseparável da minha vida.

Aos alunos e professores que me apoiaram enquanto dividi as tarefas de lecionar e pesquisar.

À CAPES, pela bolsa concedida para desenvolvimento da pesquisa.

A pedra preciosa não pode ser polida sem atrito, assim como os homens não podem se aperfeiçoar sem vencer obstáculos.

## Resumo

A aplicação de microextração em fase sólida na análise de compostos orgânicos voláteis é um campo de pesquisa abrangente e promissor. O estudo das reações catalíticas e eletrocatalíticas, hidrogenações inclusive, também tem sido alvo de crescente interesse nas últimas décadas.

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um método para análise dos produtos da hidrogenação eletrocatalítica da ciclo-hexanona com a técnica de microextração em fase sólida, que é simples, rápida e precisa, conectada a um método comum de análise cromatográfica. A otimização preliminar do método foi realizada com ajuda de ferramentas quimiométricas.

A hidrogenação em questão foi realizada pela técnica de coulometria, utilizando um eletrodo modificado por filme de poli(N-(4-carboxi-benzil)-pirrol) com partículas de níquel. A construção e a utilização desse eletrodo foram discutidas. Foram realizadas também microanálises dos filmes.



## **Abstract**

The application of solid-phase microextraction (SPME) in the analysis of organic volatile compounds is a great and growing field of research. The catalytic and electrocatalytic reactions studies, hydrogenation included, have also had large increase over the last decades.

This work presents a method development for analyzing electrocatalytic hydrogenation products of cyclohexanone with the simple, fast and accurate SPME, coupled with standard chromatographic methods. Preliminary method optimization was made with the aid of chemometric tools.

The mentioned hydrogenation was performed by coulometry, using a modified electrode coated by a poly-(N-(4-carboxy-benzyl)-pyrrole) with spread nickel metallic particles. The construction and utilization of such electrode were discussed. Microanalysis were also performed.

## Lista de figuras

---

<b>Figura 1.1:</b> Esquema da reação de hidrogenação eletrocatalítica da ciclohexanona na presença de metal M (Ni, Cu, Pt, Rh, etc.) e a competição com a reação de formação de H <sub>2</sub>	<b>1</b>
<b>Figura 1.2:</b> Esquema de hidrogenação eletrocatalítica do citral	<b>5</b>
<b>Figura 1.3:</b> Hidrogenação eletrocatalítica da carvona. Cada etapa consome dois prótons e dois elétrons, e a seqüência principal é b → e → h	<b>6</b>
<b>Figura 1.4:</b> Esquema do mecanismo da eletropolimerização do pirrol	<b>10</b>
<b>Figura 1.5:</b> Ilustração do equipamento e processo SPME	<b>17</b>
<b>Figura 1.6:</b> Posição da fibra em extração direta e por <i>headspace</i>	<b>19</b>
<b>Figura 1.7:</b> O princípio de extração (1, 2, 3) e dessorção (4, 5, 6) de SPME	<b>20</b>
<b>Figura 2.1:</b> Esquema do artefato para controle da temperatura de extração com o sistema SPME	<b>29</b>
<b>Figura 3.1:</b> Cromatograma de ciclo-hexanol (a) e ciclo-hexanona (b), ambos 0,08 mmol.L <sup>-1</sup> em solução de NaCl 5% m/v, com parâmetros de SPME relativos ao PC do planejamento composto central	<b>31</b>
<b>Figura 3.2:</b> Superfície de resposta obtida pelo modelo quadrático do CCD	<b>36</b>
<b>Figura 3.3:</b> Cromatogramas dos pontos P2, P4 e P6 da curva analítica do ciclo-hexanol	<b>38</b>
<b>Figura 3.4:</b> Curva analítica do ciclo-hexanol (correspondente ao produto de conversão da ciclo-hexanona)	<b>39</b>
<b>Figura 3.5:</b> Cromatogramas de brancos de amostras e amostra P4 de ciclo-hexanol (a) e ciclo-hexanona (b)	<b>42</b>
<b>Figura 3.6:</b> Estrutura do monômero	<b>43</b>
<b>Figura 3.7:</b> Curvas de voltametria cíclica sobre um eletrodo de disco de carbono vítreo (∅ 3 mm) de uma solução contendo monômero (I) 5 mmol.L <sup>-1</sup> e TBAP 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em acetonitrila, e do eletrólito puro (TBAP 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em acetonitrila). Ciclagem efetuada entre 0 e 1,5 V (monômero) e entre 1,5 e -1,5 V (eletrólito), a 50 mV.s <sup>-1</sup>	<b>43</b>
<b>Figura 3.8:</b> Crescimento de um filme sobre eletrodo de disco de carbono vítreo (∅ 3 mm) por varreduras sucessivas de potencial entre 0 e 1,5 V, a partir de uma solução contendo o monômero (I) 5 mmol.L <sup>-1</sup> e TBAP 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em acetonitrila, total de 15 ciclos. Velocidade de varredura igual a 50 Vm.s <sup>-1</sup>	<b>44</b>

<b>Figura 3.9:</b> Curvas de voltametria cíclica de um eletrodo modificado por filme de poli(I) (preparado sobre eletrodo de disco de carbono vítreo, $\varnothing$ 3 mm, por varreduras sucessivas de potencial entre 0 e 1,5 V) transferido para uma solução de TBAP 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em acetonitrila, e solução de eletrólito puro. Ciclagem efetuada entre 0 e 1,0 V (filme) e entre 1,5V e -1,5V (eletrólito), a 50 mV.s <sup>-1</sup>	<b>45</b>
<b>Figura 3.10:</b> Crescimento de um filme sobre eletrodo de feltro de carbono (10 mm x 10 mm x 3 mm) por varreduras sucessivas de potencial entre 0 e 1,4 V, a partir de uma solução contendo monômero (I) 5 mmol.L <sup>-1</sup> e TBAP 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em acetonitrila, total de 60 ciclos. Velocidade de varredura igual a 50 Vm.s <sup>-1</sup>	<b>46</b>
<b>Figura 3.11:</b> Curva de voltametria cíclica de um eletrodo modificado por filme de poli(I) (preparado sobre eletrodo de feltro de carbono, 10 mm x 10 mm x 3 mm, por varreduras sucessivas de potencial entre 0 e 1,4 V) transferido para uma solução de TBAP 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em acetonitrila. Ciclagem efetuada entre 0 e 1,0 V, a 50 mV.s <sup>-1</sup>	<b>47</b>
<b>Figura 3.12:</b> Curvas de voltametria cíclica dos eletrodos modificados por filme de poli(I) (preparados sobre eletrodo de feltro de carbono, 10 mm x 10 mm x 3 mm, pela técnica de coulometria sob potencial 1,2V, com passagem de 2 C e 10 C respectivamente) transferidos para soluções de TBAP 0,1 mol.L <sup>-1</sup> em acetonitrila. Ciclagens efetuadas entre 0 e 1,0 V, a 50 mV.s <sup>-1</sup>	<b>48</b>
<b>Figura 3.13:</b> Curvas de voltametria cíclica sobre eletrodo de disco de carbono vítreo coberto por poli (I), modificado por sucessivas imersões em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e [Ni(en) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 2 mmol.L <sup>-1</sup> , seguidas de ciclagens entre 0 e -1,4V, a 50 mV.s <sup>-1</sup> . Total de 15 imersões, cada uma com duração de 15 minutos	<b>49</b>
<b>Figura 3.14:</b> Curvas de voltametria cíclica sobre eletrodo de feltro de carbono coberto por poli (I), modificado por sucessivas imersões em solução contendo Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e [Ni(en) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 2 mmol.L <sup>-1</sup> , seguidas de ciclagens entre 0 e -1,4V, a 50 mV.s <sup>-1</sup> . Total de 6 imersões, com duração de 15 minutos (1 e 2) e 30 minutos (3 a 6)	<b>50</b>
<b>Figura 3.15:</b> Cromatogramas das alíquotas retiradas durante a hidrogenação	<b>51</b>
<b>Figura 3.16:</b> Espectros de raios-X (EDS) para diferentes regiões do eletrodo modificado	<b>54</b>
<b>Figura 3.17:</b> Imagem MEV do grafite utilizado no eletrodo de trabalho (aumento de 500, 1000 e 5000 vezes)	<b>55</b>
<b>Figura 3.18:</b> Imagem MEV da região intermediária do eletrodo modificado (aumento de 500, 1000,5000 e 10000 vezes)	<b>56</b>
<b>Figura 3.19:</b> Imagem MEV da região inferior do eletrodo modificado (aumento de 500, 1000,5000 e 10000 vezes)	<b>57</b>

## ***Lista de tabelas***

---

<b>Tabela 3.1:</b> Fatores e níveis para o planejamento fatorial $2^3$	<b>32</b>
<b>Tabela 3.2:</b> Respostas obtidas no planejamento fatorial $2^3$	<b>33</b>
<b>Tabela 3.3:</b> Resultados obtidos no planejamento fatorial $2^3$	<b>34</b>
<b>Tabela 3.4:</b> Fatores e níveis para o planejamento composto central	<b>35</b>
<b>Tabela 3.5:</b> Respostas obtidas no planejamento composto central	<b>35</b>
<b>Tabela 3.6:</b> Resultados obtidos no planejamento composto central	<b>36</b>
<b>Tabela 3.7:</b> Análise de variância do modelo quadrático obtido no planejamento composto central	<b>37</b>
<b>Tabela 3.8:</b> Respostas obtidas no preparo da curva analítica do ciclo-hexanol	<b>39</b>
<b>Tabela 3.9:</b> Estudo da precisão intra-ensaios da análise de ciclo-hexanol	<b>40</b>
<b>Tabela 3.10:</b> Estudo da precisão inter-ensaios da análise de ciclo-hexanol	<b>41</b>

## Sumário

---

### 1. Introdução

<i>1.1 Hidrogenação Eletrocatalítica</i>	<b>1</b>
Mecanismo de hidrogenação	<b>3</b>
Variações de substratos	<b>5</b>
Materiais de eletrodo	<b>7</b>
<i>1.2 Eletrodos Modificados</i>	<b>8</b>
Polipirróis	<b>10</b>
<i>1.3. Incorporação de partículas metálicas em polipirrol</i>	<b>12</b>
<i>1.4 Análise cromatográfica de compostos voláteis extraídos por microextração em fase sólida</i>	
Análises cromatográficas de resultados de reação	<b>14</b>
Microextração em fase sólida	<b>16</b>
Fibras para SPME	<b>21</b>
SPME para monitoramento de reações	<b>22</b>

### 2. Parte Experimental

<i>2.1 Eletroquímica</i>	
Solventes e reagentes	<b>24</b>
Aparelhagem	<b>25</b>
Métodos	<b>26</b>
<i>2.2 Cromatografia</i>	
Solventes e reagentes	<b>28</b>
Aparelhagem	<b>28</b>
Métodos	<b>29</b>

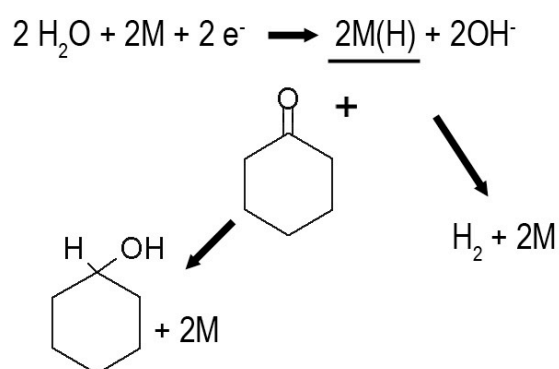
<b>3. Resultados e Discussão</b>	
<i>3.1 Análise e caracterização do meio reacional</i>	<b>31</b>
3.1.a Otimização do método	<b>32</b>
3.1.b. Estudo das figuras de mérito para análise por SPME-CG	<b>38</b>
Curva analítica	<b>38</b>
Precisão	<b>40</b>
Limite de detecção	<b>42</b>
<i>3.2 Experimentos envolvendo o eletrodo modificado</i>	
3.2.a. Monômero N-(4-carboxi-benzil)-pirrol	<b>43</b>
3.2.b. Filme polipirrólico	<b>44</b>
3.2.c. Incorporação de níquel ao polipirrol	<b>49</b>
3.2.d. Hidrogenação eletrocatalítica	<b>51</b>
3.2.e. Microanálises do filme	<b>53</b>
Microanálise por Raios-X	<b>54</b>
Microscopia eletrônica de varredura	<b>55</b>
<b>4. Conclusão</b>	<b>58</b>
<b>5. Referências</b>	<b>59</b>

## 1. Introdução:

### 1.1. Hidrogenação Eletrocatalítica

A hidrogenação eletrocatalítica (HEC) de compostos orgânicos é um processo no qual o hidrogênio, produzido *in situ* por hidrólise, reage com o substrato orgânico insaturado, ambos adsorvidos na superfície do eletrodo.

A reação de hidrogenação do substrato compete com a reação de formação de hidrogênio gasoso, e essa competição define a eficiência da HEC [1].



**Figura 1.1:** Esquema da reação de hidrogenação eletrocatalítica da ciclo-hexanona na presença de metal M (Ni, Cu, Pt, Rh, etc.) e a competição com a reação de formação de H<sub>2</sub> [1].

Apesar das condições brandas geralmente aplicadas em eletrossíntese, como a temperatura ambiente e pressão atmosférica, a hidrogenação catalítica é um procedimento mais amplamente aplicado na síntese orgânica do que a HEC [2]. A falta de interesse em HEC pode ser atribuída em grande peso à atividade catalítica pobre dos eletrodos [3]. Esse é o grande

desafio da pesquisa de HEC: obter eletrodos com atividade catalítica favorável para utilização. Moutet, em seu estudo de 1987 [2], já relatava a obtenção de rendimentos de 95 a 100% na redução de compostos orgânicos com hidrogênio liberado pela eletrólise, em meio aquoso, com eletrodos de carbono modificados com filme polimérico redox contendo micropartículas de metais preciosos.

Ménard, Brossard e colaboradores investigaram a hidrogenação eletrocatalítica da ciclo-hexanona através de partículas de metal depositadas em material não condutivo. Um breve contato das partículas com o catodo de carbono poroso já foi suficiente para formar hidrogênio absorvido nas partículas metálicas por eletrólise da água, mas os rendimentos finais da reação foram baixos, tanto o rendimento químico quanto o elétrico [4].

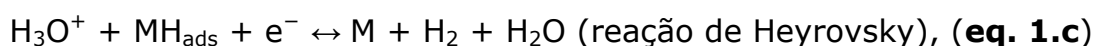
Um estudo comparativo da eficiência catalítica e eletrocatalítica de hidrogenação de cetonas foi realizado também por Ménard, Cirtiu e Brisach-Wittmeyer. O estudo apontou que, nos processos de hidrogenação, a catálise foi mais eficiente que a eletrocatalise [5].

Outras vantagens da HEC em relação à hidrogenação catalítica, além das condições brandas, são a geração de  $H^*$  *in situ* na superfície do eletrodo, que elimina problemas de estocagem e transporte de gás, o controle da produção de hidrogênio por ajuste do potencial ou da densidade de corrente, e a eliminação de problemas relacionados com envenenamento do catalisador, aplicando-se um potencial conveniente escolhido durante a eletrólise [6].



### Mecanismo de hidrogenação

Nas equações a seguir, M representa o sítio metálico onde é formado o hidrogênio atômico ( $MH_{ads}$ ),  $Y=Z$  descreve a molécula orgânica com uma insaturação,  $(Y=Z)_{ads}A$  representa a molécula orgânica insaturada quando adsorvida e  $YH-ZH$  representa a molécula orgânica saturada correspondente ao produto da hidrogenação. A molécula alvo é adsorvida nos sítios A, localizados na matriz catalítica.



