



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**

**Departamento de Química Fundamental**

**Programa de Pós-graduação em Química**

**Dissertação de Mestrado**

**ESTUDO DOS PARÂMETROS INFLUENTES NO  
SISTEMA DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA COM  
ÂNODO DE SACRIFÍCIO, UTILIZANDO PLANEJAMENTO  
FATORIAL COMO FERRAMENTA DE ANÁLISE**

**Márcio Vilar França Lima**

Recife-PE Brasil

Março/2007



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**

**Departamento de Química Fundamental**

**Programa de Pós-graduação em Química**

**ESTUDO DOS PARÂMETROS INFLUENTES NO  
SISTEMA DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA COM  
ÂNODO DE SACRIFÍCIO, UTILIZANDO PLANEJAMENTO  
FATORIAL COMO FERRAMENTA DE ANÁLISE**

**Márcio Vilar França Lima\***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

\*Bolsista CNPq.

Recife-PE Brasil

Março/2007

**Lima, Márcio Vilar França**

**Estudo dos parâmetros influentes no sistema de hidrogenação eletrocatalítica com ânodo de sacrifício, utilizando planejamento fatorial como ferramenta de análise / Márcio Vilar França Lima. Recife : O autor, 2007.**

**70 folhas : il. fig.**

**Tese (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Departamento de Química Fundamental, 2007.**

**Inclui bibliografia.**

**1. Eletroquímica. 2. Hidrogenação eletrocatalítica. 3. Quimiometria. 4. Planejamento fatorial. 5. Pulegona I. Título.**

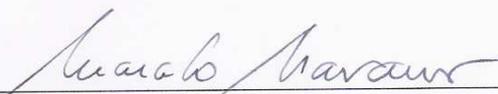
**541.37**

**CDD (22.ed.)**

**FQ2007-0019**

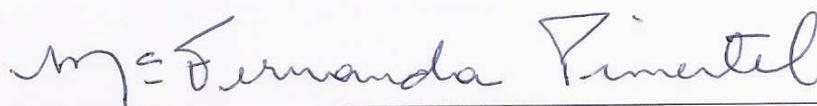
Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:



---

**Prof. Marcelo Navarro**  
Departamento de Química Fundamental da UFPE  
(Orientador)



---

**Profª Maria Fernanda Pimentel**  
Departamento de Engenharia Química da UFPE



---

**Prof. José Ricardo Romero**  
Departamento de Química da FFCLRP/USP

**“Estudo dos Parâmetros Influentes no Sistema de Hidrogenação Eletrocatalítica com Ânodo de Sacrifício, Utilizando Planejamento Fatorial como Ferramenta de Análise.”**

por

**MÁRCIO VILAR FRANÇA LIMA**

Departamento de Química Fundamental  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Universidade Federal de Pernambuco  
Recife-PE-Brasil  
29 de março de 2007

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre ao meu lado nesses dois anos e em todos os momentos da minha vida;

À minha amada esposa, razão da minha vida, pelo apoio, incentivo, suporte, paciência, compreensão, carinho, renúncia e dedicação prestados durante todos os 11 anos de relacionamento; a ela dedico esta dissertação e todas as minhas vitórias;

Aos meus pais: Onildo Vilar França Lima (*In memoriam*) e Márcia Angêla F. Vilar Lima;

A Maria de Lourdes, Gilson e Fernanda Martins, pela torcida e incentivo dispensados na minha vida pessoal e profissional;

A Débora Santos Carvalho dos Anjos, pela disponibilidade e suporte dado nas análises micrográficas;

Ao amigo Frederico Duarte Menezes pelas discussões e contribuição dados neste trabalho;

Aos colegas do DQF: Juliana Manso, Liliana Félix, Givaldo e Renato;

A todos os alunos da salinha B;

A todos os integrantes da Central Analítica do DQF, pois sem eles minha pesquisa não teria prosseguido;

Aos amigos do LESO: Aderivaldo, Jadson, Rogério e Elaine, obrigado por todos os momentos de descontração e amizade;

Aos professores do Departamento de Química Fundamental da UFPE, em especial ao professor Marcelo Navarro, pelo aprendizado, incentivo, compreensão, confiança, pelas freqüentes discussões ao longo da pesquisa, pela orientação, paciência e apoio sempre prestado desde a época de Iniciação Científica;

Ao professor Benício de Barros Neto pelo aprendizado e suporte na área de Quimiometria, fundamentais para realização deste trabalho;

A professora Madalena Areias pelas dicas e atenção prestadas;

A todos os mestres que tive durante a minha vida por terem ajudado a fomentar meus conhecimentos e minha personalidade.

**Obrigado á todos vocês!**

**“O impossível só existe na mente dos acomodados”**

## ÍNDICE

Índice de Figuras	1
Índice de Tabelas	2
Índice de Esquemas	2
Lista de Abreviaturas	3
Resumo	4
Abstract	5
1. Introdução	6
1.1. Eletrossíntese Orgânica	7
1.2. Reações de redução	9
1.2.1. Hidrogenação Catalítica	10
1.2.2. Reduções usando hidretos como nucleófilos	12
1.2.3. Hidrogenação eletrocatalítica	14
1.2.4. HEC de substratos orgânicos insaturados	16
1.3. Triagem dos fatores	20
1.3.1 Princípios básicos de planejamento e análise de experimentos	21
1.3.2. Conceitos gerais de experimentação	22
1.3.4. Planejamento Fatorial Completo	23
1.4 Morfologia e Estrutura dos Materiais catódicos	26
1.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
1.4.2. Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX).	27
2. Objetivos	28
3. Parte Experimental	30
3.1. Reagentes	31
3.2. Procedimental	31
3.2.1. Equipamentos e materiais	31
3.2.2. Procedimento geral para HECAS de substratos	33
3.3 Planejamento fatorial: HECAS da (+)-Pulegona	35
3.4. Validação do método: HECAS de cetonas, aldeídos e olefinas.	36
4. Resultados e Discussão	37
4.1. Hidrogenação da (+)-Pulegona	38
4.2. Planejamento Fatorial: Análise	40

4.2.1 Conversão	44
4.2.1.1 Influência da temperatura	44
4.2.1.2 Efeito do co-solvente e eletrólito de suporte	44
4.2.1.3 Efeito do cátodo	46
4.2.2 Seletividade	55
4.3 Validação do método	57
4.3.1 HECAS de cetonas $\alpha,\beta$ -insaturadas	58
4.3.2 HECAS de cetonas aromáticas	61
4.3.3 HECAS de aldeídos aromáticos e olefinas conjugadas a aromáticos	62
5. Conclusão	64
6. Perspectivas	65
7. Referências Bibliográficas	67

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de hidrogenação de substratos insaturados.....	15
Figura 2. Representação do sistema para HECAS.....	17
Figura 3. Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	27
Figura 4. Cella eletroquímica: 1) cátodo; 2) Anodo de Ni <sup>0</sup> ; 3) Saída para controle de temperatura; 4) Saída de alíquotas.....	32
Figura 5. Materiais catódicos: (A) Cu; (B) e (C) Fe/Ni (64:36).....	33
Figura 6. Média dos valores de conversão (%) em função dos fatores: cátodo e co-solvente para o PFC 2 <sup>3</sup> . O modelo inclui os efeitos principais e as interações de 2 <sup>a</sup> e 3 <sup>a</sup> ordem.....	47
Figura 7. Superfície catódica de Cu. (A) e (B) Cu; (C) e (D) Cu com depósito de Ni após pré-eletrólise em H <sub>2</sub> O/ MeOH(1:1), NH <sub>4</sub> Cl (0,2 mol L <sup>-1</sup> ); (E) e (F) Cu com depósito de Ni ao final da HECAS em H <sub>2</sub> O/MeOH (1:1), NH <sub>4</sub> Cl (0,2 mol L <sup>-1</sup> ) + substrato (0,1 mol L <sup>-1</sup> ); (G) EDX da superfície após pré-eletrólise.....	49
Figura 8. Superfície catódica de Fe/Ni. (A) e (B) Fe/Ni; (C) e (D) Fe/Ni com depósito de Ni após pré-eletrólise em H <sub>2</sub> O/ MeOH(1:1), NH <sub>4</sub> Cl (0,2 mol L <sup>-1</sup> ); (E) e (F) Fe/Ni com depósito de Ni ao final da HECAS em H <sub>2</sub> O/MeOH (1:1), NH <sub>4</sub> Cl (0,2 mol L <sup>-1</sup> ) + substrato (0,1 mol L <sup>-1</sup> ); (D) EDX da estrutura indicada em (C); (H) EDX dos microdepósitos indicados em (D).....	51
Figura 9. Histograma do tamanho médio das partículas de níquel depositadas após pré-eletrólise em H <sub>2</sub> O/ MeOH(1:1), NH <sub>4</sub> Cl (0,2 mol L <sup>-1</sup> ). (A) Fe/Ni; (B) Cu.....	52
Figura 10. Micrografia da superfície catódica de Fe/Ni com depósito de Ni após pré-eletrólise em H <sub>2</sub> O/ MeOH(1:1), NH <sub>4</sub> Cl (0,2 mol L <sup>-1</sup> ).....	53
Figura 11. Acompanhamento da hidrogenação eletrocatalítica (HECAS) da (+)-pulegona (H <sub>2</sub> O/MeOH (1:1), NH <sub>4</sub> Cl (0,2 mol L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> de substrato).....	54
Figura 12. Média dos valores observados para a seletividade (%) em função dos fatores: co-solvente e eletrólito de suporte.....	56
Figura 13. Superfície catódica de Fe. (A) e (B) Fe; (C) e (D) Fe com depósito de Ni após pré-eletrólise em H <sub>2</sub> O/ MeOH(1:1), NH <sub>4</sub> Cl (0,2 mol L <sup>-1</sup> ); (E) Fe com depósito de Ni ao final da HECAS em H <sub>2</sub> O/MeOH (1:1), NH <sub>4</sub> Cl (0,2 mol L <sup>-1</sup> ) + substrato (0,1 mol L <sup>-1</sup> ).....	60

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1. 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> .....	19
Tabela 2. Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial completo 2 <sup>3</sup> .....	24
Tabela 3. Fatores e níveis do planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> .....	35
Tabela 4. Resultados experimentais da HECAS da (+)-pulegona para execução do planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> .....	41
Tabela 5. Estimativa dos efeitos principais, suas interações e erros padrão (%) para o planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .....	42
Tabela 6. Coeficientes de correlação entre as variáveis de resposta.....	43
Tabela 7. Hidrogenação eletrocatalítica (HECAS) de cetonas $\alpha,\beta$ -insaturadas.....	59
Tabela 8. Hidrogenação eletrocatalítica (HECAS) de acetofenonas utilizando eletrodo de Cu.....	62
Tabela 9. Hidrogenação eletrocatalítica (HECAS) de aldeídos aromáticos e olefinas conjugadas.....	63