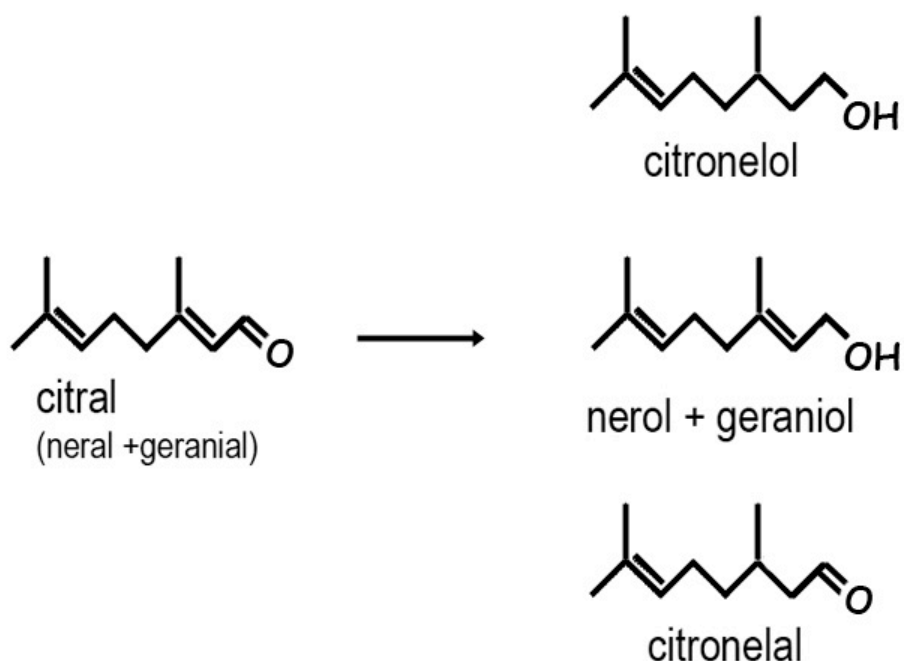
Os processos de hidrogenação catalítica e eletrocatalítica são similares. O processo de hidrogenação catalítica envolve uma fonte externa de gás (equação 1.a) enquanto a hidrólise nos processos de HEC leva a geração de hidrogênio atômico *in situ* (equação 1.b). Esta espécie reage com as moléculas orgânicas insaturadas adsorvidas na matriz catalítica (equação 1.f), o que corresponde à etapa de hidrogenação. A dessorção eletroquímica ou química do hidrogênio (equações 1.c e 1.d, respectivamente) compete com essa etapa, formando  $H_2$ . A última etapa nos processos de

hidrogenação catalítica ou eletrocatalítica é a regeneração dos sítios de adsorção por dessorção dos compostos hidrogenados. As equações 1.e a 1.g descrevem o mecanismo de hidrogenação em um compósito (eletro)catalítico composto por nanopartículas metálicas dispersas num material suporte. Uma vez que os processos descritos nas equações 1.a até 1.g são reações de superfície, a natureza da matriz catalítica e do metal são peças chave na cinética da reação. A reação de hidrogenação depende da extensão de adsorção do hidrogênio e substrato orgânico - adsorção rápida e forte -, e também da dessorção do substrato orgânico, aumentando a eficiência dos processos de HEC e hidrogenação catalítica. Conforme dito anteriormente, a HEC tem a eficiência também controlada pela competição com a evolução de  $H_2$ , além de alguma redução direta do substrato na superfície do eletrodo, em casos mais raros [7].

A hidrogenação eletrocatalítica tem sido investigada em duas formas: o estudo dos materiais de eletrodo, que devem, ao mesmo tempo, gerar hidrogênio molecular e funcionar como bom catalisador; e o estudo de diferentes classes de substratos a serem hidrogenados. Catodos compostos de metais nobres como platina, paládio e ródio foram mais utilizados no passado. Mais recentemente, materiais mais baratos com maiores áreas superficiais têm sido utilizados, como níquel de Raney, ou depósitos de níquel ou cobre dispersos em matrizes poliméricas. Vários substratos orgânicos têm sido hidrogenados em processos HEC, desde olefinas e cetonas refinadas a compostos menos reativos e aromáticos, como benzeno, fenol e fenantreno. A seletividade também tem sido investigada, como no caso do 1,3-ciclo-hexadieno, enonas conjugadas, citral, limoneno e etc [8].

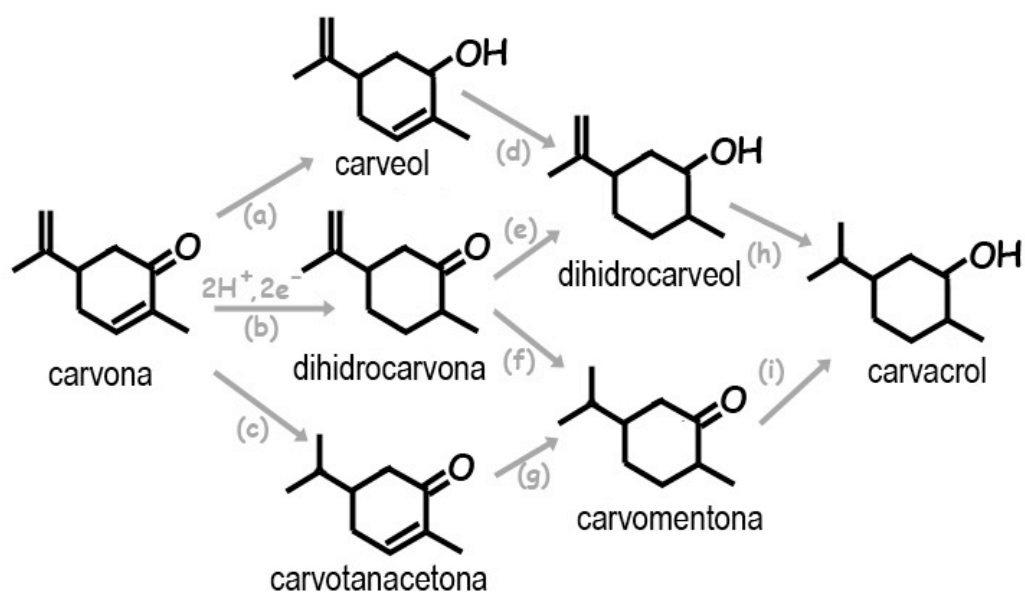
### Variações de substratos

Um mesmo substrato com várias conjugações pode sofrer hidrogenações variadas, dependendo das condições utilizadas na hidrogenação. Neral e geranial, por exemplo, foram objeto de estudo de Rubinskaya e colaboradores entre 1993 e 1996, conforme citado por Navarro [9].



**Figura 1.2:** Esquema de hidrogenação eletrocatalítica do citral [9]

Outros estudos indicam as possibilidades múltiplas de hidrogenação em substratos com mais de uma insaturação. A (R)-(-)-carvona, por exemplo, pode dar origem a vários produtos de hidrogenação, conforme sugerem Zouaoui e colaboradores, que salientam ainda a preferência de hidrogenação da ligação dupla endocíclica conjugada, em detrimento da ligação vinílica [10].



**Figura 1.3:** Hidrogenação eletrocatalítica da carvona. Cada etapa consome dois prótons e dois elétrons, e a seqüência principal é b → e → h [10]

Alterações na estrutura química da superfície de um eletrodo têm por maior objetivo a fabricação de materiais de eletrodo específicos, de forma que o eletrodo promova a reação eletroquímica desejada. A possibilidade de preparar eletrodos com propriedades químicas, eletroquímicas ou ópticas específicas abriu uma vasta gama de possibilidade de aplicações desses chamados eletrodos modificados [11].

Partículas de metais nobres incorporadas em polímeros têm especial interesse, à medida que essa dispersão aumenta a área específica desses materiais e, conseqüentemente, a eficiência catalítica [10].

## **Materiais de eletrodo**

Com a intenção de melhorar a reatividade e seletividade das reações de eletrodo, os eletroquímicos têm se lançado à pesquisa de modificação química da superfície dos eletrodos clássicos, imobilizando em sua superfície espécies que possuem propriedades específicas, químicas, eletroquímicas, catalíticas, fotoquímicas ou óticas, por exemplo. Os pioneiros desse domínio foram Lane e Hubbard, que mostraram a influência da modificação de eletrodos de platina por adsorção de derivados etilênicos na cinética das reações eletroquímicas. Após os primeiros trabalhos, as técnicas de preparação de eletrodos modificados (EM) se desenvolveram muito, e atualmente são essencialmente voltados à deposição de filmes poliméricos. Esse tipo de modificação permite obter uma grande concentração de sítios ativos, uma grande diversidade química de funções imobilizadas e uma grande estabilidade química e eletroquímica dos depósitos. A eletropolimerização é um método muito empregado, particularmente para obtenção de eletrodos modificados por filmes de polímeros condutores ou redox. Essa técnica permite o depósito de polímeros uniformemente distribuídos, muito estáveis quimicamente e fortemente aderidos na superfície de eletrodos metálicos, além de possibilitar o controle direto, por coulometria, da quantidade de monômero polimerizado sobre o eletrodo [12].

## 1.2. Eletrodos modificados

A modificação das superfícies de eletrodos por filmes contendo complexos de metais de transição combina química de coordenação, química de polímeros e eletroquímica, e tem por objetivo o desenvolvimento de novos materiais para eletrocatalise, eletroanálise e fotoeletroquímica. Como o eletrodo é o componente principal de sistemas eletroquímicos, a preparação de eletrodos com alta sensibilidade e atividade a partir de metais de transição catalisadores é importante para várias aplicações [13].

Catálises baseadas em metais nobres dependem muito de suas propriedades de superfície e dispersão. Quanto mais dispersas as partículas, e quanto maior a sua área superficial, mais eficiente deve ser o processo catalítico. Polímeros condutores podem ser úteis para imobilização de metais nobres catalisadores, devido às estruturas porosas e grandes áreas superficiais que costumam apresentar. Além disso, a condutividade elétrica relativamente alta de alguns polímeros permite guiar os elétrons pelas cadeias poliméricas, levando-os do eletrodo aos sítios de partículas metálicas dispersas, onde acontecem as reações eletrocatalíticas. Dessa forma, uma eletrocatalise eficiente pode ser obtida nesses materiais compósitos, e muita atenção vem sendo dada a esse uso dos polímeros condutores como matrizes de suporte para imobilização de metais nobres com atividade catalítica [14].

A principal propriedade dos polímeros condutores é a habilidade de dopagem ou fixação de várias espécies moleculares ou iônicas. Por causa dela, o reconhecimento químico de elementos pode ser induzido nesses polímeros numa etapa de preparação. A etapa de polimerização acontece por eletropolimerização direta dos monômeros na superfície do eletrodo, em uma solução que pode ou não conter o dopante desejado, ou por secagem de solução contendo o polímero condutor, quimicamente sintetizado na presença do dopante. Vários trabalhos já foram publicados mencionando

sensores eletroquímicos de polipirrol sensíveis tanto a ânions como a cátions, numa demonstração de sua vasta aplicabilidade [15].

A eletrodeposição de micropartículas de platina e paládio em polipirróis tem especial interesse devido à sua potencial aplicação na oxidação ou redução eletrocatalítica de pequenas moléculas. Esses materiais podem ser incorporados de diversas maneiras, como eletrorredução de sais aniônicos como  $\text{PtCl}_6^{2-}$  ou  $\text{PdCl}_4^{2-}$ . A incorporação desses sais aniônicos em filmes polipirrólicos catiônicos oxidados por troca iônica permite uma distribuição homogênea do metal por todo o filme. Esse procedimento pode ser melhorado ligando grupos iônicos à estrutura do polipirrol, o que favorece a capacidade de troca-iônica.

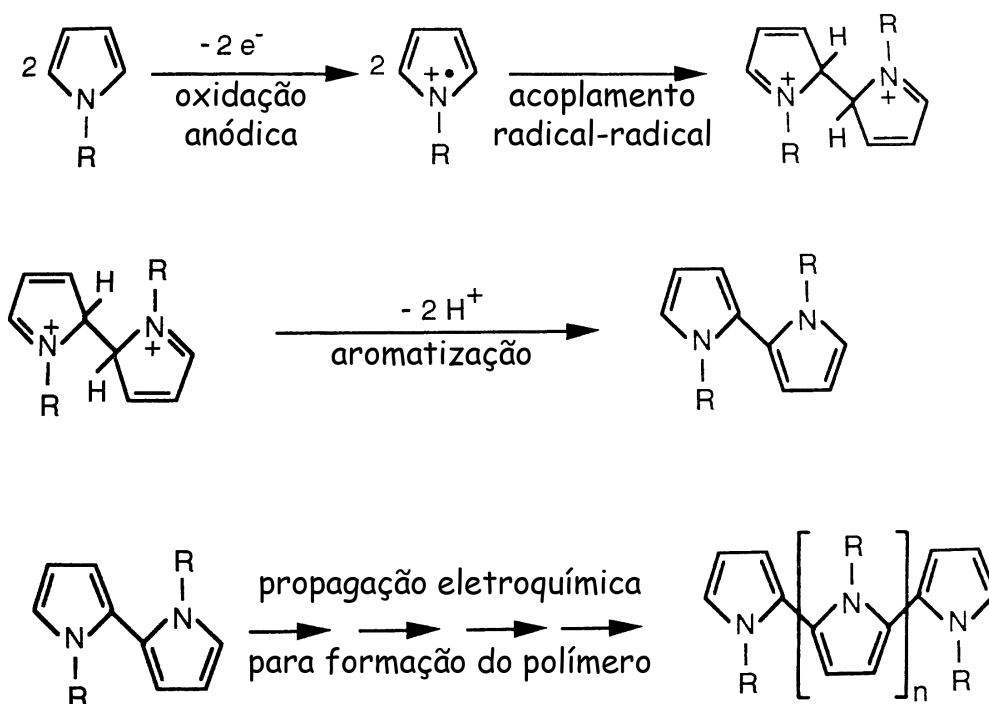
Em contraste, a eletrodeposição de outros metais de transição em polímeros condutores é menos comum. A incorporação de sais de cobre, níquel e cobalto por eletrodeposição em filmes de polipirrol, polianilina e poli(3-metil-tiofeno) levou a partículas concentradas principalmente na parte mais externa da superfície do polímero. Outro método para a redução de cobre e níquel, por exemplo, é a troca iônica de sais oxalato, seguida de eletrorredução, cujo resultado ainda leva a uma camada fina na superfície do eletrodo ao invés de dispersão.

Finalmente, a complexação de cátions metálicos a filmes polipirrólicos funcionalizados e sua posterior redução a metal zero valente tem interesse crescente. Enquanto, nos métodos anteriores, o metal era retido por interação eletrostática simples, possibilitando a difusão durante o processo de redução, a eletrorredução de metal covalentemente ligado ao filme dificulta a difusão e formação de partículas agregadas, favorecendo a dispersão do material catalítico pelo filme [16].

## Polipirróis

Dentre as várias funções químicas que podem sofrer polimerização eletroquímica, o grupo dos polipirróis parece excepcionalmente conveniente para a modificação de superfícies de eletrodo por filme polimérico contendo centros ativos, especialmente complexos de metais de transição.

A formação dos filmes de polipirrol, condutores e altamente estáveis, num eletrodo de platina por oxidação anódica do polipirrol em acetonitrila foi descrita pela primeira vez em 1979. A eletropolimerização do polipirrol acontece em potencial moderadamente positivo, entre 1 e 1,3 V (contra eletrodo de calomelano saturado). Um mecanismo para a eletropolimerização pode ser descrito pelo esquema da figura 1.4.



**Figura 1.4:** Esquema do mecanismo da eletropolimerização do pirrol [12]



A etapa inicial envolve a oxidação ao cátion radical pirrol, que se liga a outro cátion radical ou com pirrol, seguido de transferência de carga. Dois prótons são eliminados, formando um dímero neutro. Este é imediatamente oxidado no potencial aplicado, uma vez que é mais oxidável que o monômero, gerando um novo cátion radical. A reação contínua aumenta a cadeia do oligômero, e isso leva a um crescimento do polipirrol na superfície do eletrodo. O polímero resultante contém principalmente unidades estruturais ligadas pelas posições 2 e 5.

Existem basicamente dois modos principais de funcionalização dos filmes polipirrólicos. O primeiro envolve a polimerização de moléculas de monômero funcionalizado, como é o caso do trabalho descrito nessa dissertação. Nele, o anel de pirrol sofre substituição no átomo de nitrogênio, ou nas posições 3 ou 4. A segunda técnica aproveita as propriedades de troca iônica da forma oxidada do polímero. Complexos aniônicos, por exemplo, podem ser encapsulados no polipirrol durante sua preparação [17].

### **1.3. Incorporação de partículas metálicas em polipirrol**

A grande área superficial de vários polímeros condutores favorece seu uso como material de suporte para o desenvolvimento de novos materiais eletrocatalíticos. Alguns polímeros de maior condutividade possibilitam a condução dos elétrons por meio dos sulcos da cadeia polimérica, ligando o eletrodo às partículas metálicas dispersas, onde de fato ocorrem as reações eletrocatalíticas.

Muita atenção tem sido dada ao uso de polímeros condutores como matrizes de suporte para a imobilização de partículas de metais nobres. Um interesse ainda maior tem sido expresso para o estudo dos polímeros condutores baseados no anel de pirrol ( $C_4H_5N$ ). O filme de polipirrol é usado para separar as partículas do catalisador e diminuir sua taxa de aglomeração. O aprimoramento da superfície catalítica pela interação do metal com o suporte e o aumento da área superficial tornam atrativos os sistemas de polirróis com partículas metálicas incorporadas para aplicação em eletrocatálise [18].

Vários procedimentos têm sido propostos para obter o catalisador eletroquímico disperso bi ou tridimensionalmente na matriz polimérica. Os experimentos apontam que o fator crucial que governa a atividade catalítica do compósito é a forma como as partículas se distribuem ao longo do filme polimérico.

Dois métodos são comumente aplicados para a construção de eletrodos que contêm metais dispersos em filmes poliméricos. O primeiro, a eletrodeposição do filme em uma solução que já contenha um complexo metálico aniônico seguido de redução eletroquímica. No segundo, filmes polipirrólicos previamente sintetizados são modificados pela eletrodeposição galvanostática dos metais nobres a partir de uma solução dos complexos metálicos [19].

Técnicas que podem ser aplicadas para verificar a incorporação das partículas são a microanálise e a microscopia eletrônica de varredura. A primeira, através de raios-X, pode determinar a presença ou ausência do metal no material, enquanto a segunda fornece a topografia do material, possibilitando a análise da dispersão das partículas pela superfície.

A utilização de níquel como catalisador no presente trabalho tem por objetivo a proposição de materiais mais baratos e com alta eficiência nas reações de hidrogenação. Considerando a viabilidade financeira, a utilização de níquel é mais desejável que a de platina, ródio ou paládio, metais mais nobres comumente aplicados nesses tipos de reação.

## **1.4. Análise cromatográfica de compostos voláteis extraídos por microextração em fase sólida**

### **Análises cromatográficas de resultados de reação**

A maioria dos trabalhos de hidrogenação catalítica ou eletrocatalítica de compostos orgânicos tem como método para análise dos produtos reacionais a análise cromatográfica, ocasionalmente acoplada a métodos espectroscópicos. Em geral, o produto reacional é submetido a uma extração líquido-líquido.

No trabalho de Ménard e colaboradores [20] em hidrogenação catalítica e eletrocatalítica da benzofenona, por exemplo, as análises foram realizadas por cromatografia a gás (GC), com um detector de espectrometria de massas. Alíquotas de 0,5 mL foram removidas periodicamente dos meios reacionais, e tratadas com água, cloreto de sódio e clorofórmio. As soluções foram agitadas, e depois de atingirem novamente o estado de repouso, tiveram suas fases aquosas removidas, e cada fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro. Um padrão de trans-4-fenil-3-buten-2-ona foi adicionado a cada amostra e procedeu-se a análise por GC usando uma coluna HP-5HS de 30 m × 0.250 mm × 0.25 µm.

Para identificar os produtos de suas reações de hidrogenação de benzaldeído, acetofenona, ciclo-hexanona, isoforona, 2-ciclo-hexen-1-ona e n-valeraldeído, Romero e colaboradores neutralizaram a solução reacional final com bicarbonato de sódio e extraíram com diclorometano, analisando por cromatografia a gás, com detector de ionização por chama e ressonância magnética nuclear de prótons (<sup>1</sup>H RMN) [21].

Em um estudo envolvendo hidrogenação de ciclo-hexanona, realizado por Ménard e colaboradores, fazia-se uma adição de solvente orgânico ao sistema reacional a ser analisado, e em seguida a solução era imersa em uma mistura de acetona e  $\text{CO}_2$ , que congelava a fase aquosa. A fase orgânica era removida para uma pipeta Pasteur seca, contendo lã de vidro e sulfato de sódio anidro. Adicionava-se, então, um padrão externo à amostra e a análise era realizada por cromatografia a gás com detector de ionização por chama, usando uma coluna DB-5 [22].

Também na hidrogenação de fenol [23] e citral [24] foram aplicadas extrações com solventes orgânicos e posterior análise cromatográfica com detector de ionização por chama e coluna DB-Wax 30 m x 0,5  $\mu\text{m}$ , e coluna 3 m x 3  $\mu\text{m}$  preenchida com 5% XE-60 em Chromaton N-AW-DMCS, respectivamente.

Em todos os trabalhos citados, a quantidade de operações manuais é numerosa e pode, além de aumentar o tempo de análise, acarretar perdas durante as transferências e separações de fases.

### **Microextração em fase sólida.**

Em qualquer método de preparação de amostra, é necessário um grau de seletividade. Os instrumentos analíticos não devem receber integralmente todos os compostos de uma amostra. A elaboração de um método deve eliminar os compostos incompatíveis com o instrumento, inclusive componentes da matriz. Também é ideal que se retire o máximo de componentes indesejáveis, para obtenção de dados com interpretação tão simples e clara quanto possível. Desta forma, com extração seletiva, a preparação da amostra se torna mais simples, com resultados mais rápidos e precisos [25].

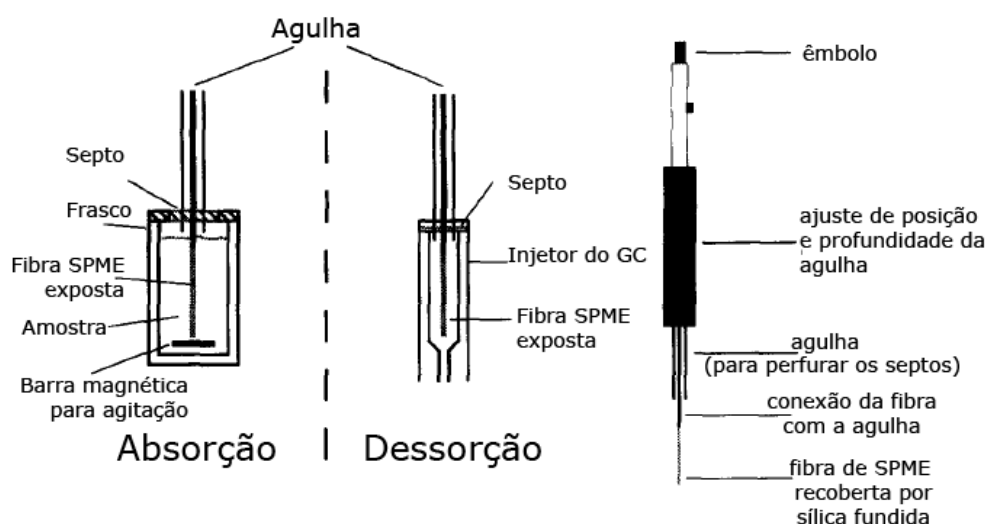
Geralmente, as amostras para análise por cromatografia a gás devem ser concentradas e pré-purificadas em solventes orgânicos. Isso se dá principalmente por extração líquido-líquido (*liquid-liquid extraction* – LLE) e extração em fase sólida (*solid phase extraction* – SPE). Praticamente todos os problemas analíticos podem ser resolvidos por LLE e SPE e esses são, portanto, métodos universais do ponto de vista científico.

No entanto, a grande desvantagem destas formas de extração é o gasto considerável de tempo e operações manuais, que podem envolver múltiplas etapas. Em resumo, a preparação da amostra é o ponto de estrangulamento de todo o método analítico [26].

A microextração em fase sólida (*solid phase microextraction* – SPME) é geralmente confundida como uma variação da extração em fase sólida. Existem diferenças significativas entre os métodos. A extração em fase sólida é constituída essencialmente de três etapas. Inicialmente, a amostra é completamente adsorvida, e os analitos presentes na amostra são extraídos exaustivamente para o suporte sólido. Na segunda etapa, os analitos indesejáveis são dessorvidos através de lavagem com uma solução capaz de removê-los sem retirar do suporte os analitos de interesse. Finalmente, na última etapa, uma solução capaz de promover a dessorção

dos analitos é utilizada, e o eluente resultante é concentrado por evaporação até o volume desejado.

A SPME, por sua vez, se beneficia do equilíbrio de extração e adsorção ou absorção seletiva dos analitos da matriz com a fibra. Inicialmente, a fibra é exposta à amostra e os analitos com grande afinidade pelo sorbente são extraídos seletivamente. Numa segunda etapa, tudo o que foi extraído pela fibra é dessorvido termicamente diretamente no injetor do sistema cromatográfico. Não há, geralmente, necessidade de etapa intermediária de purificação. Finalmente, os dispositivos de SPME têm uma estrutura de adsorção que pode ser exposta, enquanto os de extração sólida costumam estar confinados em espaços em forma de tubo. Dessa forma, a própria superfície da fase extratora é acessível para análise, e não só as espécies quimicamente extraídas. Essa possibilidade permite, por exemplo, análise espectroscópica de componentes adsorvidos na superfície, permitindo análise de aerossóis e materiais particulados, o que tem especial interesse no estudo de sistemas naturais [25].



**Figura 1.5:** Ilustração do equipamento e processo SPME [27]

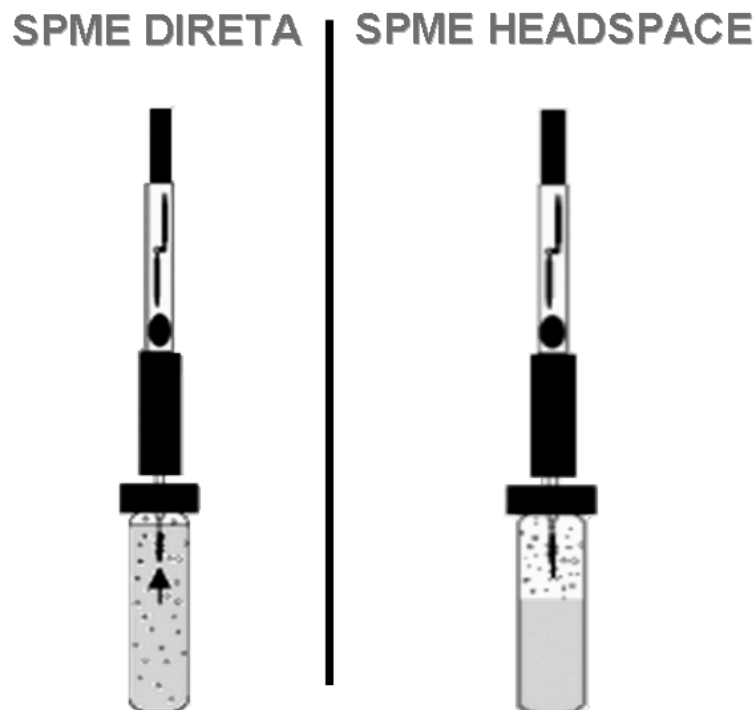
Aplica-se SPME em amostras aquosas para extração de fases orgânicas de duas maneiras principais (**fig 1.6**). A primeira é a extração direta na matriz aquosa, onde a fibra SPME é imersa dentro da amostra. Esse método é aplicado a compostos semi-voláteis, como pesticidas polares e triazinas. A segunda é a exposição ao topo do frasco (*headspace*), que tem maior aplicação na extração de compostos mais voláteis (compostos orgânicos voláteis – *volatile organic compounds, VOC*). Os coeficientes de partição dos analitos entre a amostra aquosa e o filme polimérico na fibra constituem o princípio do funcionamento da técnica. Há uma relação linear entre a concentração dos analitos na amostra e a quantidade absorvida na fibra, desde que o volume de amostra seja suficientemente grande em relação à superfície da fibra, segundo o modelo matemático de Louch,

$$n = K_{fs}V_fC_0 \quad (\text{eq. 1.h})$$

onde  $n$  é o quantidade de matéria em mol do analito absorvido na fase estacionária,  $K_{fs}$  é o coeficiente de partição do analito entre a fase aquosa e a fase estacionária,  $V_f$  é o volume da fase estacionária e  $C_0$  é a concentração inicial de analito na fase aquosa. Essa equação é válida quando o volume da amostra é maior que o produto entre o coeficiente de partição e o volume da fase estacionária.

Os coeficientes de difusão na água são muitas ordens de magnitude menores que aqueles da extração na fase gasosa, o que torna a cinética de transporte de massa mais lenta nesse meio que em fase gasosa. Desta forma, o equilíbrio entre os analitos e a fase gasosa leva alguns poucos minutos, enquanto o tempo chega a ser maior que uma hora para a fase aquosa. No entanto, não é necessário que se atinja o equilíbrio completo se o tempo de exposição da fibra é mantido constante no método de análise utilizado. Além disso, 70-80% do máximo de amostra extraída no sistema em equilíbrio será extraído nos primeiros 20% do tempo total de equilíbrio. Também a agitação do sistema pode ter um efeito na cinética do sistema e conseqüentemente no total de amostra extraída após determinado tempo de exposição [27].

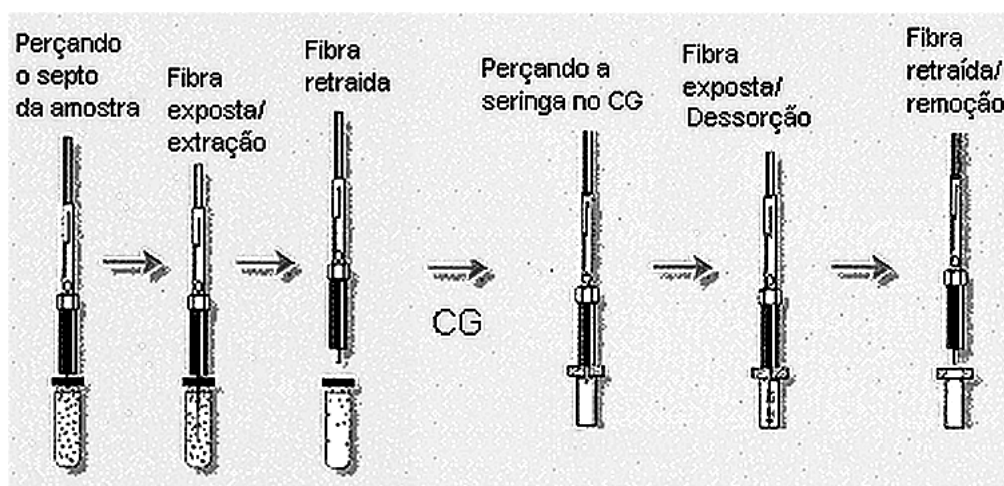




**Figura 1.6:** Posição da fibra em extração direta e por *headspace*.

A técnica de SPME segue, em geral, os seguintes 6 passos:

- 1: Introdução da agulha da seringa do dispositivo de SPME no frasco de amostra no topo do frasco (em modo *headspace*) ou dentro da amostra (extração direta).
- 2: Movimento da fibra para a posição externa à agulha e introduzindo na amostra.
- 3: Recolhimento da fibra de volta à agulha da seringa.
- 4: Penetração da agulha no septo do GC.
- 5: Exposição da fibra em posição externa à seringa (dessorção)
- 6: Retração da fibra de volta à agulha e remoção da seringa.



**Figura 1.7:** O princípio de extração (1, 2, 3) e dessorção (4, 5, 6) de SPME.

Em resumo, o uso da técnica SPME pode adicionar importantes vantagens à eficiência das análises de compostos orgânicos voláteis em variadas amostras: o método produz extrações rápidas e permite introdução direta no sistema analítico; não perturba o equilíbrio do sistema (especialmente no modo *headspace*) e fornece melhor desempenho analítico em menor tempo; além de ser facilmente automatizada e não utilizar solventes. A extração e amostragem passam a ser uma só etapa, promovendo a concentração das substâncias de interesse na fibra pela difusão do analito entre a amostra e a fibra [28].