**ÍNDICE DE ESQUEMAS**

Esquema 1. Metoxilação anódica do furano e seus derivados.....	7
Esquema 2. Hidrogenação catalítica estereosseletiva da 3,3,5-trimetilciclohexanona	11
Esquema 3. Hidrogenação catalítica do cis-2,3-difenil-2-buteno.....	12
Esquema 4. Redução de substratos carbonilados mediante o uso de NaBH <sub>4</sub> como agente redutor.....	13
Esquema 5. Hidrogenação eletrocatalítica da carvona; cada etapa consome dois protons e dois elétrons.....	18
Esquema 6. Hidrogenação eletrocatalítica do citral.....	19
Esquema 7. Hidrogenação da (+)-Pulegona.....	39
Esquema 8. Efeito regioespecífico do grupo metil na hidrogenação da (+)-pulegona.....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA – Análise da Variância

DMF – dimetilformamida

EDX – Espectroscopia Dispersiva de Raios-X

EtOH – Etanol

HC – Hidrogenação Catalítica

HCH – Hidrogenação Catalítica Homogênea

HCHT – Hidrogenação Catalítica Heterogênea

HEC – Hidrogenação Eletrocatalítica

HECAS – Hidrogenação Eletrocatalítica com Ânodo de Sacrifício

/so-PrOH – Isopropanol

MeOH – Metanol

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Ni-Ra – Niquel Raney

PF – Planejamento Fatorial

PFC – Planejamento Fatorial Completo

PFF – Planejamento Fatorial Fracionário

RE – Redução Eletroquímica

THF – Tetrahidrofurano

## Resumo

Um planejamento fatorial  $2^4$  completo foi empregado na análise dos principais fatores que podem influenciar a hidrogenação eletrocatalítica da (+)-pulegona, usando ânodo de sacrifício de Ni (HECAS). Foram avaliados os seguintes fatores de controle: co-solvente ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  ou  $\text{H}_2\text{O}/\text{etileno glicol}$  (1:1)), temperatura ( $25^\circ\text{C}$  ou  $50^\circ\text{C}$ ), material catódico (Cu ou liga Fe/Ni (64:36)) e eletrólito de suporte ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  ou  $\text{NH}_4\text{Ac}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ )). O uso do ânodo de sacrifício de níquel tem dupla finalidade: permitir o uso de uma célula de compartimento único e ativação da superfície catódica. A análise dos efeitos dos fatores e suas possíveis interações revelou que a temperatura não tem efeito significativo para o sistema estudado (HECAS). Os fatores de maior influência nos resultados foram co-solvente (MeOH) e eletrólito de suporte ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). A matriz catódica apresentou um efeito menos significativo no processo de HECAS. O desempenho dos materiais catódicos, Cu e Fe/Ni, foram semelhantes, contudo, na validação do método, o uso de uma matriz de Fe mostrou que este fator pode ter maior influência sobre o processo devido à morfologia e qualidade do depósito de Ni obtido.

Para validação do método foram estudadas quatro classes de compostos: (i) cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, (ii) cetonas aromáticas, (iii) olefinas conjugadas e (iv) aldeídos aromáticos. Para este grupo de compostos foi observado que fatores externos ao processo de HECAS, como: extensão da conjugação do substrato, tipo e posição do substituinte, também podem influenciar nos resultados.

*Palavras chave: Eletroquímica, hidrogenação eletrocatalítica, quimiometria, planejamento fatorial, Pulegona.*

## Abstract

A full factorial design  $2^4$  was used in the analysis of the main factors that can influence the electrocatalytic hydrogenation of the (+)-pulegone, using a Ni sacrificial anode (HECAS). The following factors of control had been appraised: co-solvent ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  or  $\text{H}_2\text{O}/\text{ethylene glycol}$  (1:1)), temperature ( $25^\circ\text{C}$  or  $50^\circ\text{C}$ ), cathodic material (Cu or Fe/Ni (64:36) alloy) and supporting electrolyte ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  or  $\text{NH}_4\text{Ac}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ )). The use of Ni sacrificial anode has pair purpose: to allow the use of an undivided cell and the activation of the cathodic surface. The analysis of the effect of the factors and its possible interactions disclosed that the temperature does not have significant effect for the studied system (HECAS). The factors of highest influence in the results had been co-solvent (MeOH) and supporting electrolyte ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). The cathodic matrix presented a less significant effect in the HECAS process. The performance of the cathodic materials, Cu and Fe/Ni, had been similar, however, in the validation of the method, the use of a matrix of Fe showed that this factor can have greater influence on the process due to morphology and quality of the Ni deposit. For validation of the method four composite groups had been studied: (i)  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones, (ii) aromatic ketones, (iii) conjugated olefins and (IV) aromatic aldehydes. For this group of composites it was observed that external factors to the HECAS process, as: extension of the substrate conjugation, type and position of the substituent, can also influence in the results.

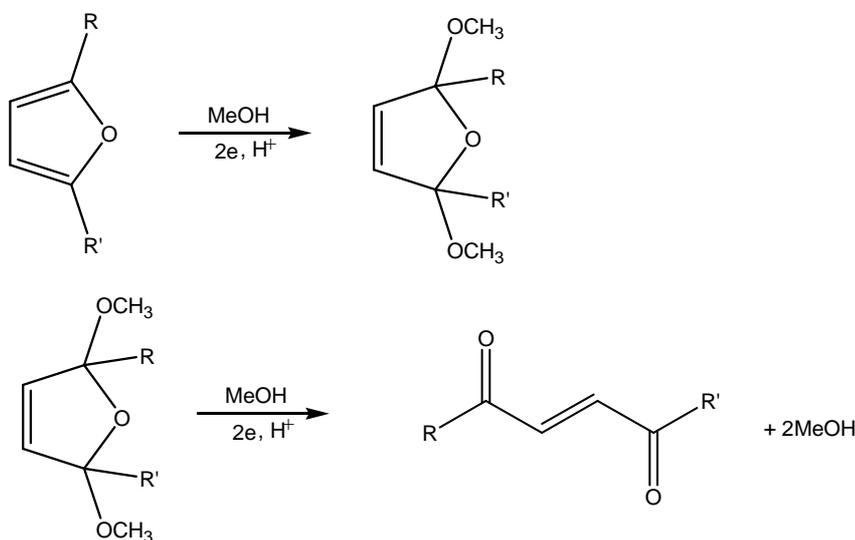
*Key words: Electrochemistry, Electrocatalytic hydrogenation, chemometrics, factorial design, Pulegone.*

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Eletrossíntese Orgânica

Em 1834, o químico britânico Michael Faraday tornou-se o primeiro cientista a realizar uma eletrossíntese orgânica através da eletrólise de uma solução de acetato obtendo gás etano como produto.<sup>1</sup> No entanto, a primeira síntese eletroorgânica a tornar-se útil, foi realizada pela primeira vez por Kolbe em 1847.<sup>2</sup> Porém, o seu uso não perdurou muito tempo devido à ausência de técnicas instrumentais sofisticadas que fossem capazes de estudar a transferência de elétrons, a necessidade do uso de solventes não aquosos em condições estritamente anodras e a ocorrência de reações acopladas.<sup>3</sup>

Entre os anos de 1940 e 1960 a eletrossíntese orgânica passou a ter um importante papel na preparação de moléculas orgânicas que apresentavam viabilidade econômica no campo industrial<sup>4</sup> como, por exemplo, a fluoração eletroquímica de substratos orgânicos e a metoxilação anódica do furano e seus derivados (Esquema 1); neste último caso, transformando o furano em 2,5-dihidro-2,5-dimetóxfurano, após a passagem de 2 elétrons, podendo também levar à abertura do anel após a passagem de 4 elétrons.<sup>5</sup>



**Esquema 1.** Metoxilação anódica do furano e seus derivados.

<sup>1</sup> Faraday, M., *Ann. Phys. (Leipzig)*, 47, **1834**, 438.

<sup>2</sup> Kolbe, J., *J. Prakt. Chem.*, 41, **1847**, 138.

<sup>3</sup> Speiser, B., *Current Organic Chemistry*, **1999**, 3, 171

<sup>4</sup> Haupin, W. E.; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 279.

<sup>5</sup> Lund, H., *J. Electrochem. Soc.* 149 (4), **2002**, S21.

Atualmente a área de eletrossíntese orgânica tem mostrado ser um processo bastante interessante e tem sido largamente estudada pela comunidade científica. Neste contexto, foram implementados os primeiros processos eletroquímicos na produção de diversos compostos de interesse como, por exemplo: cloro, soda cáustica, magnésio, alumínio, adiponitrila (precursor do *Nylon*) etc.<sup>6,7,8,9</sup>

Sua eficiência do ponto de vista sintético, deve-se ao fato da via eletroquímica tornar possível a síntese de produtos dificilmente obtidos através dos métodos convencionais, pois as condições experimentais são flexíveis e permitem o trabalho em ampla faixa de potências. As vantagens da eletrossíntese orgânica são as seguintes:<sup>10,11</sup>

1. Especificidade e seletividade;
2. Pode ser aplicada a compostos termicamente sensíveis;
3. Favorece a formação de produtos de interesse evitando produtos secundários durante a reação;
4. É viável economicamente, pois o elétron pode ser considerado como um reagente barato;
5. Quantidades estequiométricas de agentes oxidantes e redutores são dispensados, tornando o processo menos agressivo ao meio ambiente;
6. Permite estudar o comportamento de reagentes e eletrodos em meio aquoso, bem como a obtenção das constantes cinéticas e termodinâmicas dos sistemas;
7. As reações exigem condições energéticas mais brandas e podem ser realizadas à pressão e temperatura ambientes;
8. Não exigem atmosfera inerte ou seca e podem usar H<sub>2</sub>O como solvente;
9. Apresenta simplicidade na purificação e isolamento dos produtos.

<sup>6</sup> Alkire, R. C.; *J. Chem. Ed.*, 60, **1983**, 274.

<sup>7</sup> Wagenknecht, J. H.; *J. Chem. Ed.*, 60, **1983**, 271.

<sup>8</sup> Danly, D.; *Hydrocarbon Process.* 161, **1981**.

<sup>9</sup> Danly, D.; *Chemistry and Industry.* 439, **1979**.

<sup>10</sup> Weinberg, N. L.; *J. Chem. Ed.*, 60, **1983**, 268.

<sup>11</sup> Simonet, J.; Baoux, P.; *L'Actualité Chimique*, 24, **1998**.

## 1.2. Reações de redução

No conceito original, a reação de redução era simplesmente vista como uma reação com hidrogênio. Mais tarde desenvolveu-se um conceito mais geral de redução envolvendo o ganho de elétrons, ou mais especificamente, a diminuição do número de oxidação dos átomos envolvidos neste processo. Por isso, em química orgânica o termo “redução” é muito utilizado para reações em que átomos de hidrogênio são adicionados a um grupo insaturado como: uma ligação C=C, -COOR, -CO-, -NO<sub>2</sub>, um núcleo aromático etc. A inserção de hidrogênio na molécula também pode provocar a clivagem da ligação entre os átomos, como acontece, por exemplo, com a redução de dissulfetos a tióis.

Na eletroquímica o termo “redução” é utilizado para reações que ocorrem no cátodo. A redução de uma molécula orgânica pode ocorrer diretamente na superfície do eletrodo, após receber um ou dois elétrons. Normalmente são geradas espécies altamente reativas como: radicais, ânions radicais e diânions. Por isso, na maioria dos casos se faz necessária a utilização de solventes e eletrólitos anidros. Outro inconveniente da redução direta de compostos orgânicos são as reações secundárias, principalmente a dimerização e decomposição.

Reações de redução onde H<sub>2</sub> é adicionado a duplas ou triplas ligações de substratos orgânicos como olefinas, aldeídos, cetonas, alcinos, aromáticos e outras funções podem ser perfeitamente realizadas através de processos de hidrogenação catalítica (HC) homogêneas ou heterogêneas, redução eletroquímica (RE) e hidrogenação eletrocatalítica (HEC). Na redução de grupos funcionais específicos, todos os métodos descritos acima podem ser igualmente utilizados, levando à completa redução de um composto insaturado, porém, o maior objetivo destes processos sempre é a seletividade. Todos os métodos descritos acima oferecem caminhos para este fim, porém o critério que levará à escolha de um deles dependerá da especificidade requerida e da estequiometria do produto desejado.<sup>12</sup>

<sup>12</sup> Carruthers W. *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3<sup>rd</sup> ed. Cambridge University Press, 1986, cap. 7.

### 1.2.1. Hidrogenação Catalítica

A HC apresenta-se como uma das mais versáteis ferramentas para a síntese de compostos orgânicos e oferece vantagens por ser de alta simplicidade experimental e facilmente adaptável ao trabalho em micro e larga escala e até mesmo em nível industrial. O uso da HC permite a redução de diversos grupos funcionais levando, freqüentemente, a reações com elevadas quimio-, régio- e estereosseletividade.<sup>13,14,15</sup>

A HC de compostos orgânicos é uma das reações mais estudadas na catálise heterogênea, podendo ser aplicada na indústria petroquímica, alimentícia e farmacêutica. A HC é também efetuada em escala laboratorial através da agitação da solução do composto a ser reduzido, com um catalisador heterogêneo e sob atmosfera de gás hidrogênio. Ao fim da reação o catalisador insolúvel é separado por filtração simples, a fim de deixar a solução livre de reagentes contaminantes, e o solvente evaporado. O método é rápido, limpo e em muitos casos pode ser realizado sob condições mais brandas, ou seja, à temperatura e pressões ambientes. Em outros casos, elevadas temperaturas (100 - 400°C) e pressões (100 - 300 atm) são necessárias, tornando o processo caro, pois há necessidade de equipamentos especiais de alta pressão, elevando o custo operacional.<sup>16,17</sup> Além disso, tais condições originam problemas como: decomposição térmica, isomerização e polimerização.<sup>18,19,20</sup>

Os catalisadores mais utilizados no processo de HC são: platina, paládio, ródio, rutênio, níquel e níquel de Raney (Ni-Ra). Ambos os metais, sob a forma de sólidos finamente dispersos ou adsorvidos em suportes como carbono ou alumina, e também complexos solúveis destes metais exibem atividade catalítica.<sup>16,18,21</sup> O catalisador de Ni-Ra, uma forma ativada de níquel finamente dividido, é amplamente

<sup>13</sup> Mcgrath, M. P.; Sall, E. D.; Tremont, S. J.; *Chem. Rev.* 95, **1995**, 381.

<sup>14</sup> Casadei, M. A.; Pletcher, D.; *Elect. Acta.*33, **1988**, 117.

<sup>15</sup> House, H. O.; *Modern Synthetic Reactions*, 2<sup>nd</sup> ed., W. A. Benjamin: Menlo Park, **1972**, cap. 1.

<sup>16</sup> Augustine, R. L., *Catalysis of organic reactions*, Marcel Dekker, INC. New York, **1984**.

<sup>17</sup> Citiu, C. M.; Brisach-Wittmeyer, A.; Ménard, H., *J. of Catal.* 245, **2007**, 191.

<sup>18</sup> Pintauro, P. N.; Bontha, J. R.; *J. Appl. Electrochem.* 21, **1991**, 799.

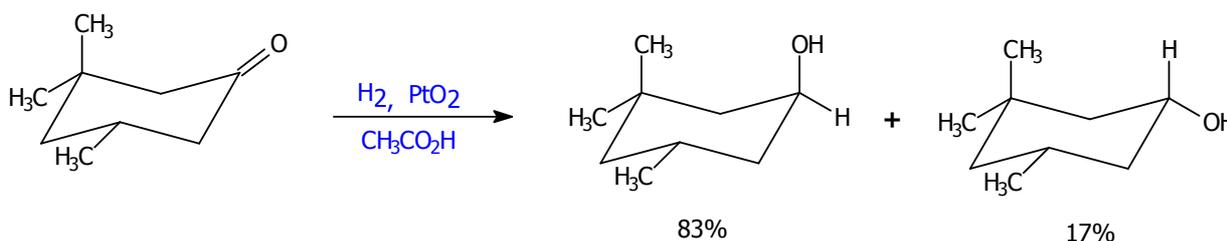
<sup>19</sup> Santori, G. F.; Moglioni, A. G.; Vetere, V.; Iglesias, G. Y. M.; Casella, M. L.; Ferretti, O. A., *App. Cat. A: Gen.* 269, **2004**, 215.

<sup>20</sup> Enache, D. I.; Hutchinngs, G. J.; Taylor, S. H.; Stitt, E. H. *Catal. Today.* 105, **2005**, 569.

<sup>21</sup> Mercadante, L.; Neri, G.; Donato, A.; Galvano, S., *J. of Molec. Catal. A: Chemical*, 105, **1996**, 93.

utilizado em indústrias no trabalho em médias e altas pressões<sup>22</sup>. O Ni-Ra é preparado por tratamento de uma liga de alumínio-níquel em solução aquosa de hidróxido de sódio. Após dissolução do alumínio, forma-se o níquel metálico que é capaz de absorver o hidrogênio gasoso liberado no processo de HC. Para algumas aplicações, pode-se utilizar Ni-Ra recentemente preparado, sem a necessidade de pressão adicional de hidrogênio gasoso.<sup>23,24</sup> Os catalisadores de paládio e de ródio são geralmente depósitos do metal na superfície de suportes inertes, tais como alumina e sulfato de bário.<sup>19,22</sup>

Reações de HC ocorrem na superfície do catalisador metálico e são passíveis de estereocontrole, sendo a face menos impedida do substrato atacada preferencialmente pelo hidrogênio. Por exemplo, a redução da 3,3,5-trimetilciclohexanona ocorre estereosseletivamente pela face *Re* (ataque pseudo-equatorial), pois o ataque pseudo-axial é dificultado estericamente pela presença da metila axial em C3 (Esquema 2).<sup>24</sup>



**Esquema 2.** Hidrogenação catalítica estereosseletiva da 3,3,5-trimetilciclohexanona.

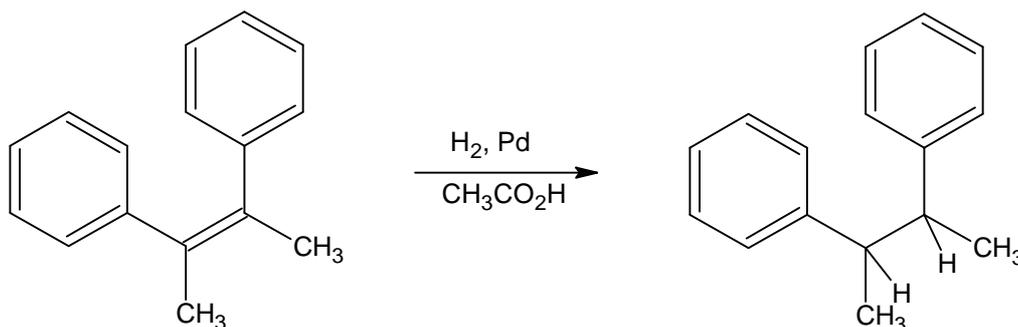
Outro importante detalhe a ser levado em consideração é que ambos os hidrogênios ligam-se do mesmo lado da ligação dupla, dando um produto de adição *cis*, ou seja, a reação ocorre através de uma estereoquímica *sin*. O esquema abaixo mostra a hidrogenação do *cis*-2,3-difenil-2-buteno na qual a configuração do produto existe, predominantemente, na configuração mais estável, na qual os grupos fenila estão na posição *anti*.<sup>22,25</sup>

<sup>22</sup>Allinger, N. L.; Cava, M. P.; De Jongh, D. C.; Johnson, C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L., *Química Orgânica*, 2ª edição. Editora Guanabara Dois S. A. 1978, cap. 14.

<sup>23</sup>Costa, P.; Pilli, R.; Pinheiro, S.; Vasconcellos, M., *Substâncias carboniladas e derivados*. Porto Alegre, Bookman, 2003, cap. 1.

<sup>24</sup>Milos, H., *Reduction in organic chemistry – (Ellis Horwood series in chemical science)*, 1984.

<sup>25</sup>McMurry J., *Química Orgânica*, Ed.LTC, Rio de Janeiro, 4ª ed., 1997, cap.7.