## **Fibras para SPME**

O princípio da técnica SPME foi descrito pela primeira vez por Pawliszyn e colaboradores em 1990, quando eles elaboraram a primeira fibra de sílica-fundida quimicamente modificada para aplicação em extração de compostos orgânicos. O primeiro dispositivo de SPME foi comercializado em 1993 pela Supelco (Bellefonte, Estados Unidos). Um dispositivo SPME contém a fibra protegida por uma agulha, possibilitando a exposição da fibra somente nos momentos adequados de extração e dessorção com o simples mover de um êmbolo.

As primeiras pesquisas de Arthur e Pawliszyn, de 1990, utilizavam uma cobertura de poliimida sobre a fibra de sílica fundida. Outros trabalhos se seguiram, utilizando poli-dimetil-siloxana (PDMS). Para análise de fenóis em água, fibras cobertas por poli-acrilato (mais polares) foram utilizadas. As possibilidades são inúmeras, e a Supelco fornece fibras recobertas não só com materiais diferentes, mas também diferentes espessuras. PDMS, por exemplo, pode ser usada para extração de compostos com temperatura de ebulição mais alta, com 7  $\mu\text{m}$ , ou compostos orgânicos voláteis, se utilizada a fibra com 100  $\mu\text{m}$  de espessura. A fibra de 85  $\mu\text{m}$  de poli-acrilato é mais hidrofílica, e pode ser usada com compostos mais polares em meio aquoso. Álcoois podem ser extraídos utilizando uma fibra especial de 65  $\mu\text{m}$  de carbowax-divinil-benzeno, e voláteis polares podem ser pré-concentrados com fibra PDMS/DVB (divinil-benzeno) também de 65  $\mu\text{m}$  [29].

Outras fibras são disponibilizadas comercialmente pela Supelco, como as de ligas metálicas, a CAR/PDMS (carboxeno/poli-dimetil-siloxana), PDMS/DVB (poli-dimetil-siloxana/divinil-benzeno), DVB/CAR/PDMS, fibras Carbopack-Z, PDMS, PA (poli-acrilato), PEG (poli-etilenoglicol), CW/DVB (carbowax/divinil-benzeno) e CW/TPR (carbowax, resina modelada) [30].

## **SPME para monitoramento de reações**

Em 2003, um método foi proposto para monitoramento dos produtos de uma reação de hidrogenação fotocatalítica, utilizando cromatografia a gás (CG) acoplada a espectrometria de massas (EM). Para monitorar os produtos hidrogenados por CG-EM, seria necessário transesterificar pequenas amostras durante o tempo do curso da reação. Para evitar esse processo, a extração por SPME seguida de análise por CG-EM foi otimizada e utilizada.

Amostras de 100 µl da solução após a hidrogenação foram colocadas em frascos de 20 mL com tampa de rosca contendo septo de PTFE. Devido à complexidade da amostra e concentração relativamente alta dos compostos, a aplicação de SPME foi realizada na forma *headspace* com uma fibra de polidimetilsiloxana (PDMS) 100 µm, fornecida pela Supelco. As análises cromatográficas foram realizadas num cromatógrafo a gás com detector de espectro de massa da Shimadzu, modelo GC-MS-QP5050A, com o impacto eletrônico de ionização a 70 eV. Uma coluna HP-5 (polymethylsiloxana com 5 % de grupos fenil) de 60 m x 0,25 mm I.D., 0,25 µm espessura do filme foi utilizada. A programação de temperatura começou a 50 °C, com aquecimento a uma taxa de 1.3 °C/min, até 100 °C, seguido de aquecimento até 170 °C com taxa 10 °C/ min, permanecendo nessa temperatura por 2 min. O injetor *split / splitless*, no modo *splitless*, foi mantido a 270 °C e a interface a 300 °C. Um *liner* especial para SPME foi usado.

O trabalho mostrou que SPME–CG–EM é um método simples e sensível para a avaliação dos compostos voláteis formados na reação do limoneno durante a hidrogenação do óleo, e provou ser um bom método para analisar os produtos intermediários da reação estudada [28].

Outro trabalho aplicando SPME-CG para análise de produtos de reação é o de Albanis e colaboradores [31]. A degradação fotocatalítica de inseticidas organofosforados foi estudada com suspensões de dióxido de titânio em meio aquoso, sob simulação de irradiação solar. A cinética das reações foi estudada, e monitorada por SPME-CG acoplada a um detector termo iônico.

A técnica SPME foi também utilizada para identificar, quantificar e monitorar a evolução dos produtos intermediários da degradação de octanol por sistemas avançados de oxidação, como processos fotocatalíticos e processos de ultra-som. A utilização da forma *headspace* permitiu extração direta dos compostos orgânicos num processo heterogêneo de fotocatalise. A presença de sólidos no sistema não altera a porcentagem de extração dos alcanos, alquenos e aldeídos, mas ácidos carboxílicos e álcoois não são completamente extraídos se o tempo de extração utilizado é muito curto. Guillard e colaboradores utilizaram, nesse trabalho, 25 min de extração em fibra Carboxeno/PDMS (poli-dimetil-siloxana) [32].

Inovador, o trabalho de Pichat e colaboradores utiliza SPME para analisar um vidro auto-limpante, utilizando ácido palmítico como composto representativo de manchas. As análises foram realizadas por vários métodos cromatográficos, com várias formas de extração líquido-líquido. Na análise dos gases a técnica SPME com fibra de poliacrilato e PDMS-DVB da Supelco foi utilizada juntamente com cromatografia a gás com detector de espectrometria de massas [33].

## **2. Parte Experimental**

Neste capítulo estão descritos a instrumentação, a aparelhagem, os solventes, os reagentes e os métodos utilizados no trabalho.

### **2.1. Eletroquímica**

#### **Solventes e Reagentes**

Como solventes foram utilizados água desionizada (milliQ) ou acetonitrila. Essa última tinha grau de pureza espectroscópico e foi acondicionada sob atmosfera de nitrogênio após tratamento com peneira molecular. Os eletrólitos utilizados foram cloreto de sódio P.A. para meio aquoso, e perclorato de tetrabutilamônio P.A. recristalizado para meio orgânico.

Os outros reagentes utilizados (sulfato de sódio, sulfato de níquel, etilenodiamina e ácido bórico) foram utilizados como encontrados no laboratório, em grau de pureza P.A.

O monômero N-(-4-carboxibenzil)-pirrol foi gentilmente cedido pelo Dr. Jean-Claude Moutet, do Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Redox, em Grenoble, na França.

O complexo sulfato de tris-etilenodiaminoníquel(II) diidratado foi sintetizado no próprio laboratório, em síntese adaptada [34]. A partir de 2,06 g de sulfato de níquel hexaidratado (10 mmol) dissolvidos em 15,0 mL de água desionizada e 2,0 mL de etilenodiamina (33 mmol) obteve-se uma solução violeta, que foi filtrada a vácuo para remoção de materiais insolúveis. O filtrado foi aquecido e reduzido a 6 mL, quando se percebe a formação de cristais. Estes foram lavados sob sucção com duas porções de etanol e secos em dessecador por no mínimo 48 horas antes de serem utilizados.

## **Aparelhagem**

As medidas de voltametria e coulometria foram realizadas em um potenciostato PGSTAT-20 da AutoLab, acoplado a um microcomputador através da interface ISA-IF020, com o software fornecido pelo fabricante do potenciostato.

Para execução dos experimentos e registro de dados, o sistema convencional de três eletrodos foi usado (eletrodo de trabalho W, de referência R e auxiliar A).

Para a voltametria cíclica, o conjunto de eletrodos era carbono vítreo de 3 mm de diâmetro (polido com pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$  da Mecaprex Pressi PM) como eletrodo de trabalho, um fio de prata como referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar.

Para a obtenção do eletrodo para estudo das hidrogenações, o conjunto era formado por um fio de prata como eletrodo de referência, uma grelha ou fio de platina como eletrodo auxiliar e um feltro de carbono (Le Carbone Lorraine – RVC 2000,  $65 \text{ mg.cm}^{-3}$ ), de dimensão 30 mm x 100 mm x 100 mm, conectado ao sistema por meio de um bastão de grafite como eletrodo de trabalho.

Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio.

## Métodos

A eletropolimerização do monômero foi realizada de duas maneiras. A primeira, por coulometria em potencial controlado, aplicando-se o potencial (1,2 V em geral) em solução contendo o monômero em concentração 5 mmol.L<sup>-1</sup> e perclorato de tetrabutylamônio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila durante tempo suficiente para que fossem utilizados 20 mC (no caso de eletrodo de trabalho de carbono vítreo), 2 C, ou 10 C (no caso do feltro de carbono), cargas uniformes se considerada a razão da carga aplicada sobre a área do eletrodo. A formação do polipirrol por varreduras sucessivas de potencial foi realizada em solução idêntica à anterior, com varreduras entre os potenciais 0 e 1,5 V. As varreduras eram controladas e paralisadas quando a variação não era significativa após 3 varreduras.

A formação do filme polimérico foi verificada por voltametria cíclica em perclorato de tetrabutylamônio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila, na faixa de 0,2 a 1,0 V.

A incorporação de níquel metálico foi realizada tanto por coulometria quanto por varreduras sucessivas de potencial precedidas por troca iônica. No primeiro caso, o eletrodo foi imerso diretamente em solução contendo o complexo metálico, e foi aplicado um potencial de -1,4 V até que 2 C de carga atravessassem o sistema. Esse método foi aplicado somente no eletrodo de trabalho de feltro de carbono.

As varreduras sucessivas para incorporação de níquel, utilizadas tanto no feltro de carbono quanto no eletrodo de carbono vítreo, incluíam uma imersão prévia do eletrodo já recoberto pelo polipirrol em uma solução contendo 10,0 mmol.L<sup>-1</sup> de tris-etilenodiaminoníquel(II), 0,10 mol.L<sup>-1</sup> de ácido bórico e 0,10 mol.L<sup>-1</sup> de sulfato de sódio em água, durante 15 ou 30 minutos. Em seguida, o eletrodo era transferido sem lavagem para o sistema eletroquímico, numa solução contendo 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de cloreto de potássio, preferencialmente sem agitação do sistema, e uma varredura era realizada entre potenciais 0 e -1,4 V. Esse procedimento (imersão, transferência, varredura) foi repetido até que não fosse observada variação



após 3 varreduras. Após cada varredura e antes de cada imersão o eletrodo era lavado com água desionizada.

Para hidrogenação, utilizou-se a técnica de coulometria. O potencial foi fixado após uma varredura na faixa de 0 a -1,4 V em 15 mL de solução contendo 2,32 mmol de ciclo-hexanona em água desionizada com 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de cloreto de potássio, e obtenção do pico de redução em - 1,35 V. Durante o processo, duas alíquotas de 500 µL foram retiradas, uma após a passagem de 445 C (2e<sup>-</sup>) e outra após 990 C (4e<sup>-</sup>). A cada remoção de alíquota, os eletrodos de referência e auxiliar eram limpos por deca-pagem mecânica e lavagem com água desionizada. Acima desta carga, o sistema se demonstrou instável e o experimento foi finalizado.

## 2.2. Cromatografia

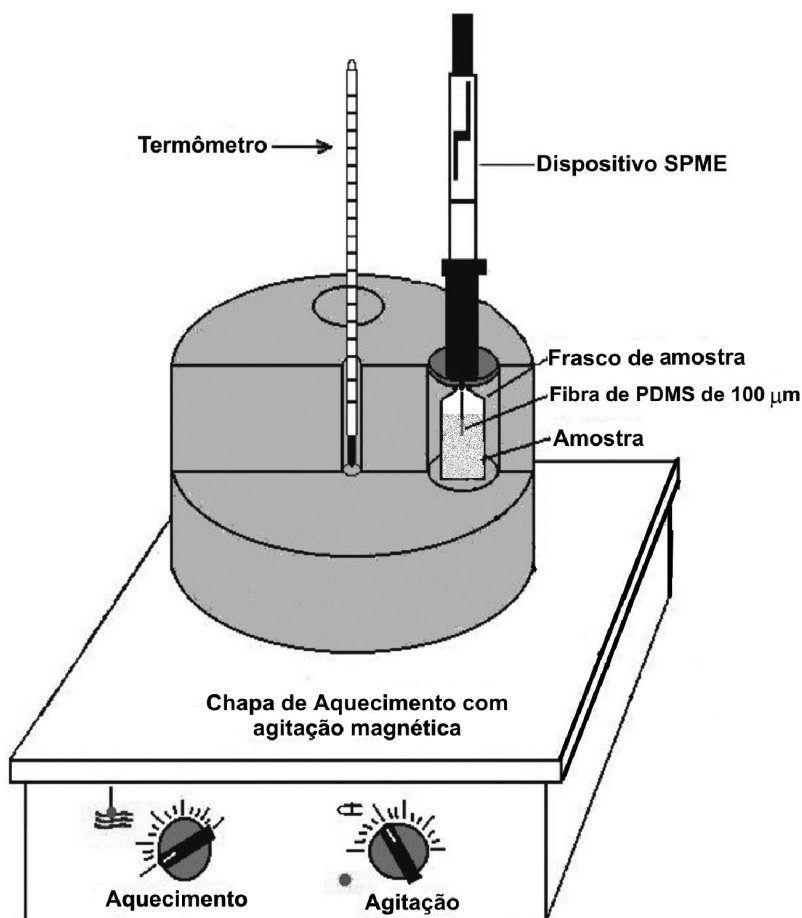
### Solventes e Reagentes

O ciclo-hexanol e a ciclo-hexanona utilizados eram P.A. da marca Merck, bem como o cloreto de sódio e o cloreto de potássio. A água utilizada desionizada (Milli-Q).

### Aparelhagem

As análises foram realizadas através de coluna capilar de polietilenoglicol HP PAS/5 (25 m x 0,32 mm x 0,52  $\mu\text{m}$ ), num cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17 equipado com um detector de ionização por chama (*flame ionization detector*, FID) e com o software Class-CR10 para processamento dos dados. Tratamentos de dados e cálculos estatísticos foram realizados pelos programas Excel (Microsoft®) ou Origin (OriginLab®). O fluxo da coluna foi de 1 mL.min<sup>-1</sup>. O gás de arraste utilizado foi hidrogênio ultra puro, e no detector os gases eram nitrogênio, ar sintético e hidrogênio com fluxos de 30:300:30 mL.min<sup>-1</sup> respectivamente.

A extração foi realizada em frascos de vidro de 22 mL lacrados com alumínio e septos de Teflon, utilizando um sistema de micro-extração em fase sólida manual (Supelco, USA) equipado de uma microfibra de PDMS [poli(dimetilsiloxana)] de 100  $\mu\text{m}$  de espessura. A temperatura durante a extração foi controlada com o auxílio de um artefato produzido na oficina mecânica do Departamento de Química da UFMG, constituído de um bloco metálico com cavidade para acomodar o tubo e entrada para termômetro, para controle da temperatura. A elevação de temperatura foi feita por uma chapa elétrica. (**Fig. 2.1**)



**Figura 2.1:** Esquema do artefato para controle da temperatura de extração com o sistema SPME

## Métodos

O planejamento fatorial completo do experimento com SPME contemplou os fatores tempo de extração (2, 16 ou 30 min), temperatura de extração (25, 45 ou 65 °C) e tempo de dessorção (30, 60 ou 90 s).

Para esse estudo, cada combinação de fatores foi analisada uma vez (total de 8 experimentos) e o ponto central foi repetido 5 vezes, para avaliação das respostas.

A partir dos resultados obtidos (descritos no capítulo de resultados e discussão), foi organizado o planejamento composto central, com apenas

dois fatores (temperatura de extração, 45, 55, 80, 105 ou 115 °C; tempo de dessorção 18, 30, 60, 90 ou 102 s).

Neste estudo, 8 experimentos foram realizados, com as combinações de fatores adequadas, descritas no capítulo de resultados e discussão, e 3 repetições foram realizadas no ponto central.