**Esquema 3.** Hidrogenação catalítica do cis-2,3-difenil-2-buteno.

A HC pode ser de dois tipos, heterogênea ou homogênea. Em ambos os casos a adição de hidrogênio molecular à dupla ligação é conduzida pelo catalisador. Na hidrogenação catalítica heterogênea (HCHT) o catalisador é um metal finamente dividido, geralmente platina, paládio ou níquel que sempre leva à formação de produto com conformação *cis*.<sup>22-25</sup> A hidrogenação catalítica homogênea (HCH) possui grande importância na síntese enantiosseletiva e para tanto, são utilizados complexos de metais de transição coordenados a ligantes contendo um centro estereogênico, capaz de realizar o reconhecimento quiral do reagente a fim de originar produtos com excesso enantiomérico. A (HCH) oferece a seletividade não encontrada na HCHT. A desvantagem deste método é a dificuldade em separar o catalisador do produto da reação, porém métodos de separação, onde o catalisador é fixado por ligação química a um polímero sólido e insolúvel, já foram desenvolvidos facilitando a separação.<sup>26</sup>

### 1.2.2. Reduções usando hidretos como nucleófilos

Cinqüenta anos após a introdução da HC (1897) como metodologia de síntese orgânica, outra descoberta, de comparável importância, foi publicada: a síntese<sup>27</sup> e aplicação<sup>28</sup> de hidretos de alumínio e lítio (LiAlH<sub>4</sub>) e boridretos de lítio e sódio (LiBH<sub>4</sub> e NaBH<sub>4</sub>) na redução de substratos orgânicos. O desenvolvimento desta técnica permitiu o aperfeiçoamento e elaboração de novas técnicas de

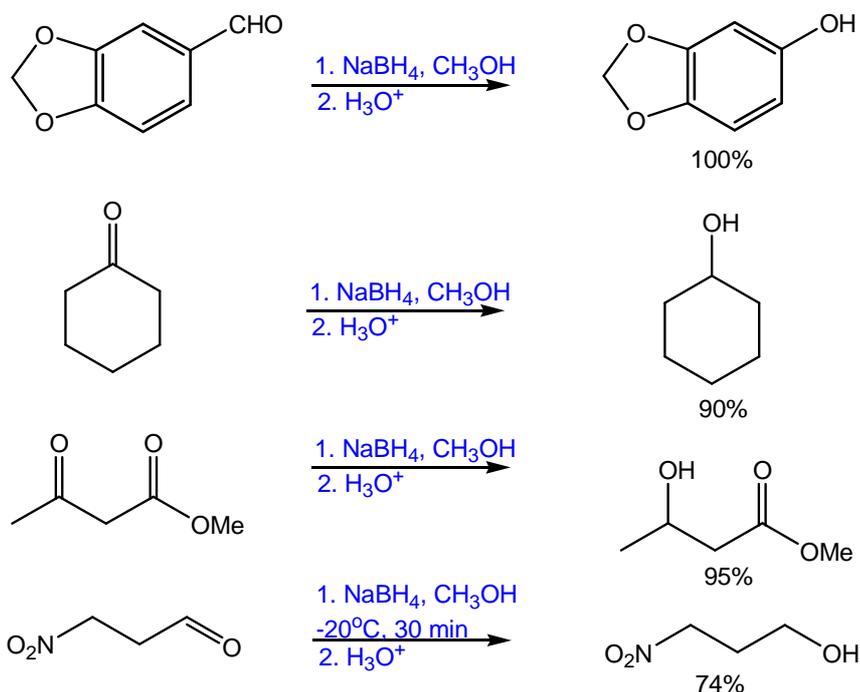
<sup>26</sup> Purgato, F. S., *Tese de doutorado*, USP, Ribeirão Preto, SP, 2005.

<sup>27</sup> Finholt, A. E.; Bond, A. C.; Schlesinger, H. I., *J. Am. Chem. Soc.* 69, **1947**, 1199.

<sup>28</sup> Nystrom, R. F.; Brown, W. G., *J. Am. Chem. Soc.* 69, **1947**, 1197.

redução que, outrora eram realizadas com agentes de redução como: zinco, ferro e sulfeto de hidrogênio.<sup>24</sup>

Vários doadores de hidreto estão disponíveis comercialmente, destacando-se o  $\text{NaBH}_4$  e o  $\text{LiAlH}_4$ . A reatividade destes reagentes está relacionada com a diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e o átomo central do ânion. O  $\text{LiAlH}_4$  é um reagente doador de hidreto muito mais poderoso que o  $\text{NaBH}_4$ , pois a diferença de eletronegatividade é maior para a ligação  $\text{Al} - \text{H}$  do que para a ligação  $\text{B} - \text{H}$  ( $\Delta_{(\text{B} - \text{H})} = 0,1$  a  $\Delta_{(\text{Al} - \text{H})} = 0,5$ ). Quanto maior for esta diferença, mais o hidreto ficará disponível para atuar como nucleófilo. Mas fatores como custo moderado, facilidade de manipulação e a quimiosseletividade fazem do  $\text{NaBH}_4$  o reagente mais utilizado nas reduções de grupos carbonílicos (Esquema 4).<sup>29</sup> Todavia, a utilização deste reagente em processos convencionais de redução faz surgir uma grande quantidade de resíduos tóxicos, algo que do ponto de vista ambiental, torna-se inaceitável quando aplicado em escala industrial.<sup>19</sup>



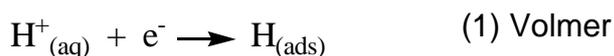
**Esquema 4.** Redução de substratos carbonilados mediante o uso de  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor<sup>23</sup>.

<sup>29</sup> Carey, F.; Sundberg, R. J., *Advanced Organic Chemistry – Part B: Reactions and Synthesis*, 3ª edição, 1993, Plenum Press, cap. 5.

### 1.2.3. Hidrogenação eletrocatalítica

A geração eletroquímica de hidrogênio “*in situ*” é um processo atraente na hidrogenação catalítica, que dispensa a necessidade de suprimento de gás hidrogênio, pois o mesmo já é produzido sob forma ativa eliminando-se problemas de envenenamento do catalisador.<sup>30</sup>

A HEC é conhecida desde o início do século passado<sup>31</sup>, 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, após serem gerados pela descarga eletrônica de prótons. O sucesso da técnica está relacionado à conjugação de dois mecanismos: geração eletroquímica de hidrogênio, seguida da hidrogenação catalítica (HC).<sup>32,33</sup> Na primeira etapa ocorre a eletrorredução da água (ou íons hidrônio) gerando hidrogênio molecular que permanece adsorvido na superfície do eletrodo (reação de Volmer). A geração de hidrogênio é observada na superfície catódica sob forma de bolhas que podem ser geradas pela combinação de dois átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície metálica (reação de Tafel) antes de reagir com a molécula orgânica também adsorvida, ou através da associação de um próton e um átomo de H (desorção eletroquímica – etapa de Heyrovsky):



A HEC envolve mais três etapas (Figura 1): a adsorção do substrato no cátodo, hidrogenação da insaturação e a desorção do produto de hidrogenação da superfície do eletrodo.<sup>32,34</sup> No entanto, há uma competição entre a hidrogenação e a desorção do hidrogênio por um caminho eletroquímico (etapa 3) e/ou químico (etapa

<sup>30</sup> Coche, L.; Moutet, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 109, **1987**, 6887.

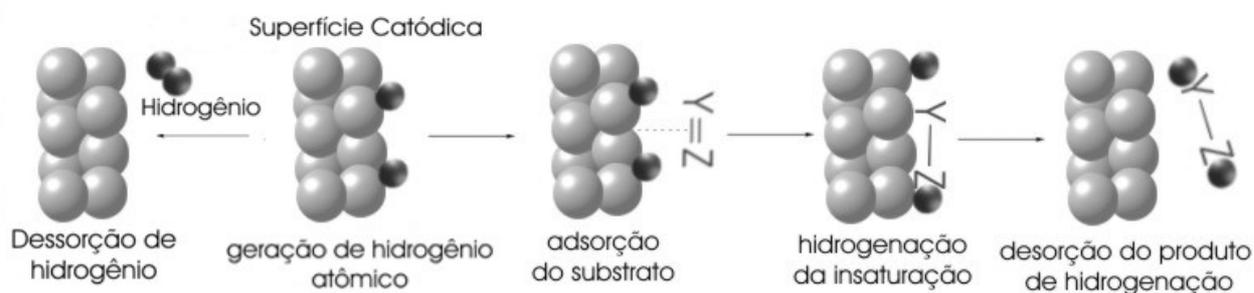
<sup>31</sup> Moutet J.-C.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, 309; Moutet J.-C.; *Actual. Chimique* **1998**, 63.

<sup>32</sup> Haber, F. *Phys. Chem.* 32, **1900**, 193.

<sup>33</sup> Dubé, P.; Kerdouss, F.; Laplante, F.; Proulx, P.; Brossard, L.; Ménard, H. *J. Appl. Elect.* 33, **2003**, 541.

<sup>34</sup> Pintauro, P. N.; Bontha, J. R.; *J. Appl. Electrochem.* 21, **1991**, 799.

2). Esta competição depende de fatores como: substrato, eletrodo e condições reacionais.<sup>35</sup>



**Figura 1.** Mecanismo de hidrogenação de substratos insaturados.

A HEC normalmente é realizada a temperaturas mais brandas que as tradicionalmente empregadas em reações de HC, por exemplo, a glucose pode ser hidrogenada eletrocataliticamente a sorbitol a uma temperatura próxima de 60°C<sup>36</sup>, no entanto a hidrogenação catalítica correspondente requer temperaturas mais altas (80–140°C) e pressões elevadas (20–140 atm).<sup>37</sup>

A HEC apresenta as seguintes vantagens sobre o processo de HC: o hidrogênio é gerado *in situ*, na superfície do eletrodo, eliminando problemas de estocagem e transporte de gás; a quantidade de hidrogênio produzido pode ser controlada ajustando-se o potencial ou a densidade de corrente a ser empregada, podendo aumentar a seletividade do processo; as condições experimentais são mais brandas (temperatura e pressão ambiente) já que o hidrogênio é produzido sob uma forma ativada e eliminam-se problemas relacionados com envenenamento do catalisador; a barreira cinética causada pela dissociação do hidrogênio molecular é superada e o fato de potenciais catódicos serem aplicados ao catalisador pode, em alguns casos, diminuir ou até mesmo evitar a adsorção de venenos na superfície catódica.<sup>35,38,39,40</sup>

<sup>35</sup> Mahdavi, B.; Chambrion, P.; Binette, J.; Martel, E.; Lessard, J., *Can. J. Chem.*, 73, 1995, 847.

<sup>36</sup> K. Park, P.N. Pintauro, M.M. Baizer, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 132, **1985**, 1850.

<sup>37</sup> J. Wisniak, M. Hershkowitz, S. Stein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 13, **1974**, 232.

<sup>38</sup> Pontólio, J. O. S.; Purgato, F. L. S.; Romero, J. R., *Quim. Nova*, 27 (4), **2004**, 550.