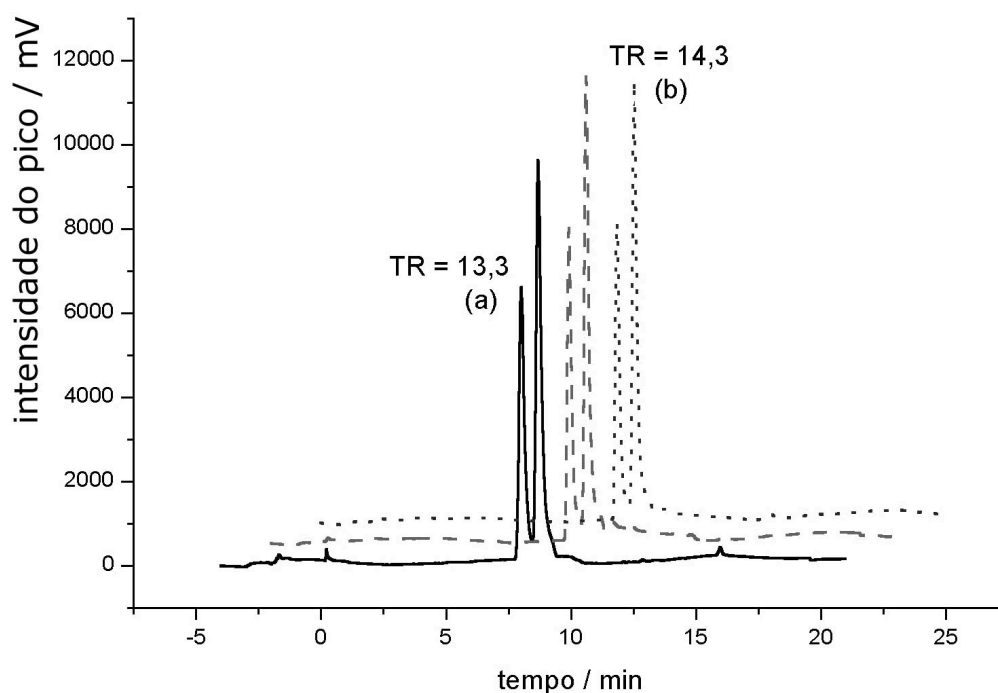
Para todas as análises, a programação do forno ficou definida em uma isoterma inicial a 52 °C por 16 min, seguida de aquecimento até 90 °C, a uma taxa de 1 °C.min<sup>-1</sup>, permanecendo nessa temperatura durante 1 minuto. Injetor e detector tinham temperatura 220 °C e 230 °C respectivamente. A solução utilizada para os planejamentos continha igual concentração (0,08 mmol.L<sup>-1</sup>) de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona em solução de cloreto de sódio 15 % m/v.

A extração foi otimizada, conforme descrito no capítulo 3, parte 3.1.a, Otimização do método. As condições finais - 5 minutos de extração direta a 45 °C, com tempo de dessorção de 1,7 minutos (102 s) - foram utilizadas para desenvolvimento e avaliação do método, bem como para a análise dos resultados da hidrogenação.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1 Análise e caracterização do meio reacional

Para caracterização do produto obtido na hidrogenação eletrocatalítica, bem como a sua quantificação, foram realizadas análises por cromatografia a gás. Os estudos cromatográficos se dividem em três partes: otimização do método, validação e aplicação. Para todas as análises, o fluxo da coluna foi de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O gás de arraste utilizado foi hidrogênio ultra puro, e os gases no detector eram nitrogênio, ar sintético e hidrogênio, com fluxos de respectivamente  $30:300:30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figura 3.1:** Cromatograma de ciclo-hexanol (a) e ciclo-hexanona (b), ambos  $0,08 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  em solução de NaCl 5 % m/v, com parâmetros de SPME relativos ao PC do planejamento composto central. TR é o tempo de retenção relativo a cada pico.

### 3.1.a Otimização do método

O objetivo deste estudo foi a otimização das condições de extração por SPME e análise por GC-FID dos compostos formados na hidrogenação eletrocatalítica, utilizando-se planejamento fatorial e planejamento composto central (CCD – *central composite design*).

Os procedimentos propostos em um planejamento fatorial  $2^3$  completo, com 5 repetições no ponto central do planejamento foram realizados em ordem aleatória. A resposta analisada foi a área dos picos obtidos.

Os fatores foram analisados em três níveis e os resultados, calculados nas planilhas de Teófilo [35], indicam que o tempo de extração não afeta significativamente a resposta, mas que a temperatura da amostra, o tempo de dessorção e algumas interações são relevantes no estudo.

**Tabela 3.1:** Fatores e níveis para o planejamento fatorial  $2^3$

<b>Fator</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Ponto central</b>	<b>Máximo</b>
X1, tempo de extração /min	2	16	30
X2, temperatura de extração /°C	25	45	65
X3, tempo de dessorção /s	30	60	90

**Tabela 3.2:** Respostas obtidas no planejamento fatorial  $2^3$ 

Planejamento				Respostas Estimadas	
Ensaio	X1	X2	X3	y	$\hat{y}$
<b>1</b>	-1	-1	-1	2201	2491
<b>2</b>	1	-1	-1	2824	3114
<b>3</b>	-1	1	-1	4483	4773
<b>4</b>	1	1	-1	3268	3558
<b>5</b>	-1	-1	1	3468	3758
<b>6</b>	1	-1	1	4834	5124
<b>7</b>	-1	1	1	3901	4191
<b>8</b>	1	1	1	3203	3493
<b>9</b>	0	0	0	4091	3812
<b>10</b>	0	0	0	4165	3812
<b>11</b>	0	0	0	4430	3812
<b>12</b>	0	0	0	4509	3812
<b>13</b>	0	0	0	4190	3812

**Tabela 3.3:** Resultados obtidos no planejamento fatorial  $2^3$ 

	<b>Efeitos</b>	<b>Erro</b>	<b>t ( 4 )</b>	<b>p</b>
	<b>Média<sup>(a)</sup></b>	3812,85 ± 50	75,69	$1,82 \times 10^{-7}$
	<b>1</b>	19 ± 128	0,15	0,889
	<b>2<sup>(a)</sup></b>	382 ± 128	2,97	0,041
	<b>3<sup>(a)</sup></b>	657,5 ± 128	5,12	0,0069
	<b>12<sup>(a)</sup></b>	-975,5 ± 128	7,60	0,0016
	<b>13</b>	315 ± 128	2,45	0,0702
	<b>23<sup>(a)</sup></b>	-981 ± 128	7,63	0,0016
	<b>123</b>	-56,5 ± 128	0,43	0,6827

(a) Efeitos significativos em nível de significância ( $\alpha$ ): 0,05

Em seguida, elaborou-se um CCD para os fatores significativos, com cinco níveis cada um. O tempo de extração foi fixado em 5 minutos. Nesta segunda análise de planejamento fatorial, o único efeito significativo foi o efeito negativo da interação entre os dois fatores. Isso significa utilizar altas temperaturas e mínimo tempo de dessecção, ou vice-versa, tendência que se confirmou no estudo do CCD, cuja resposta foi um modelo quadrático ajustado. A superfície de resposta reforça as conclusões anteriores, sem fornecer um valor ótimo absoluto.



**Tabela 3.4:** Fatores e níveis para o planejamento composto central

Fator	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
<b>X1, temperatura de extração /°C</b>	45	55	80	105	115
<b>X2, tempo de dessorção /s</b>	18	30	60	90	102

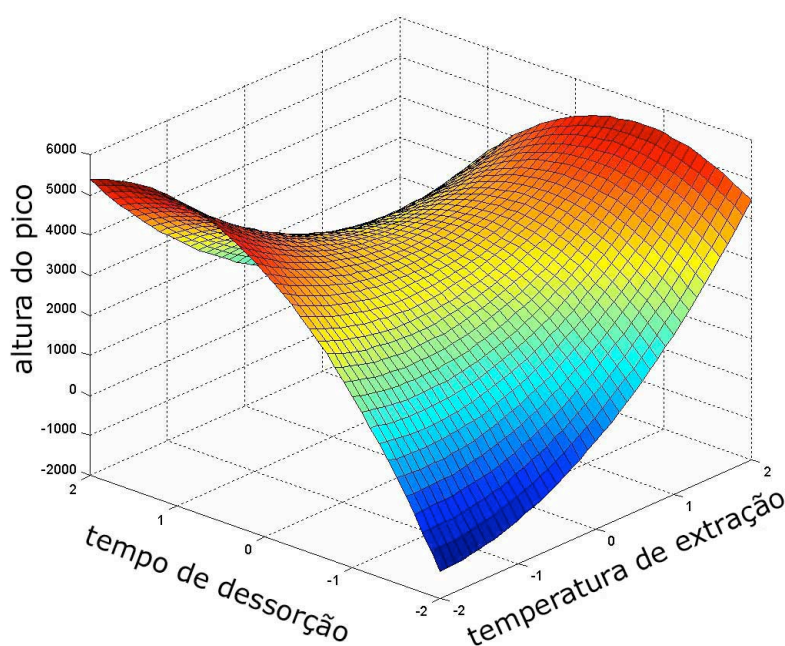
**Tabela 3.5:** Respostas obtidas no planejamento composto central

Experimento	X1	X2	Resposta
1	-1	-1	2781
2	1	-1	3818
3	-1	1	4097
4	1	1	2451
5	-1,41	0	3437
6	1,41	0	4509
7	0	-1,41	1014
8	0	1,41	3013
pc1	0	0	3185
pc2	0	0	3657
pc3	0	0	3465

**Tabela 3.6:** Resultados obtidos no planejamento composto central

Efeitos			Erro	t ( 2 )	p
Média(a)	3350	±	89	37	0,000716184
1	-304,5	±	237	1,28	0,328131941
2	-25,5	±	237	0,107	0,924253574
12(a)	-1341,5	±	237	5,65	0,029909825

(a) Efeitos significativos em nível de significância ( $\alpha$ ): 0,05



**Figura 3.2:** Superfície de resposta obtida pelo modelo quadrático do CCD

$$Z = 3434,492 + 113,152x + 346,981y + 345,343x^2 - 640,272y^2 - 670,75xy \text{ (eq 3.a)}$$

Onde **Z** é a resposta (área do pico), **x** é a temperatura de extração e **y** é o tempo de dessorção.

**Tabela 3.7:** Análise de variância do modelo quadrático obtido no planejamento composto central

<b>FV</b>	<b>SQ</b>	<b>nGL</b>	<b>MQ</b>	<b>Fcalc.</b>	<b>p</b>
<b>Regressão</b>	7E+06	5	1E+06	3,644568	0,09106
<b>Resíduos</b>	2E+06	5	378116		
<b>F. Ajuste</b>	2E+06	3	592632	10,51861	0,088058
<b>Erro Puro</b>	112683	2	56341		
<b>Total</b>	9E+06	10			
<b>% variação explicada</b>				78,46947	
<b>% máx. de variação explicável</b>				98,71673	

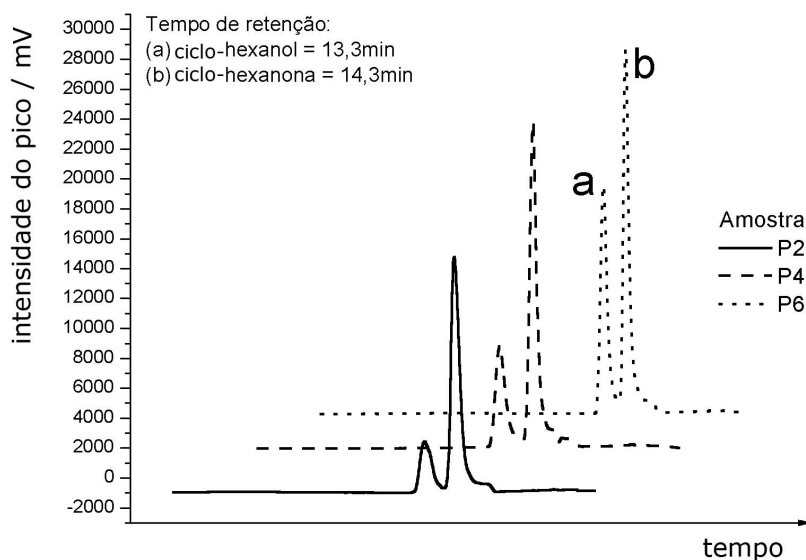
Os planejamentos utilizados apontam que o tempo de extração não é relevante dentro da faixa estudada, e que o ponto central inicialmente escolhido corresponde a um ponto de sela na superfície de resposta. A resposta tende a melhores valores quando o tempo de dessorção é alto e a temperatura é baixa, ou vice-versa. Considerando que a solução utilizada é aquosa, valores baixos de temperatura de extração são mais atraentes. Desta forma, foram escolhidos os valores de 5 minutos para o tempo de extração, 45 °C de temperatura da extração e 102 s de tempo de dessorção para prosseguimento dos estudos.

### 3.1.b. Estudo das figuras de mérito para análise por SPME-CG

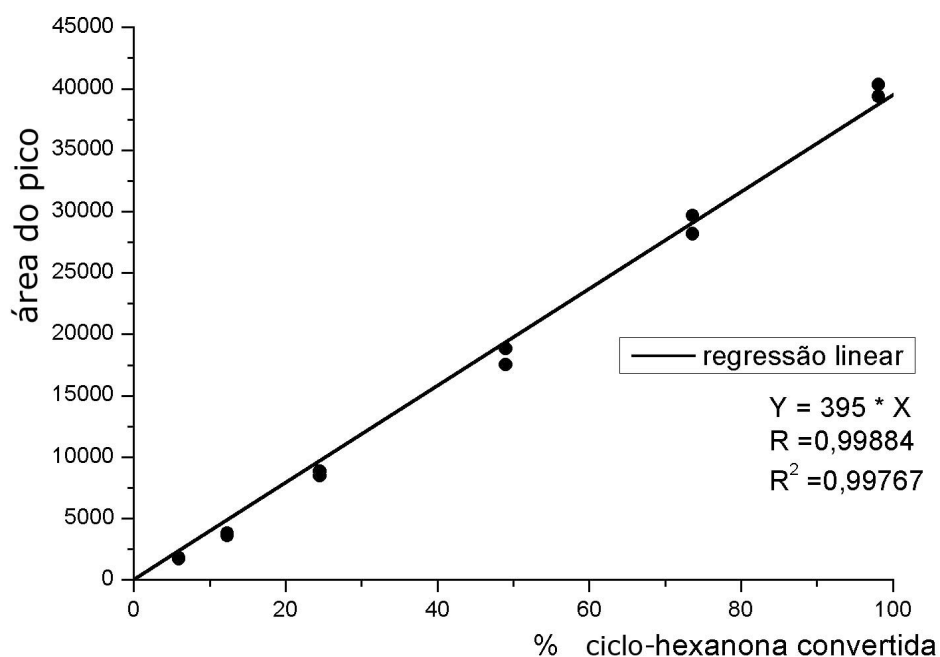
Três estudos foram feitos com vistas a validar o método de análise: confecção da curva analítica, estudo de precisão e estudo de limites de detecção e quantificação.

#### Curva analítica

O sistema reacional a ser estudado continha 2,32 mmol de ciclo-hexanona para 15,0 mL de solução. Para o estudo da curva analítica foram utilizadas soluções contendo ciclo-hexanol e ciclo-hexanona em  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$  5% m/v. A concentração de ciclo-hexanona foi mantida em 50 % da concentração do meio reacional, e as concentrações de ciclo-hexanol foram relativas a 5,9 (P1); 12,3 (P2); 24,5 (P3); 49,0 (P4); 73,6 (P5) e 98,1% (P6) da concentração inicial de ciclo-hexanona no meio reacional, ou seja, em  $\text{g.L}^{-1}$ , 0,914; 1,905; 3,795; 7,591; 11,402 e 15,197, respectivamente. As análises foram realizadas em replicata para cada concentração, e a área do pico relativo ao ciclo-hexanol em cada análise foi a resposta avaliada. Todos os pontos obtidos foram utilizados para avaliar a linearidade das repostas.



**Figura 3.3:** Cromatogramas dos pontos P2, P4 e P6 da curva analítica do ciclo-hexanol.



**Figura 3.4:** Curva analítica do ciclo-hexanol (correspondente ao produto de conversão da ciclo-hexanona).

Verifica-se, através da figura, que há uma boa linearidade na faixa de concentração estudada.

**Tabela 3.8:** Respostas obtidas no preparo da curva analítica do ciclo-hexanol

<b>% ciclo-hexanona convertida</b>	<b>Concentração g.L<sup>-1</sup></b>	<b>Área do pico</b>	
5,9	0,914	1799	1728
12,3	1,905	3794	3594
24,5	3,795	8866	8474
49	7,591	17524	18835
73,6	11,402	28184	29665
98,1	15,197	39364	40317

### **Precisão**

A precisão do método foi avaliada pelos coeficientes de variação (CV) intra e inter-ensaio.

Na realização dos testes intra-ensaio, foram realizadas 7 análises consecutivas de cada uma das três amostras arbitrárias, correspondentes aos pontos P2, P4 e P5 da curva analítica. Os testes inter-ensaio foram realizados durante 7 dias consecutivos, analisando cada uma das três amostras arbitrárias do teste anterior em triplicata.

**Tabela 3.9:** Estudo da precisão intra-ensaios da análise de ciclohexanol

<b>Ensaio</b>	<b>Área do pico</b>		
	<b>P2</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>
1	3093	18933	30514
2	3569	19774	30570
3	3456	18991	30230
4	3665	19715	29576
5	3286	18960	29580
6	3588	19391	30600
7	3263	20585	30209
<b>Coefficiente de variação</b>	<b>6%</b>	<b>3%</b>	<b>1%</b>

**Tabela 3.10:** Estudo da precisão inter-ensaios da análise de ciclo-hexanol

	<b>P2</b>		<b>P4</b>		<b>P5</b>	
	<b>média</b>		<b>média</b>		<b>média</b>	
	3586		19238		29049	
1º dia	3474	3458	18113	18960	28028	29297
	3315		19528		30814	
	3492		19169		29451	
2º dia	3534	3481	18728	18777	29748	29324
	3417		18435		28774	
	3093		18933		30514	
3º dia	3569	3373	19774	19233	30570	30438
	3456		18991		30230	
	3580		18811		30230	
4º dia	3679	3613	19526	18861	29792	30197
	3580		18245		30568	
	3601		20257		28901	
5º dia	3245	3412	19442	19534	29492	29339
	3391		18904		29625	
	2771		19159		30510	
6º dia	3303	3201	19187	19091	29670	29957
	3528		18927		29691	
	3100		18286		28166	
7º dia	3547	3370	18371	18426	28661	28601
	3463		18621		28976	
<b>Coefficiente de variação</b>	<b>4%</b>		<b>2%</b>		<b>2%</b>	

Os resultados indicam que o método possui boa precisão.

### Limite de Detecção

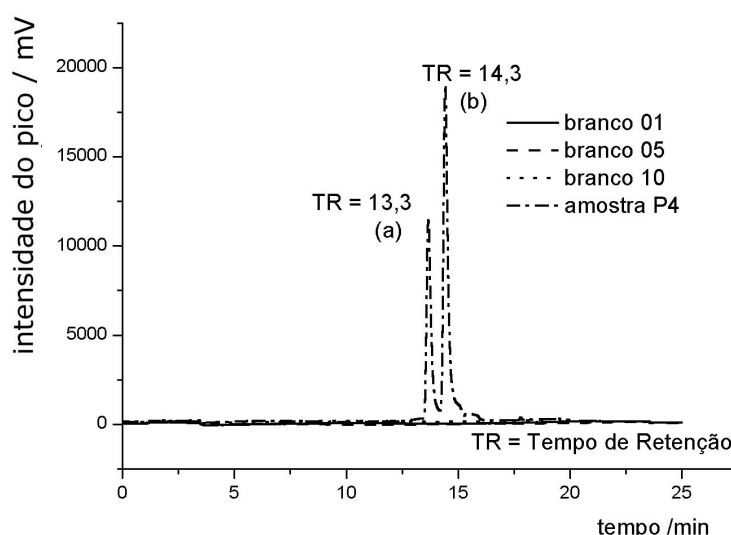
De acordo com orientações do guia fornecido pela Eurachem (1998), os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados utilizando 10 alíquotas do branco das amostras (soluções NaCl 5%), submetidas ao método de análise e calculando-se o desvio padrão. Foram utilizadas as expressões abaixo:

$$LD = \text{o valor médio da amostra do branco} + 3 S \quad \text{(equação. 3.b)}$$

$$LQ = \text{o valor médio da amostra do branco} + 10 S \quad \text{(equação. 3.c)}$$

onde o valor médio da amostra do branco é referente à área obtida na região onde se esperaria o pico de ciclo-hexanol.

O LD foi determinado em 0,49 % (ciclo-hexanol 0,076 g.L<sup>-1</sup>), enquanto o LQ foi definido em 1,17 % (ciclo-hexanol 0,181 g.L<sup>-1</sup>) de conversão de ciclo-hexanona em ciclo-hexanol, considerando um meio reacional contendo 2,32 mmol de ciclo-hexanona em 15 mL de solução (0,154 mol L<sup>-1</sup>). Estes valores mostram que os baixos limites de detecção e de quantificação do método permitem que a análise seja realizada em ampla faixa de resultados de hidrogenação.

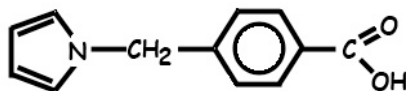




**Figura 3.5:** Cromatogramas de brancos de amostras e amostra P4 de ciclo-hexanol (a) e ciclo-hexanona (b).

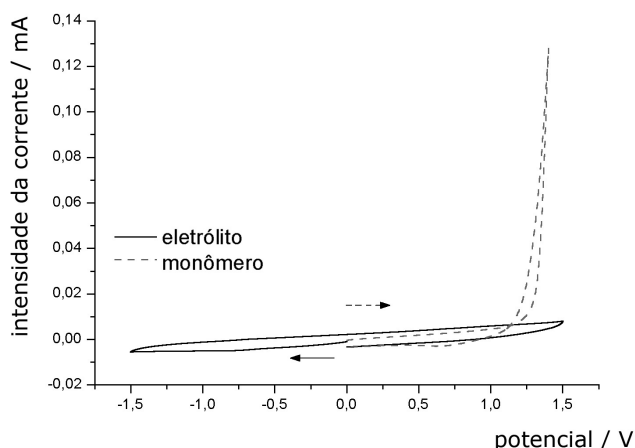
## 3.2. Experimentos envolvendo o eletrodo modificado

### 3.2.a. Monômero N-(4-carboxi-benzil)-pirrol (I).



**Figura 3.6:** Estrutura do monômero

Para identificar o potencial anódico de meia-onda, o comportamento eletroquímico do monômero (I) em concentração  $5 \text{ mmol.L}^{-1}$  foi estudado em acetonitrila contendo perclorato de tetrabutilamônio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  por voltametria cíclica sobre eletrodo de carbono vítreo, a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , definida a partir de trabalhos anteriores sobre o mesmo monômero [36]. Para efeitos de comparação, o voltamograma do monômero (I) e da solução de eletrólito estão apresentados na figura 3.g. A análise do eletrólito permite a definição da faixa de potencial na qual esse eletrólito não sofre modificação, podendo ser utilizado sem alterar as respostas dos materiais em estudo. O pico irreversível obtido em potencial  $1,3 \text{ V}$  no voltamograma do monômero indica a oxidação de **I**.

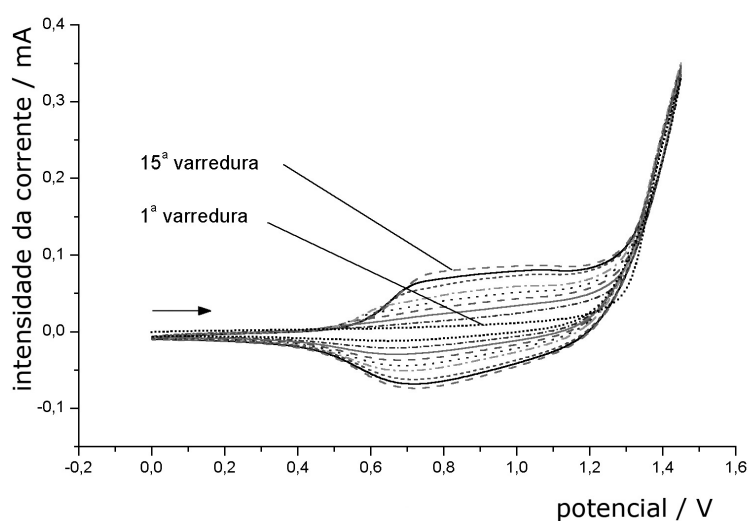


**Figura 3.7:** Curvas de voltametria cíclica sobre um eletrodo de disco de carbono vítreo ( $\varnothing 3 \text{ mm}$ ) de uma solução contendo monômero (I)  $5 \text{ mmol.L}^{-1}$  e TBAP  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em acetonitrila, e do eletrólito puro (TBAP  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em acetonitrila). Ciclagem efetuada entre 0 e  $1,5 \text{ V}$  (monômero) e entre  $1,5$  e  $-1,5 \text{ V}$  (eletrólito), a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

### 3.2.b. Filme polipirrólico

A preparação foi feita por eletropolimerização. Dois métodos foram utilizados: coulometria e varredura de potencial. Ambos não apresentaram boa repetitividade.

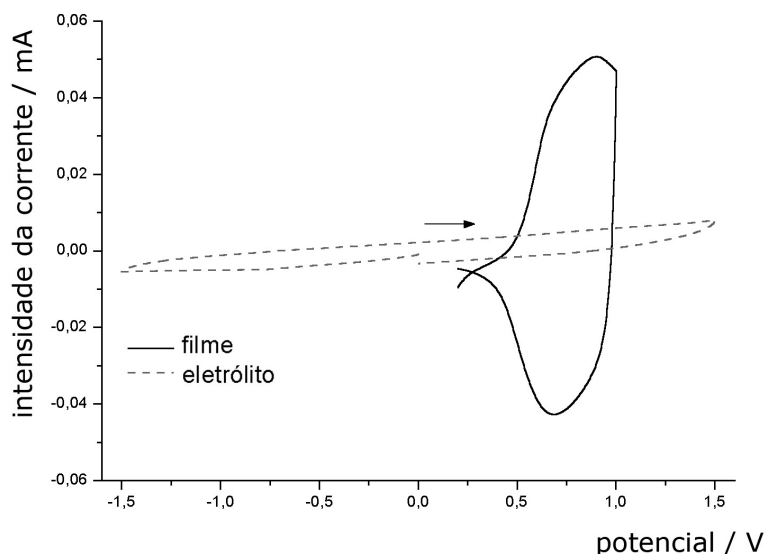
A figura 3.8 apresenta as varreduras de potencial para a solução do monômero (I) em carbono vítreo ( $\varnothing$  3 mm). A formação do filme pode ser acompanhada pela variação na intensidade da corrente, observada a cada ciclo. Esse experimento foi realizado para confirmar a viabilidade da construção do eletrodo de área maior, para utilização na hidrogenação eletrocatalítica.



**Figura 3.8:** Crescimento de um filme sobre eletrodo de disco de carbono vítreo ( $\varnothing$  3 mm) por varreduras sucessivas de potencial entre 0 e 1,5 V, a partir de uma solução contendo o monômero (I) 5 mmol.L<sup>-1</sup> e TBAP 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila, total de 15 ciclos. Velocidade de varredura igual a 50 Vm.s<sup>-1</sup>.

A polimerização pode ser observada na figura pelo aumento das correntes catódica e anódica ao longo do experimento.

Para confirmar a formação do filme, uma varredura foi realizada em solução contendo o eletrólito e livre de monômero (figura 3.9).



**Figura 3.9:** Curvas de voltametria cíclica de um eletrodo modificado por filme de poli(I) (preparado sobre eletrodo de disco de carbono vítreo,  $\varnothing$  3 mm, por varreduras sucessivas de potencial entre 0 e 1,5 V) transferido para uma solução de TBAP  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em acetonitrila, e solução de eletrólito puro. Ciclagem efetuada entre 0 e 1,0 V (filme) e entre 1,5V e -1,5V (eletrólito), a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

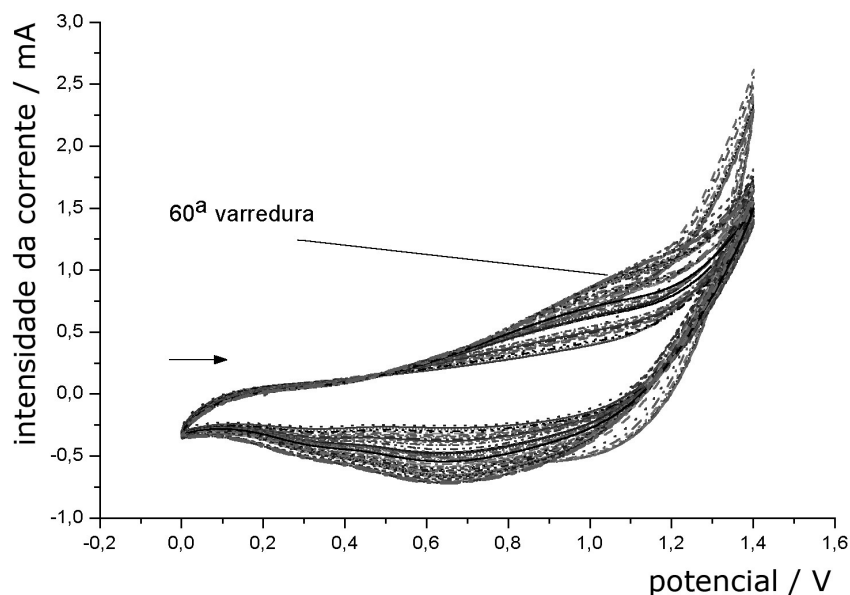
A existência do pico reversível em 0,8 V confirma o depósito irreversível de um filme polipirrólico na superfície do eletrodo, por polimerização oxidativa do monômero correspondente.

Através da carga anódica ou catódica, podemos calcular a espessura do filme, através da expressão [12]:

$$\Gamma_N^+ = Q / FA \quad (\text{eq. 3.d}),$$

Onde  $\Gamma_N^+$  é a concentração de espécie ativa por área no eletrodo, Q é a carga farádica, F é a constante de Faraday e A é a área do eletrodo. Para o eletrodo utilizado, de  $\varnothing$  3 mm, considerando a carga anódica de 1,02 mC e sendo a constante de Faraday igual a  $96548 \text{ C.mol}^{-1}$ , a concentração obtida é  $3,74 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}$ . Em geral,  $\Gamma_N^+$  varia de  $6 \times 10^{-9}$  e  $10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2}$ .

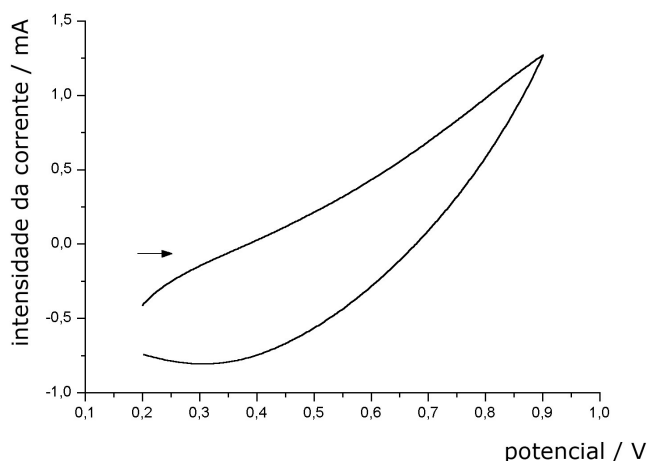
A mesma técnica de varreduras sucessivas foi realizada para a preparação do eletrodo modificado sobre eletrodo de feltro de carbono, conforme apresentado na figura 3.10.



**Figura 3.10:** Crescimento de um filme sobre eletrodo de feltro de carbono (10 mm x 10 mm x 3 mm) por varreduras sucessivas de potencial entre 0 e 1,4 V, a partir de uma solução contendo monômero (I) 5 mmol.L<sup>-1</sup> e TBAP 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila, total de 60 ciclos. Velocidade de varredura igual a 50 Vm.s<sup>-1</sup>.

Nesse experimento foi possível observar um aumento nas correntes catódica e anódica ao longo das varreduras, indicando assim a polimerização do monômero.