<sup>39</sup> Santana, D. S.; Melo, G. O.; Lima, M. V. F.; Daniel, J. R. R.; Areias, M. C. C.; Navarro, M. *J. Electroanal. Chem.* 569, **2004**, 71.

<sup>40</sup> Robin, D.; Comtois, M.; Martel, A.; Lemieux, R.; Cheong, A. K.; Belot, G.; Lessard, J. *Can. J. Chem.* 68, **1990**, 1218.

#### 1.2.4. HEC de substratos orgânicos insaturados

Catalisadores como Ni, Pt, Pd e Rd podem ser utilizados na hidrogenação eletrocatalítica (HEC) de uma variedade de compostos orgânicos como: hidrocarbonetos aromáticos e insaturados<sup>39,41,42,43</sup>, glucose<sup>34,44</sup>, diaminas e amino-nitrilas<sup>45</sup>, dicetonas<sup>46</sup>, nicotina<sup>47</sup>, aldeídos, cetonas e ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados etc.<sup>37,39,41,48,49</sup> Entretanto, superfícies metálicas de níquel têm sido mais freqüentemente usadas como catalisadores devido ao baixo custo e a possibilidade de preparo de altas áreas superficiais.

Menini *et al.*<sup>50</sup> verificaram que a HEC sob corrente controlada, pressão média (3-41 atm) de um gás inerte (N<sub>2</sub>), temperaturas de 81 a 110°C e Ni-Ra como cátodo, levam a rendimentos da ordem de 99% para a hidrogenação do fenantreno, gerando os dois octahidrofenantrenos (91%) e produtos di-(3%) e tetra-hidrogenados (5%), com uma eficiência eletroquímica de cerca de 94%.

Raju *et al.*<sup>51</sup> realizaram estudos de HEC em ácidos  $\alpha$ -aril acrílicos em superfícies de níquel com bons resultados (64-68%). Mahdavi e co-autores<sup>35</sup>, usando eletrodos de níquel fractal, realizaram um estudo da HEC com olefinas conjugadas (2-cicloexen-1-ona, acetilcicloexeno, 3-isopropilideno- 6-metil-2-cicloexen-1-ona, etc.), que revelou a alta seletividade de hidrogenação (99%) com relação a duplas conjugadas em  $\alpha,\beta$  à carbonila, quando comparados aos dados obtidos com a utilização de eletrodos de boreto de níquel e Ni-Ra. No entanto, Dabo *et al.*<sup>52</sup> também realizaram um estudo de HEC com 2-cicloexen-1-ona para obtenção da cicloexanona e verificaram que ao utilizar eletrodos de Ni e Cu como catalisadores, a seletividade foi muito maior quando comparada ao uso do eletrodo de níquel fractal.

<sup>41</sup> Christensen, L.; Miller, L. L. *J. Org. Chem.* 43, **1978**, 2059.

<sup>42</sup> Santana, D. S.; Lima, M. V. F.; Daniel, J. R. R.; Navarro, M. *Tetrahedron Lett.*, 44, **2003**, 4725.

<sup>43</sup> Van Druten, G. M. R.; Labbé, E.; Paul-Boncour, V.; Périchon, J.; Percheron-Guégan, A., *J. Electroanal. Chem.* 487, **2000**, 31.

<sup>44</sup> K. Park, P.N. Pintauro, M.M. Baizer, K. Nobe, *J. Appl. Electrochem.* 16, **1986**, 941.

<sup>45</sup> Y. Song, P.N. Pintauro, *J. Appl. Electrochem.* 21, **1991**, 21.

<sup>46</sup> Cornier, R. A.; McCauley, M. D., *Synth. Commun.* 18, **1988**, 675.

<sup>47</sup> Astaf'eva, Z. M.; Sidoikin, P. B.; Krichevskii, L. A.; Kagarlitskii, A. D.; *Russian J. Appl.Chem.* 48, **2005**, 584.

<sup>48</sup> Júnior, J. G. S.; Goulart, M. O. A.; Navarro, M., *Tetrahedron.* 55, **1999**, 7405.

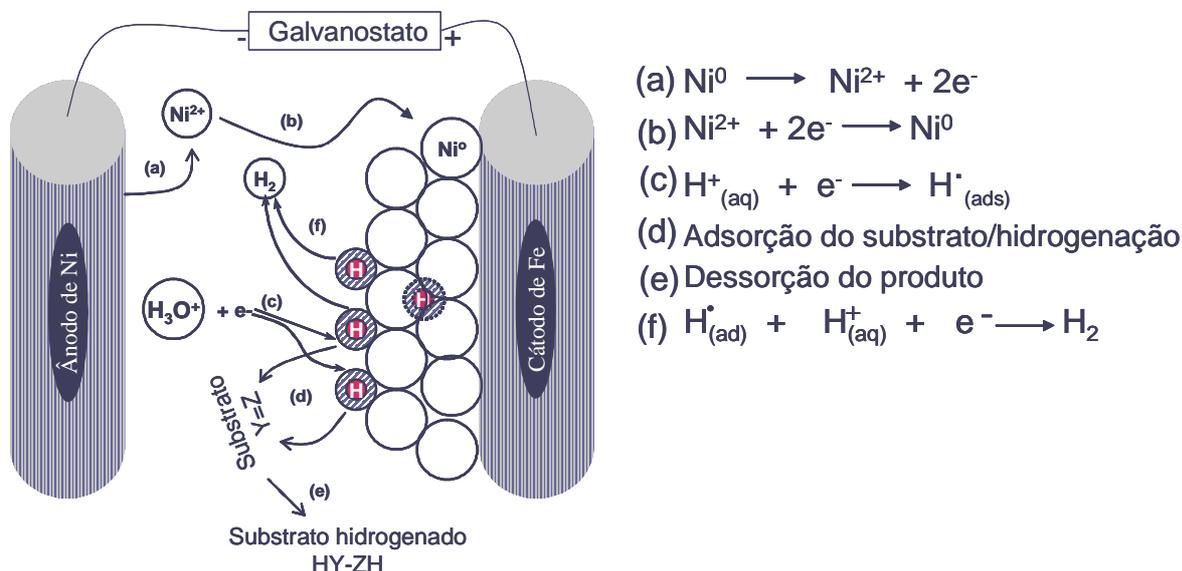
<sup>49</sup> Horányi, G.; Torkos, K., *J. Electroanal. Chem.*, 136, **1982**, 301.

<sup>50</sup> Menini, R.; Martel, A.; Ménard, H.; Lessard, J.; Vittori, O.; *Electrochim. Acta.* 43, **1998**, 1697.

<sup>51</sup> Raju, R. R.; Damodar, J.; Reddy, S. J., *Electrochem. Comm.* 4, **2004**, 115.

<sup>52</sup> Dabo, P.; Mahdavi, B.; Ménard, H.; Lessard, J., *Electrochim. Acta.* 42, **1997**, 1457.

Alguns materiais alternativos também têm sido estudados na HEC de compostos orgânicos olefínicos, tais como:  $\text{LaNi}_5$  como material catódico, solventes polares como meio reacional, sob pressão e temperatura ambientes.<sup>53</sup> Navarro *et al.*<sup>39,42</sup> desenvolveram um sistema eletrocatalítico para hidrogenação de aldeídos, cetonas e olefinas conjugadas usando um ânodo de sacrifício de níquel (HECAS) (Figura 2). O ânodo de níquel foi utilizado por ter dupla função no sistema: ânodo de sacrifício e ativador do material do cátodo usado como catalisador. Este processo permite a utilização de uma célula de compartimento único e a constante deposição de níquel no cátodo, simultânea ao processo de HEC do substrato, permitindo a constante renovação da superfície do catalisador e impedindo o envenenamento do mesmo após certo período de catálise.



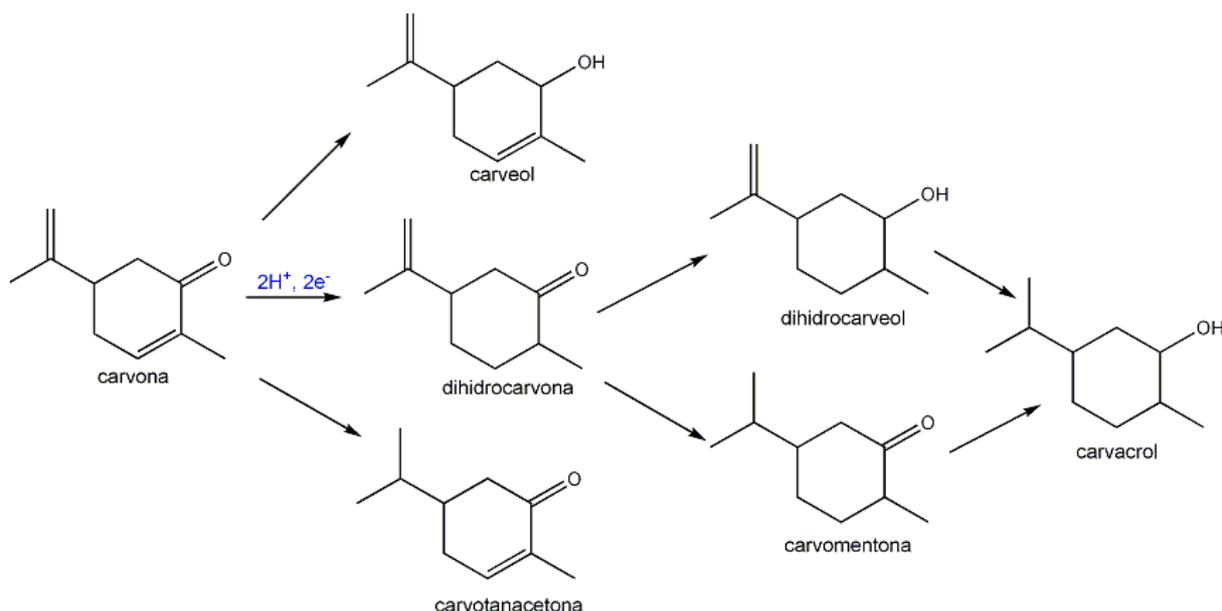
**Figura 2.** Representação do sistema para HECAS.

Zouaoui *et al.*<sup>54</sup> desenvolveram um novo material catódico para HEC de cetonas e enonas. Este material consta de micropartículas de níquel dispersas em um filme de poli(pirrol-alquilamônio). O uso de micropartículas depositadas na matriz polimérica aumenta a área específica do eletrodo levando a uma maior eficiência catalítica. Um dos substratos submetidos ao estudo foi a (*R*)-(-)-carvona, uma ciclohexenona conjugada contendo uma ligação C=C exocíclica. Resultados revelaram que após a passagem de  $6 \text{ F mol}^{-1}$  a carvona foi quantitativamente

<sup>53</sup> Van Druen, G. M. R.; Labbé, E.; Paul-Boncour, V.; Périchon, P.; Percheron-Guégan, A., *J. of Electroanal. Chem.*, 487, **2000**, 31.

<sup>54</sup> Zouaoui, A.; Stéphan, O.; Ourari, A.; Moutet, J.-C., *Elect. Acta*, 46, **2000**, 49.

hidrogenada a dihidrocarvona (32%), dihidrocarveol (35%), carvacrol (17%) e carvomentona (61%) com boa eficiência de corrente (61%) (Esquema 5). Apesar da boa eficiência de corrente e das elevadas conversões obtidas, o processo mostrou baixa seletividade com relação à hidrogenação da ligação C=C conjugada à carbonila, além disso, o novo material catódico empregado tem baixa estabilidade necessitando de um depósito adicional de níquel a cada ciclo catalítico.



**Esquema 5.** Hidrogenação eletrocatalítica da carvona; cada etapa consome dois prótons e dois elétrons.

Rubinskaya *et al.*<sup>55,56,57,58,59</sup> estudaram a influência da composição do solvente, do pH no meio reacional e do tipo de eletrodo (Cu e Ni) para a HEC do citral e observaram que a natureza do solvente pode influenciar fortemente o rendimento dos produtos desta reação (Esquema 6; Tabela 1). A proporção de DMF adicionado, assim como a utilização de outros solventes, promove uma modificação na proporção dos vários produtos de hidrogenação, além de influenciar na atividade do catalisador, diminuindo a eficiência do mesmo<sup>56</sup>. A adição de um ácido fraco ao

<sup>55</sup> Rubinskaya, T. Y.; Korotayeva, L. M.; Gulyai, V. P.; *Russ. Chem. Bull.* **42**, **1993**, 1830. (CA 122:276508s).

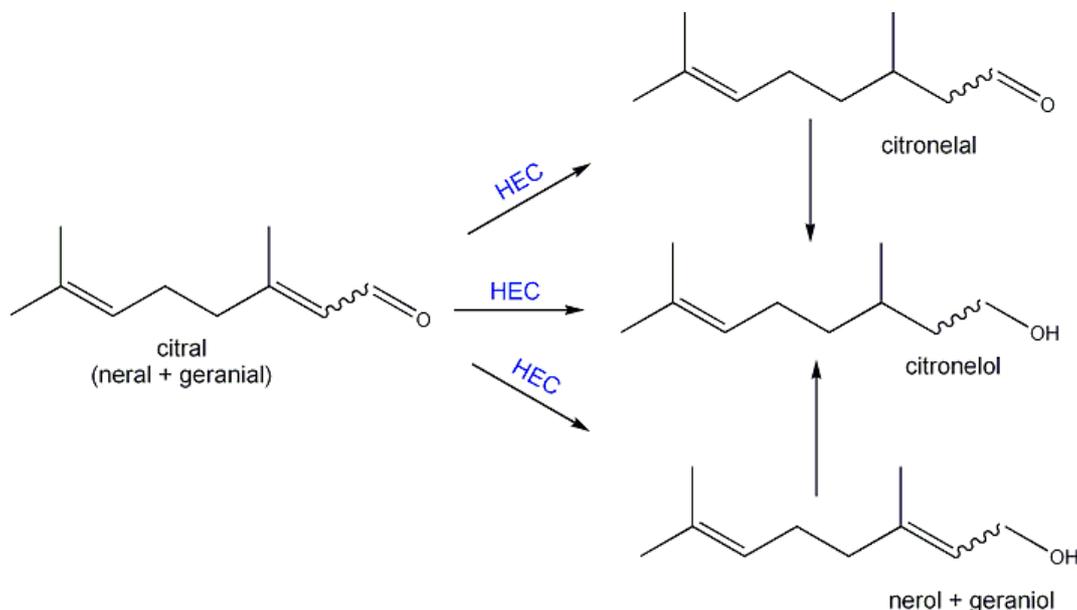
<sup>56</sup> Korotayeva, L. M.; Rubinskaya, T. Y.; Gulyai, V. P.; *Russ. Chem. Bull.* **42**, **1993**, 1835. (CA 122:276509t).

<sup>57</sup> Rubinskaya, T. Y.; Korotayeva, L. M.; Gulyai, V. P.; *Russ. Chem. Bull.* **45**, **1996**, 74. (CA 125:11142y).

<sup>58</sup> Korotayeva, L. M.; Rubinskaya, T. Y.; Gulyai, V. P.; *Russ. Chem. Bull.* **46**, **1997**, 459. (CA 127:226487s).

<sup>59</sup> Korotayeva, L. M.; Rubinskaya, T. Y.; Gulyai, V. P.; *Russ. Chem. Bull.* **47**, **1998**, 1487. (CA 129:295172p).

sistema também pode ajudar na obtenção de melhores rendimentos dos produtos de hidrogenação: citronelol, geraniol e nerol<sup>57</sup>.



**Esquema 6.** Hidrogenação eletrocatalítica do citral.

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), variam bastante em função do método de deposição empregado<sup>58</sup>.

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

H <sub>2</sub> O:solvente (%)*	Reagente recuperado (%)	Produtos (%)		
		Citronelol	Nerol + geraniol	citronelal
DMF (40%)	-	74	16	-
DMF (40%):MeOH (5%)	-	35	23	10
DMF (40%):EtOH (10%)	-	38	19	-
DMF (75%)**	13	9	13	28
EtOH (40%)	15	6	39	14
<i>Iso</i> -PrOH (50%)**	23	-	15	2
EtOH (40%):DMF (10%)	33	-	28	14

\*v/v. \*\*Presença de [AcOH]=0,5 mol L<sup>-1</sup>

### 1.3. Triagem dos fatores

Apesar da facilidade do estudo e da grande quantidade de pesquisas realizadas na área, no início, a HEC não teve o mesmo sucesso da HC, provavelmente devido à necessidade de um aparato eletroquímico, condições reacionais e a fraca reatividade dos materiais eletródicos, aliada à baixa densidade de corrente necessária para a eficiência dos resultados.<sup>60</sup> Porém, na última década, eletrodos seletivos foram desenvolvidos com o intuito de demonstrar a influência de fatores como: pH e gás inerte<sup>50</sup>, eletrólito de suporte<sup>35</sup>, tipo de solvente<sup>40</sup>, presença de surfactantes<sup>61</sup> e mediadores<sup>62</sup> no processo de HEC, afetando sua eficiência eletroquímica<sup>42</sup>, seletividade<sup>63</sup> e conversão.<sup>64</sup>

A avaliação de cada um dos fatores envolvidos na HEC requer um grande número de experimentos. Para determinar a influência de todas as variáveis experimentais e de suas possíveis interações sobre as diferentes respostas de interesse é necessária a realização de um experimento de triagem.<sup>65</sup>

A triagem consta da seleção das variáveis a serem estudadas e que provavelmente interferem no sistema. Este procedimento pode ser feito mediante aplicação de planejamento fatorial ou através do conhecimento prévio do sistema. Neste último caso os fatores a serem levados em consideração para o estudo são eleitos, por critérios previamente estabelecidos, pelo experimentador.

Após selecionar é necessária a avaliação da metodologia experimental (tempo, custo, etc.). As variáveis que não foram selecionadas devem ser fixadas durante todo o experimento. Em seguida, deve-se escolher que planejamento usar para estimar a influência (o efeito) das diferentes variáveis no resultado. No estudo de triagem as interações entre as variáveis (interações principais) e as interações de segunda e terceira ordem, obtidas através de planejamentos fatoriais completos e/ou

<sup>60</sup> Beck, F., *Int. Chem. Eng.* 19, **1979**, 1.

<sup>61</sup> Chambrion, P.; Roger, L.; Lessard, J.; Béraud, V.; Mailhot, J.; Thomalla, M.; *Can. J. Chem.* 73, **1995**, 804.

<sup>62</sup> Silva, A. P.; Mota, S. D. C.; Bieber, L. W.; Navarro, M.; *Tetrahedron*. 62, **2006**, 5435.

<sup>63</sup> Dabo, P.; Mahdavi, B.; Ménard, H.; Lessard, J. *Electro. Acta.* 42 (9), **1997**, 1457.

<sup>64</sup> Couper, A. M.; Pletcher, D.; Walsh, F. C. *Chem. Rev.* 90, **1990**, 837.

<sup>65</sup> Lundstedt, T.; Seifert, E.; Abramo, L.; Theilin, B.; Nyström, A.; Pettersen, J.; Bergman, R.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 42, **1998**, 3.

fracionários, são de extrema importância para compreensão do comportamento do sistema.<sup>66,67,68</sup>

### 1.3.1 Princípios básicos de planejamento e análise de experimentos

Estatística é um termo que, merecidamente ou não, goza de pouca popularidade entre químicos, pesquisadores e engenheiros em geral. O assunto desperta certa antipatia, pois está relacionado a um grande volume de dados, valores, porcentagens, tabelas etc, onde estão escondidas as conclusões que estamos interessados. Na verdade, analisar os dados é apenas uma parte da Estatística, a outra parte é planejar os experimentos que produzirão os dados. Portanto, a essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos.<sup>69</sup>

Nos processos de fabricação das indústrias, por exemplo, existem vários fatores e níveis de regulagens, que influenciam as características de qualidade dos produtos. Porém, um problema comumente encontrado em indústrias ao realizar experimentos, é a necessidade de estudar simultaneamente o efeito desses fatores com diferentes níveis de regulagens. Neste caso, observa-se que o número de testes requerido para a experimentação tende a crescer à medida que a quantidade de fatores aumenta. Portanto, o número de experimentos industriais para o controle das variáveis se torna inviável, pois os custos e tempo de execução são elevados.

No entanto, o uso de planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, permite ao engenheiro (ou pesquisador) extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil fazendo um número mínimo de experimentos, reduzindo assim parâmetros como tempo, custo, mão de obra, etc.. Os planejamentos experimentais mais usados no Brasil são os fatoriais, completos ou fracionários, e também aqueles com pontos centrais.<sup>66</sup> Porém nesta monografia será dada ênfase ao planejamento fatorial completo (PFC).

---

<sup>66</sup> Neto, B. B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E., *Quim. Nova*, 29 (6), **2006**, 1401.