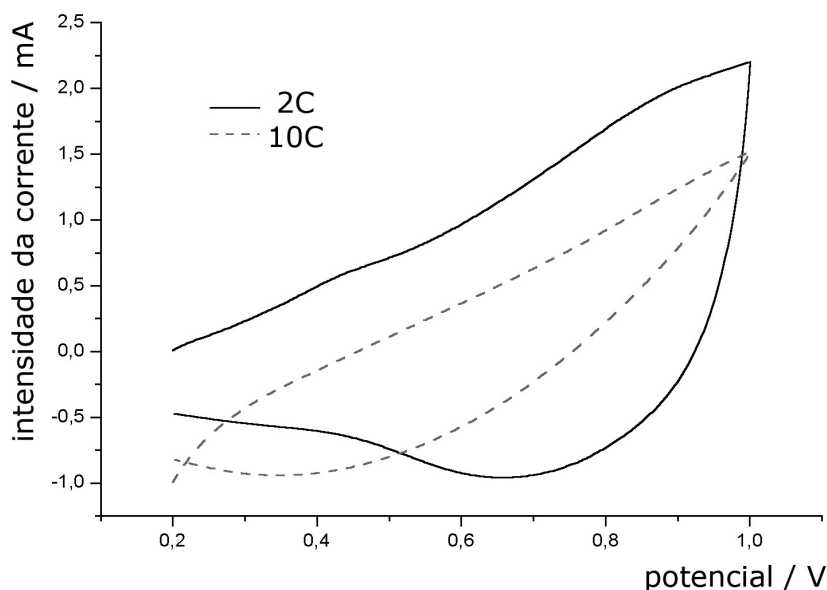
Após transferência do eletrodo para uma solução de acetonitrila contendo TBAP 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, não foi possível notar no voltamograma indícios de formação do filme sobre o eletrodo. Na figura 3.k, os picos de oxidação ou redução não foram observados nitidamente.



**Figura 3.11:** Curva de voltametria cíclica de um eletrodo modificado por filme de poli(I) (preparado sobre eletrodo de feltro de carbono, 10 mm x 10 mm x 3 mm, por varreduras sucessivas de potencial entre 0 e 1,4 V) transferido para uma solução de TBAP 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila. Ciclagem efetuada entre 0 e 1,0 V, a 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Esse experimento foi realizado inúmeras vezes, sempre com resultados semelhantes. Ocasionalmente, a curva exibia pico sutil de redução, mas o resultado não era suficiente para garantir a formação do filme sobre o eletrodo.

O experimento foi realizado também pela técnica de coulometria, obtendo a mesma falta de reprodutibilidade dos experimentos anteriores. Dois estudos foram feitos, aplicando 2 C e 10 C. Após a eletropolimerização, traçou-se a curva por voltametria cíclica para os dois eletrodos. Os resultados obtidos estão demonstrados na figura 3.12.



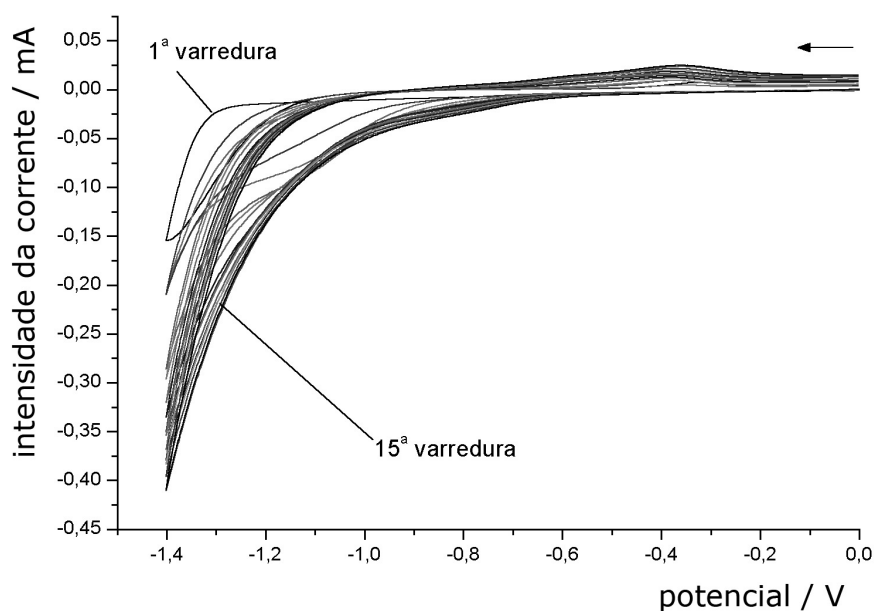
**Figura 3.12:** Curvas de voltametria cíclica dos eletrodos modificados por filme de poli(I) (preparados sobre eletrodo de feltro de carbono, 10 mm x 10 mm x 3 mm, pela técnica de coulometria sob potencial 1,2V, com passagem de 2 C e 10 C respectivamente) transferidos para soluções de TBAP 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila. Ciclagens efetuadas entre 0 e 1,0 V, a 50 mV.s<sup>-1</sup>.

A resposta obtida pelo filme com a passagem de 2 C apresentou-se mais bem definida que aquela obtida pelo filme com a passagem de 10 C. A figura 3.12 não apresenta claramente os picos reversíveis, logo podemos supor que o filme polimérico do monômero I não foi satisfatoriamente formado. A resposta por coulometria foi melhor que a obtida por varredura de potencial, e foi a selecionada para os experimentos seguintes.

Uma possível explicação para as respostas obtidas é a formação de oligômeros em solução, mas não aderidos ao eletrodo. Dessa forma, a carga consumida estaria, de fato, provocando a eletropolimerização. Como a medida de resultado é feita somente no eletrodo, os oligômeros formados em solução não estariam contados na análise final de desempenho de polimerização.

### 3.2.c. Incorporação de níquel ao polipirrol

Após a fabricação do filme por varreduras sucessivas em eletrodo de disco de carbono vítreo, o eletrodo foi lavado com água desionizada e transferido para uma solução aquosa contendo sulfato de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , ácido bórico  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e tris-etilenodiaminoníquel(II)  $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Seguiram-se 15 minutos de imersão, e o eletrodo foi transferido para uma solução aquosa de cloreto de potássio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , na qual foi efetuada varredura cíclica entre 0 e  $-1,4 \text{ V}$ . Esse procedimento foi repetido 15 vezes, e a figura 3.13 mostra os voltamogramas obtidos nas incorporações.



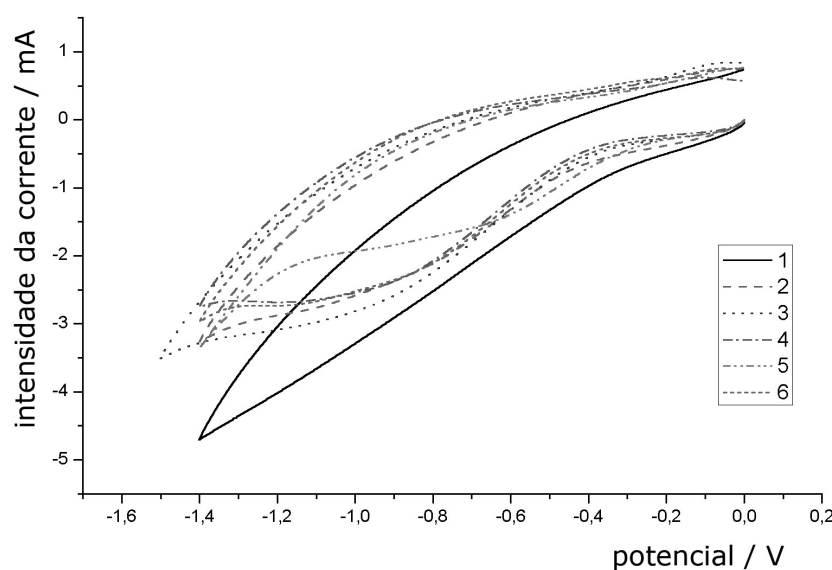
**Figura 3.13:** Curvas de voltametria cíclica sobre eletrodo de disco de carbono vítreo coberto por poli (I), modificado por sucessivas imersões em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$   $2 \text{ mmol.L}^{-1}$ , seguidas de ciclagens entre 0 e  $-1,4\text{V}$ , a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . Total de 15 imersões, cada uma com duração de 15 minutos.

É possível observar o aumento sucessivo da intensidade da corrente próximo ao potencial  $-1,4 \text{ V}$  até a  $12^{\text{a}}$  varredura, o que indica a deposição



crescente do níquel. As varreduras seguintes não apresentam variação significativa.

Ao realizar o mesmo procedimento sobre o eletrodo de feltro de carbono contendo o filme de polipirrol, a incorporação não foi satisfatória. As duas primeiras varreduras foram realizadas após imersão durante 15 min, e 30 min para as próximas imersões. Não houve mudança no resultado obtido, conforme pode ser observado na figura 3.14.



**Figura 3.14:** Curvas de voltametria cíclica sobre eletrodo de feltro de carbono coberto por poli (I), modificado por sucessivas imersões em solução contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$   $2 \text{ mmol.L}^{-1}$ , seguidas de ciclagens entre 0 e  $-1,4\text{V}$ , a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . Total de 6 imersões, com duração de 15 minutos (1 e 2) e 30 minutos (3 a 6).

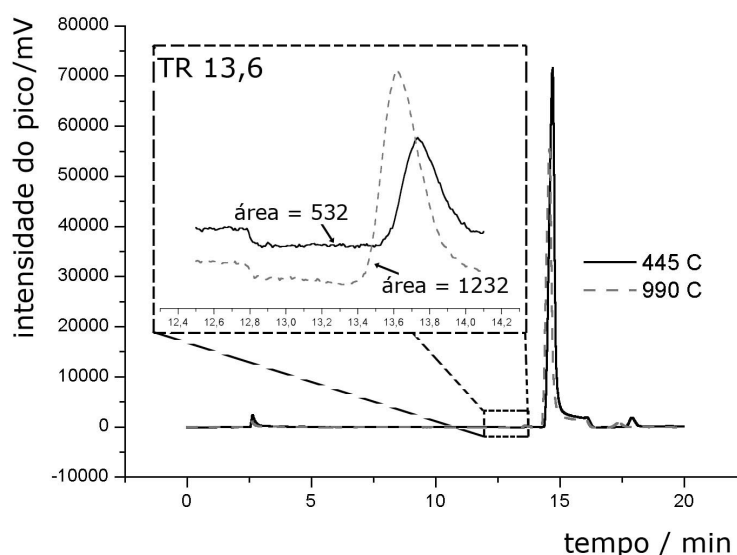
Diante dos resultados obtidos, um método alternativo de redução por coulometria foi utilizado. Foram aplicados 2 C sob potencial  $-1,4 \text{ V}$  em uma solução aquosa contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$   $2 \text{ mmol.L}^{-1}$ . O eletrodo modificado obtido foi lavado com água abundante e em seguida aplicado na hidrogenação.

### 3.2.d. Hidrogenação eletrocatalítica

A hidrogenação eletrocatalítica de 2,32 mmol de ciclo-hexanona foi realizada em potencial -1,35 V tendo como eletrólito cloreto de potássio 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Durante o processo, duas alíquotas de 500 µL foram coletadas, após a passagem de 445 C (2 elétrons por molécula, 54 minutos) e após 990 C (2 elétrons por molécula, 140 minutos). A cada remoção de alíquota, os eletrodos de referência e auxiliar eram limpos por decapagem mecânica e lavagem com água desionizada. Acima desta carga, o sistema se demonstrou instável e o experimento foi finalizado. Devido à baixa reprodutibilidade do eletrodo modificado, apenas um experimento de hidrogenação foi realizado.

As alíquotas retiradas do sistema foram tratadas para a análise cromatográfica, sendo diluídas 1:100 mL em solução aquosa de cloreto de sódio 5 % m/v.

Os cromatogramas obtidos estão superpostos na figura 3.15.



**Figura 3.15:** Cromatogramas das alíquotas retiradas durante a hidrogenação. TR é o tempo de retenção, em minutos.

De acordo com a curva analítica previamente obtida, as áreas apresentadas no cromatograma correspondem a 1,35 % de hidrogenação com a passagem de 2 elétrons por molécula de ciclo-hexanona (445 C) e 3% para 4 elétrons por molécula (990 C). Outros experimentos de hidrogenação de ciclo-hexanona já foram relatados na literatura. Ménard e colaboradores [4], por exemplo, obtiveram rendimento global baixo, especialmente considerando a utilização de um número elevado de elétrons por molécula. Madurro e colaboradores também realizaram hidrogenação de ciclo-hexanona [22], obtendo rendimento de 63,5 % após 24h de hidrogenação.

### **3.2.e. Microanálises do filme**

O sistema poli-I/Ni foi objeto de uma breve investigação complementar aos estudos previamente expostos. Uma microanálise e uma microscopia de varredura eletrônica (MEV) foram realizadas em um material especialmente preparado para esse fim. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Microanálises - Consórcio UFMG/CDTN, no Departamento de Física - ICEx - UFMG. As microanálises e análises microscópicas foram realizadas pelos técnicos Luis Rodrigues Armoa Garcia e Ana Maria Penna, respectivamente.

Um cilindro de grafite foi usado como eletrodo modificado, preparado por coulometria, com passagem de 5 C para eletropolimerização, e varreduras sucessivas para incorporação de níquel, com 5 varreduras sucessivas.

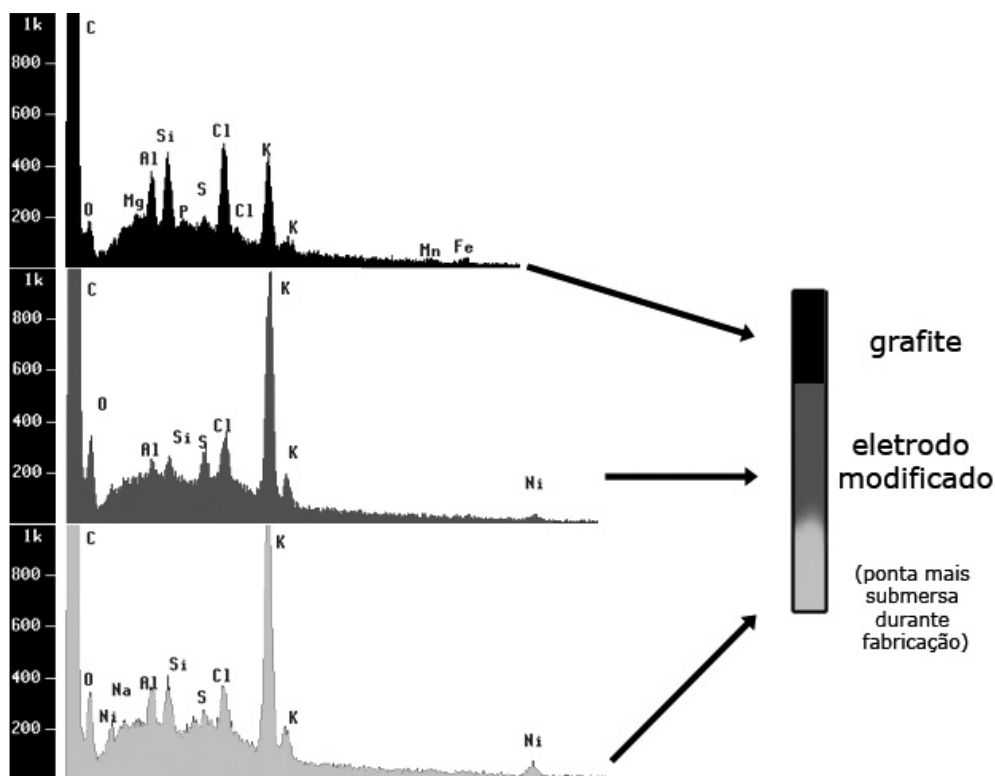
Apesar da modificação no método de preparo, esperava-se obter informações sobre a dispersão do níquel no filme polipirrólico, mesmo que a análise não tenha sido realizada no eletrodo originalmente sob estudo. Essa dispersão é fator importante no resultado da hidrogenação catalítica, e o interesse nessa característica em especial motivou a realização dos experimentos de microanálise e microscopia eletrônica de varredura.