<sup>67</sup> Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C., *Quim. Nova*, 29 (2), **2006**, 338.

<sup>68</sup> Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O., *Quim. Nova*, 22 (5), **1999**, 724.

<sup>69</sup> Neto, B. B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, Ed. Unicamp: Campinas, **2001**.

### 1.3.2. Conceitos gerais de experimentação

A seguir são apresentados alguns conceitos e termos fundamentais para aplicação de técnicas de planejamento e análise de experimentos<sup>69,70</sup>:

**Variável de resposta:** são as variáveis dependentes que sofrem alguma variação quando estímulos são introduzidos propositalmente nos fatores que regulam ou ajustam o processo. Nos experimentos podem existir mais de uma variável de resposta ( $y$ ).

**Fatores de controle:** são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar. Nos experimentos os fatores podem ser representados por números arábicos (1, 2, 3...) ou por letras (A, B, C...).

**Fatores de ruído:** são os fatores, conhecidos ou não, que influenciam nas variáveis de resposta de um experimento. Cuidados especiais devem ser tomados ao realizar testes com esses fatores, pois é importante evitar que os efeitos produzidos pelos fatores de controle fiquem misturados ou mascarados com os efeitos provocados pelos fatores de ruído.

**Níveis dos fatores:** São as condições de operação dos fatores de controle investigados no experimento. Os níveis são identificados por nível baixo (-1) e nível alto (+1).

**Efeito principal:** é a diferença média observada na resposta quando se muda o nível do fator de controle investigado.

**Efeito de interação:** é a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator.

**Matriz de planejamento:** é o plano formal construído para conduzir os experimentos. Nesta matriz são incluídos os fatores de controle, os níveis e o tratamento experimental.

**Aleatorização:** é o processo de definir a ordem dos tratamentos da matriz experimental, através de sorteios ou por limitações específicas dos testes. A

---

<sup>70</sup> Galdámez, E. V. C., *Dissertação de mestrado*, USP, São Carlos, SP, 2002.

aleatorização dos experimentos é realizada a fim de evitar que distorções estatísticas nos resultados ocorram, isto é, que desvios atípicos sejam obrigatoriamente associados a determinadas combinações de níveis.

**Repetição:** é o processo de repetir cada uma das combinações (linhas) da matriz planejamento sob as mesmas condições de experimentação. Este conceito permite encontrar uma estimativa do erro puro, que é utilizado para determinar se as diferenças observadas entre os dados são estatisticamente significativas.

#### 1.3.4. Planejamento Fatorial Completo

O planejamento fatorial (PF) é uma ferramenta indicada para a fase inicial do procedimento experimental quando há necessidade de se definir os fatores mais importantes e estudar seus efeitos sobre a variável de resposta escolhida, permitindo, em posterior análise, a realização de um menor número de experimentos.

Esta técnica tem sido aplicada para diferentes sistemas e propósitos.<sup>71,72,73,74,75,76</sup> Sua simplicidade permite a extração e interpretação dos resultados, considerando todos os parâmetros envolvidos no experimento, além de fornecer o efeito das principais interações entre as variáveis selecionadas.

Para fazer um planejamento fatorial completo devem-se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis de fatores. Para  $k$  fatores, isto é,  $k$  variáveis controladas pelo experimentador, um planejamento fatorial completo de dois níveis consistirá de  $2^k$  ensaios diferentes. Nos PFs onde as variáveis são investigadas em dois níveis, é comum codificá-las pelos sinais  $-1$ , para o nível mais baixo, e  $+1$ , para o nível mais alto. Para fatores qualitativos (tipo de ácido, catalisador, liga metálica, eletrólito de suporte, solvente etc.) como não existem valores de alto ou baixo fica a critério do experimentador nomear seus níveis. A

<sup>71</sup> Kukula, P.; Cervený, L.; *Appl. Cat A: General*, 193, **2000**, 285.

<sup>72</sup> Ruotolo, L. A. M.; Gubulin, J. C.; *Chem. Eng. Journ.* 110, **2005**, 113.

<sup>73</sup> Ribeiro, E. S.; Dias, S. L. P.; Fujiwara, S. T.; Gushikem, Y.; Bruns, R. E.; *J. Appl. Electrochem.* 33, **2003**, 1069.

<sup>74</sup> Sotti, R.; Lima, E. C.; Benvenuti, E. V.; Piatnicki, C. M. S.; Dias, S. L.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova*. 29 (2), **2006**, 208.

<sup>75</sup> Costa, L. M.; Korn, M. G. A.; Castro, J. T.; Santos, W. P. C.; Carvalho, E. V.; Nogueira, A. R. A.; *Quim. Nova*. 29 (1), **2006**, 149.

<sup>76</sup> Anurukvorakun, O.; Suntornsuk, W.; Suntornsuk, L.; *J. of Chrom. A*, 1134, **2006**, 326.

atribuição dos sinais aos níveis superiores e inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes (Tabela 2). Os sinais para os efeitos de interação de 2ª ordem e de ordem superior entre todas as variáveis do PF são obtidos através do produto dos sinais originais das variáveis envolvidas. Desta maneira, é possível construir as colunas de sinais para todas as interações e, assim, elaborar a matriz de coeficientes de contraste.<sup>65-77</sup>

**Tabela 2.** Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>

Média	Efeitos principais			Interações*			
	1	2	3	12	13	23	123
+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	-	-	+	+
+	-	+	-	-	+	-	+
+	+	+	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	-	-	+
+	+	-	+	-	+	-	-
+	-	+	+	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+

Os efeitos para cada coluna da matriz de coeficientes de contraste (conforme Tabela 1) são dados pelas seguintes equações:

$$ef_{médito} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (4)$$

$$ef = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} y_{i(+)} - \sum_{i=1}^{n/2} y_{i(-)}}{n/2} \quad (5)$$

A equação 4 descreve o efeito para a média de todas as observações, enquanto a equação 5 descreve o cálculo do efeito para as variáveis e interações

<sup>77</sup> Liu, G.; Van Wie, B. J.; Leatzow, D.; Weyrauch, B.; Tiffany, T.; *Anal. Chim. Acta*, 408, 2000, 21. Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S.; *Statistics for experiments. An introduction to design, data analysis and model building*, Wiley: New York, 1978.

usando a diferença entre as médias das observações no nível mais ( $y_{i(+)}$ ) e as médias das observações no nível menos ( $y_{i(-)}$ ).

Normalmente, os resultados obtidos em experimentos de planejamento fatorial completo (PFC) ou fracionário (PFF) com repetições, consistem de uma pequena amostra representativa de uma população. Destes dados podemos obter a média amostral, a variância amostral e o desvio padrão amostral, como se segue:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^r y_i}{r} \quad (1)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^r (y_i - \bar{y})^2}{(r - 1)} \quad (2)$$

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^r (y_i - \bar{y})^2}{(r - 1)}} \quad (3)$$

em que  $r$  é o número de réplicas, isto é, o número de ensaios realizados em um mesmo ponto experimental (nível),  $y_i$  são os valores de cada observação individual,  $\bar{y}$  é o valor médio,  $s^2$  é a variância e  $s$  o desvio padrão.

Caso o experimento seja realizado em duplicata e de maneira aleatória, pode-se obter uma estimativa do erro puro além de evitar distorções estatísticas nos resultados. Com essa estimativa, tem-se um critério quantitativo para julgar se o modelo é uma boa representação das observações, ou se precisa ser modificado.

Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfícies de respostas pode ser executada para otimização do experimento. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores.<sup>67,70</sup>

Na literatura<sup>66-70</sup> existem diferentes métodos para avaliação dos efeitos e coeficientes significativos; entre os mais usados destacam-se a análise de variância (ANOVA) e o gráfico de probabilidade normal acumulada (distribuição normal)<sup>78</sup> e a

<sup>78</sup> Christensen, R.; *Analysis of variance, design and regression – applied statistical methods*, CRC: New York, 2000.

comparação de efeitos com uma medida independente da variabilidade. Porém, quase todos os estudos realizados se limitam a fazer uma ANOVA dos dados experimentais, esquecendo-se de tratar e desenvolver um modelo mostrando como os resultados da pesquisa ou as propriedades do sistema variam em função das mudanças nos níveis dos fatores experimentais.

## **1.4 Morfologia e Estrutura dos Materiais catódicos**

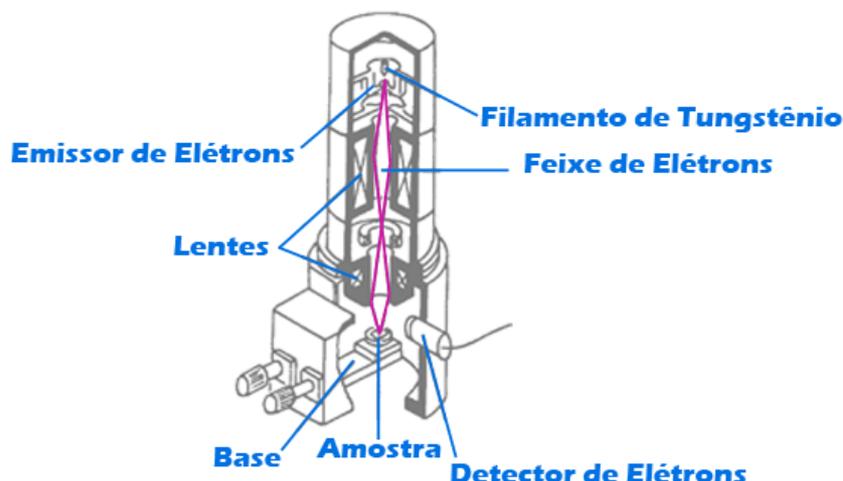
### **1.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).**

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento que tem a capacidade de fornecer informações morfológicas, topográficas, químicas, cristalográficas, elétricas e magnéticas. Durante a análise do MEV, um feixe dos elétrons é emitido por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV (Figura 3). Essa variação de voltagem permite a aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. Para produzir a imagem de MEV, o feixe de elétrons é varrido através da área que está sendo inspecionada, produzindo sinais que então são amplificados, analisados, e traduzidos em imagens topográficas. A interpretação da imagem de MEV é direta, pois geralmente é possível associar a imagem observada às características superficiais da amostra<sup>26,79,80</sup>.

---

<sup>79</sup> Alonso-Valente, N., *Electroquímica y Electrocatalisis-Técnicas de Investigación Aplicada a Sistemas Electroquímicos in situ y ex situ*, ed.N.Alonso-Vante, Vol.IIb, Buenos Aires, **2003**, 17-70.

<sup>80</sup> <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>. Acesso em 10/01/2007.