A técnica de preparo do eletrodo acima descrita foi utilizada porque o feltro de carbono era muito poroso para a microanálise, e o suporte do eletrodo de carbono vítreo era grande demais para ser encaixado nos equipamentos.

Três pontos em diferentes regiões do eletrodo foram selecionados para análise: o topo do eletrodo, onde só havia grafite, o meio do eletrodo, e a ponta inferior, que ficava mergulhada mais profundamente no sistema durante a geração do filme e a redução do níquel.

### Microanálise por Raios-X

A fim de confirmar a presença de níquel no eletrodo modificado, foi utilizada a técnica de microanálise espectrometria de raio-x por dispersão de energia, EDS. A figura 3.16 apresenta os espectros obtidos.



**Figura 3.16:** Espectros de raios-X (EDS) para diferentes regiões do eletrodo modificado.

Duas importantes informações foram obtidas desses espectros. A primeira diz respeito à presença discreta de níquel nas regiões inferiores do eletrodo.

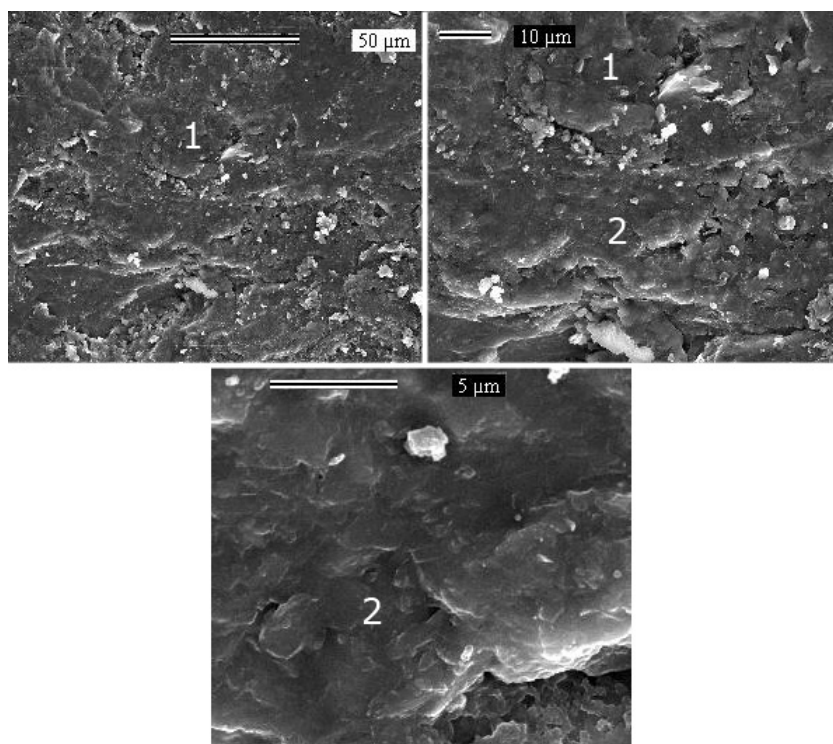
A segunda está relacionada à presença de potássio e cloro na região superior, provavelmente produto de contaminação pela solução de cloreto de potássio onde ocorre a redução de níquel. Nas outras duas regiões, observa-se a presença de potássio em intensidade muito maior que a do cloro. Uma possível explicação é a de que o potássio tenha tomado o lugar de hidrogênios ácidos na estrutura do polímero, por troca iônica.

### *Microscopia eletrônica de varredura*

A análise por microscopia eletrônica de varredura objetiva conhecer a distribuição do material em sua superfície (análise topográfica).

As imagens obtidas estão agrupadas nas figuras 3.17, 3.18 e 3.19.

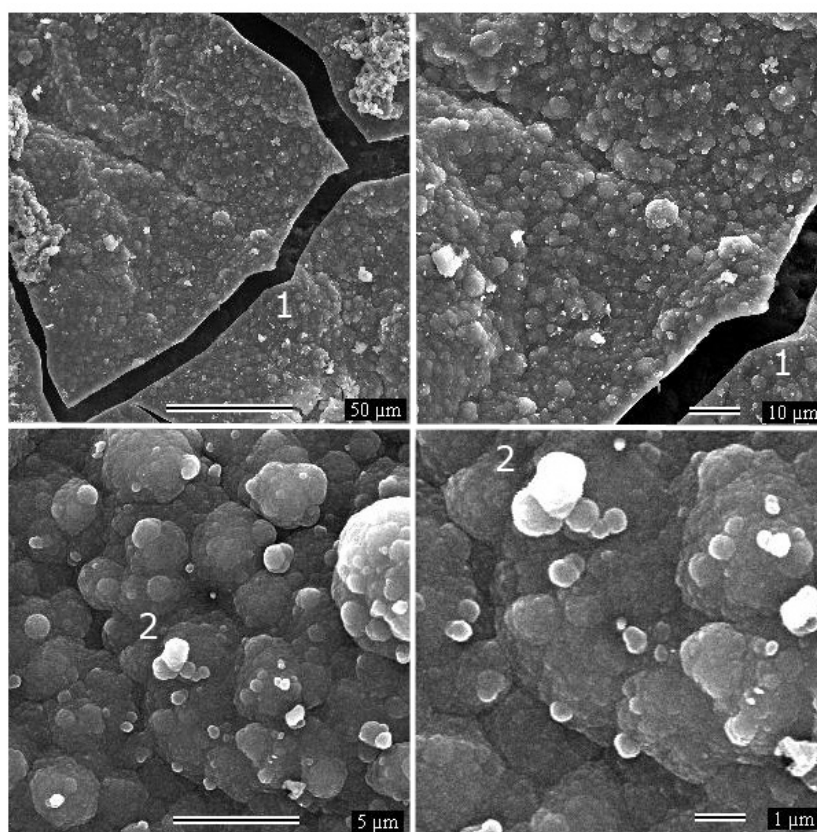
A figura 3.17 foi obtida na parte superior do eletrodo. Sua superfície apresenta pequenas ranhuras, e é mais lisa que as imagens das outras regiões do eletrodo. Três aumentos foram registrados, 500, 1000 e 5000 vezes. A região denotada pelo número 2 na imagem com aumento de 5000 vezes pode ser localizada pelo mesmo número na imagem com aumento de 1000 vezes. E a região denotada por 1 nesta imagem pode ser localizada pelo mesmo número na imagem de aumento de 500 vezes.



**Figura 3.17:** Imagem MEV do grafite utilizado no eletrodo de trabalho (aumentos de 500, 1000 e 5000 vezes)

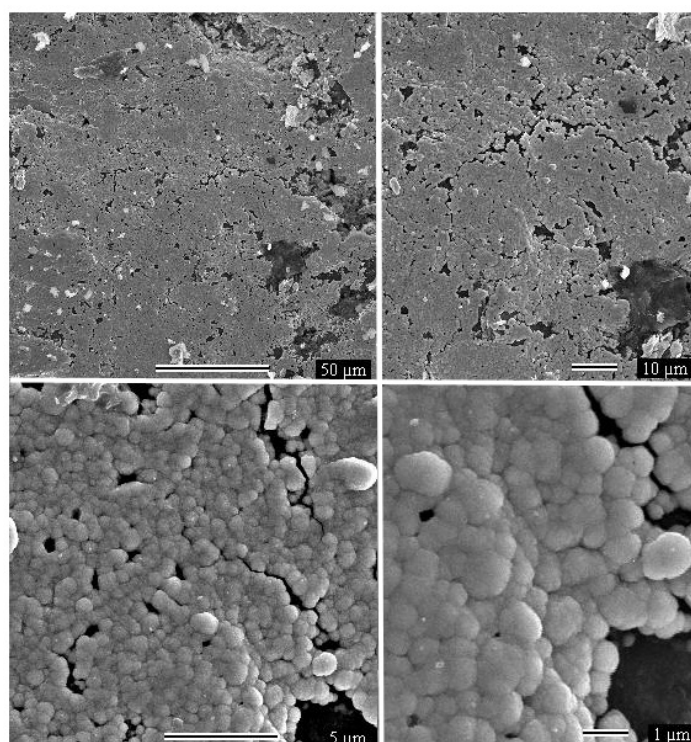
As imagens das figuras 3.18 e 3.19 apresentam clara diferença na topografia da região do grafite em relação às outras.

A figura 3.18 apresenta uma superfície com ranhuras, na imagem com aumento de 500x. Uma possível explicação é que o filme tenha se tornado quebradiço, já que foi seco durante dois dias antes de ser submetido à análise. Com aumentos maiores, é possível observar uma superfície mais granulada, com partículas de variados tamanhos, até cerca de 5  $\mu\text{m}$ . Algumas partículas mais claras são observadas. Algumas partículas mais claras são observadas.



**Figura 3.18:** Imagem MEV da região intermediária do eletrodo modificado (aumento de 500, 1000, 5000 e 10000 vezes)

A figura 3.19 apresenta as imagens obtidas na ponta inferior do eletrodo. A textura observada na imagem de aumento de 500 vezes é mais compactada que aquela obtida no meio do eletrodo, mas tem mais grãos que a imagem obtida no grafite. Nas imagens de maiores aumentos é possível observar pequenos grãos, menores que  $1\ \mu\text{m}$ . As partículas são também mais uniformes, não havendo grãos mais claros ou mais escuros.



**Figura 3.19:** Imagem MEV da região inferior do eletrodo modificado (aumento de 500, 1000, 5000 e 10000 vezes)



## **4. Conclusão**

Métodos quimiométricos foram utilizados com sucesso para otimização das condições para análise dos produtos de hidrogenação catalítica da ciclohexanona. O uso de análise SPME CG com detector de ionização por chama tornou a análise mais rápida, limpa e muito precisa. A redução do uso de solventes e reagentes é um dos pontos fundamentais da química verde, e deve ser mantido em mente em todo e qualquer estudo realizado.

O método analítico desenvolvido demonstrou boa linearidade, alta precisão e baixos limites de detecção e quantificação, permitindo a sua utilização ampla, quaisquer fossem os resultados da hidrogenação.

O uso do eletrodo modificado demonstrou a necessidade de continuação do estudo. A construção do eletrodo de poli(N-(4-carboxi-benzil)-pirrol) com partículas de níquel metálico incorporadas não demonstrou boa repetibilidade. Sua aplicação na eletrocatalise contribuiria para a política de química verde, já que as partículas catalíticas são retidas no eletrodo, evitando processos de purificação do meio reacional, além de promover a pronta reutilização do eletrodo. Além da construção dificultada, o eletrodo apresentou baixa atividade catalítica.

Estudos posteriores podem ser realizados no sentido de aumentar a eficiência catalítica do sistema, modificando, por exemplo, o metal utilizado. Também a investigação acerca da formação do polímero pode ser proposta, para uma melhor reprodutibilidade, levando a uma maior confiabilidade do método.

## 5. Referências

- [1] P. Dabo, B. Mahdavi, H. Ménard, J. Lessard; ***Electrochimica Acta***, 42 (9), p. 1457-1459, **1997**
- [2] L. Coche, J.-C. Moutet; ***J. Am. Chem. Soc.***, 109, p. 6887-6889, **1987**
- [3] L. Coche, B. Ehui, D. Limosin, J.-C. Moutet; ***J. Org. Chem.***, 55 (23) **1990**
- [4] P. Dubé, F. Kerdouss, F. Laplante, P. Proulx, L. Brossard, H. Ménard; ***Journal of Applied Electrochemistry***, 33, p. 541-547, **2003**.
- [5] C. M. Cirtiu, A. Brisach-Wittmeyer, H. Ménard; ***Catalysis Communications***, 8, p. 751-754, **2007**.
- [6] J. O. S. Pontólio, F. L. S. Purgato, J. R. Romero; ***Quim. Nova***, 27 (4), p. 550-554, **2004**.
- [7] C. M. Cirtiu, A. Brisach-Wittmeyer, H. Ménard; ***Journal of Catalysis***, 245, p. 191-197, **2007**.
- [8] D. S. Santana, G. O. Melo, M. V. F. Lima, J. R. R. Daniel, M. C. C. Areias, M. Navarro; ***Journal of Electroanalytical Chemistry*** 569, p. 71-78, **2004**.
- [9] D. M. A. F. Navarro, M. Navarro; ***Quim. Nova***, 27 (2), p. 301-307, **2004**.
- [10] A. Zouaoui, O. Stéphan, A. Ourari, J.-C. Moutet; ***Electrochim. Acta***, 46, p 49-58, **2000**.
- [11] A. Deronzier, J.-C. Moutet; ***Acc. Chem. Res.***, 22 (7), **1989**.
- [12] I. M. F. Oliveira; *Films de polypyrroles fonctionalisés contenant des microparticules de métaux nobles ou des complexes du Rhodium(III). Application de ces matériaux moléculaires d'électrode en hydrogenation electrocatalytique* – **tese de doutorado** – Université Joseph Fourier-Grenoble, **1992**.

- [13] A. Deronzier, J.-C. Moutet; ***Platinum Metals Rev.***, 42 (2), p. 60–68, **1998**.
- [14] A. Malinauskas; ***Synthetic Metals***, 107, p. 75–83, **1999**.
- [15] A. R. Zanganeha, M. K. Amini; ***Electrochimica Acta***, 52(11), p. 3822-3830, **2007**.
- [16] J.-C. Moutet, A. Zouaoui; ***Electrochimica Acta***, 46 (26-27), p. 4035-4041, **2001**.
- [17] A. Deronzier, J.-C. Moutet; ***Coordination Chemistry Reviews***, 147, p.339-371, **1996**.
- [18] G. Chen, Z. Wang, T. Yang, D. Huang, D. Xia; ***J. Phys. Chem. B***, 110 (10), **2006**
- [19] M. Trueba, S.P. Trasatti, S. Trasatti; ***Materials Chemistry and Physics***, 98, p.165–171, **2006**
- [20] C. M. Cirtiu, A. Brisach-Wittmeyer, H. Ménard; ***Catalysis Communications***, 8, p.751–754, **2007**
- [21] R. C. Z. Lofrano, J. M. Madurro, L. M. Abrantes, J. R. Romero; ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*** 218, p.73–79, **2004**
- [22] P. Dubé, F. Kerdouss, F. Laplante, P. Proulx, L. Brossard, H. Ménard; ***Journal of Applied Electrochemistry***, 33, p.541–547, **2003**
- [23] H. Ilikti, N. Rekik, M. Thomalla; ***Journal of Applied Electrochemistry*** 32, p.603–609, **2002**
- [24] L. M. Korotayeva, I. Ya. Rubinskaya, V. P. Gulyai; ***Russian Chemical Bulletin***, 47 (8), **1998**
- [25] H. Lord, J. Pawliszyn; ***Journal of Chromatography A***, 885 (1-2), p. 153-193, **2000**.
- [26] S. Ulrich; ***Journal of Chromatography A***, 902 (1), p. 167-194, **2000**.
- [27] R. Eisert, K. Levsen ; ***Journal of Chromatography A***, 733, p.143-157, **1996**.

- [28] R. C. S. Schneider, V.Z. Baldissarelli, M. Martinelli, M.L.A. von Holleben, E.B. Caramão; **Journal of Chromatography A**, 985, p.313–319, **2003**
- [29] E. Popp, A. Paschke; **Chromatographia**, 6, (7/8), **1997**.
- [30] Catálogo online de fibras SPME, Sigma-Aldrich / Supelco  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/TablePage/9645337>  
(Acessado em 18/08/2007)
- [31] V. A. Sakkas, D. A. Lambropoulou, T. M. Sakellarides, T. A. Albanis; **Analytica Chimica Acta**, 467, p. 233–243, **2002**.
- [32] C. Guillarda, P. Théron, P. Pichat, C. Pétrier; **Water Research**, 36, p. 4263–4272, **2002**.
- [33] V. Roméas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin, C. Lehaut; **New J. Chem.**, 23, p.365-373, **1999**.
- [34] E. G. Rochow; **Inorganic Synthesis**, Vol VI, McGraw-Hill Book Company, p. 200, **1960**.
- [35] R. F. Teófilo, M. M. C. Ferreira; **Quím. Nova**, 29, (2), p.338-350. **2006**.
- [36] G. F. Oliveira; *Estudo Eletroquímico da incorporação de níquel em uma matriz polimérica. Aplicação em hidrogenação eletrocatalítica* – **dissertação de mestrado** - Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte, **2003**.