**Figura 3.** Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

#### 1.4.2. Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX).

O EDX (espectroscopia dispersiva de raio X) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância na caracterização petrográfica e estudo petrológico nas geociências. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas, ao invés da radiação emitida pela luz, ao qual estamos habitualmente acostumados), o EDX permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados.<sup>26,80</sup> Assim as superfícies catódicas utilizadas nas HECAS de várias classes de substratos orgânicos puderam ser caracterizadas por MEV-EDX, conforme mostrado no objetivo desta monografia.

## 2. OBJETIVOS

## Objetivo

Este trabalho tem como objetivos gerais o estudo dos parâmetros envolvidos no sistema de hidrogenação eletrocatalítica utilizando níquel como ânodo de sacrifício (HECAS), através de um tratamento estatístico e o desenvolvimento de um sistema eletrocatalítico de baixo custo para a hidrogenação de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, aldeídos e olefinas conjugadas, de modo a propiciar eficiência eletroquímica, conversão e seletividade elevadas.

Objetivos específicos:

- 1- Utilização de metais e/ou ligas metálicas de baixo custo, que propiciem alta eficiência e seletividade nas reações de HECAS e que possam ser utilizados como materiais catódicos.
- 2- Caracterizar os materiais catódicos selecionados para estudo através de MEV.
- 3- Avaliar o efeito de fatores como: material catódico, temperatura, co-solvente e eletrólito de suporte, nas reações de HECAS.
- 4- Aplicação de um planejamento fatorial completo  $2^4$  como ferramenta de análise na HECAS da (+)-pulegona.
- 5- Validação da metodologia mediante a realização de testes com substâncias específicas como: cetonas, aldeídos, olefinas e cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas.
- 6- Estudo da influência do número e posição dos substituintes nas ligações C=C, nos processos de HECAS.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Reagentes

Os substratos utilizados nas reações de HECAS foram: (+)-pulegona, 2-cicloexen-1-ona, 2-metil-2-cicloexen-1-ona, 1-acetil-cicloexeno, Isoforona, 2-cloro-acetofenona, 2'-hidroxi-acetofenona, benzaldeído, 2-metil-benzaldeído, 4-metil-benzaldeído, 2-metóxi-benzaldeído, estireno,  $\alpha$ -metil-estireno (todos adquiridos pela acros); acetofenona (Merck) e  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-acetofenona (fluka). Foram utilizados MeOH e etileno glicol da marca Vetec. A água usada possui graduação Milli-Q®. Os eletrólitos de suportes:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{NH}_4\text{Ac}$ , bem como éter dietílico também foram adquiridos da Vetec.

### 3.2. Procedimento

#### 3.2.1. Equipamentos e materiais

Todos os procedimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um aparelho Autolab PGSTAT 30 (potenciostato/ galvanostato) acoplado a um computador através de interface externa USB, utilizando o programa Autolab the Software, versão 4.9, usando uma célula de compartimento único de 30 mL de capacidade contendo quatro entradas (Figura 4): uma para o ânodo de sacrifício (Ni), outra para o eletrodo de trabalho (Fe/Ni ou Cu), uma terceira para controle de temperatura do sistema (quando necessário) e a última para retirar alíquotas afim de acompanhar o andamento da reação.



**Figura 4.** Cella eletroquímica: 1) cátodo; 2) Anodo de Ni<sup>0</sup>; 3) Saída para controle de temperatura; 4) Saída de alíquotas.

Uma barra cilíndrica de Ni foi utilizada como ânodo de sacrifício ( $r = 0,5$  cm e altura = 2 cm). Superfícies metálicas de Fe/Ni (64:36;  $0,098 \text{ dm}^2$ ;  $h = 2$  cm), Cu ( $0,078 \text{ dm}^2$ ;  $h = 2$  cm) e Fe ( $0,078 \text{ dm}^2$ ;  $h = 2$  cm), foram usadas como cátodo.

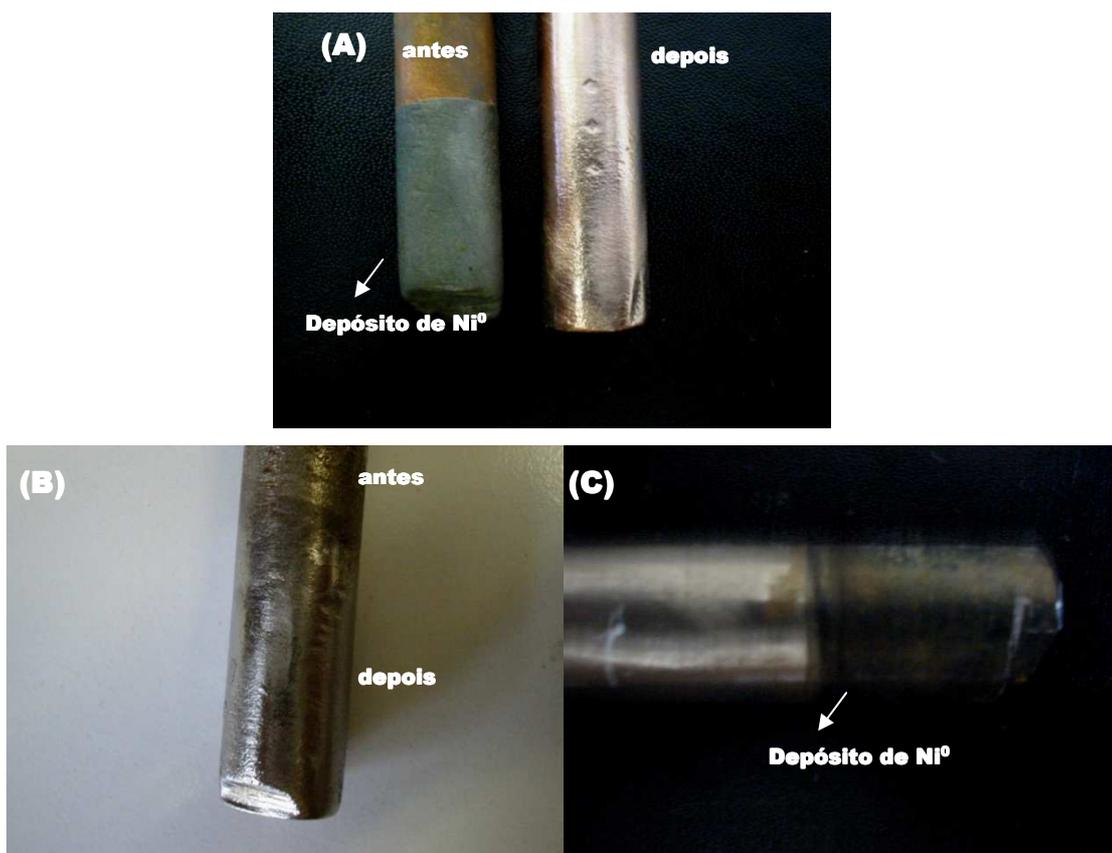
A identificação dos produtos de reação foi realizada através de amostras autênticas em um cromatógrafo à gás Finnigan Focus GC Thermo electron corporation. Os produtos foram confirmados através de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa Shimatzu GC17A, íon trap 70 eV, coluna capilar de 30 m DB5 (HP).

Análises morfológicas dos materiais catódicos foram realizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no equipamento JEOL JSM-5900 *Noran Instrument* do Laboratório de Microscopia do Departamento de Física da UFPE. A técnica de Espectroscopia Dispersiva de raios X (EDX) foi utilizada em acoplamento ao MEV.

### 3.2.2. Procedimento geral para HECAS de substratos

A célula eletroquímica foi carregada com 15 mL do solvente ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  ou  $\text{H}_2\text{O}/\text{Etileno-glicol}$  (1:1)) e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  do eletrólito de suporte ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  ou  $\text{NH}_4\text{Ac}$ ).

Antes da pré-eletrólise um pré-tratamento dos materiais catódicos foi essencial afim de eliminar qualquer tipo de impureza incrustada na superfície do eletrodo, propiciando uma boa aderência do depósito de níquel (Figura 5). A preparação da superfície consistiu de duas etapas: (i) imersão do eletrodo em uma solução de ácido nítrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  a temperatura ambiente, durante 30s, e (ii) abrasão da superfície metálica com lixa L420. Após este tratamento, o depósito de níquel mostrou-se uniforme e aderente na superfície, apresentando dificuldade na sua remoção.



**Figura 5.** Materiais catódicos: (A) Cu; (B) e (C) Fe/Ni (64:36).

O procedimento geral utilizado nas eletrólises foi precedido pela realização de uma eletrólise na qual solvente, eletrólito de suporte e catalisador (Ni) são agitados antes da adição do substrato, este procedimento é denominado pré-eletrólise. A pré-eletrólise é frequentemente utilizada e tem como finalidade ativar o catalisador, eliminar períodos de indução e realizar o depósito de uma fina camada de níquel no eletrodo permitindo a constante renovação da superfície do catalisador bem como prevenindo seu envenenamento<sup>81,82</sup>.

A pré-eletrólise foi realizada mediante aplicação de densidade de corrente constante de 350 mA dm<sup>-2</sup>, até o consumo de 60 C. Em seguida, 0,1 mol L<sup>-1</sup> do substrato foi dissolvido em 5 mL do solvente e adicionado ao sistema eletroquímico.

A eletrólise foi realizada com base no procedimento descrito por Navarro et al<sup>39,42</sup> com aplicação de densidades de corrente de 350, 300, 250, 200 e 175 mA dm<sup>-2</sup>, correspondendo a 50, 25, 12,5, 6,25 e 6,25% da carga inicialmente necessária. Segundo os autores a aplicação de densidades de corrente em torno de 175 mA dm<sup>-2</sup> promove uma maior taxa de hidrogenação da ligação C=C em substratos olefínicos e carbonilados. De fato, no início da eletrólise tem-se elevada concentração de substrato, o que demanda uma quantidade elevada de corrente afim de gerar elétrons suficientes para o depósito do níquel e formação de H<sub>2</sub> na superfície do eletrodo. A medida que o processo de redução avança, a quantidade de substrato disponível para hidrogenação diminui passando a requerer menor quantidade de H<sub>2</sub> dissolvido em solução. Além disso, a aplicação constante de elevadas densidades favorece a evolução de hidrogênio, diminuindo a eficiência eletroquímica do processo de hidrogenação com o decorrer da eletrólise, visto que haverá muita disponibilidade de H<sub>2</sub> para pouca quantidade de substrato.

Os experimentos de triagem basearam-se na passagem de 2 F mol<sup>-1</sup>, ou seja, 2 mols de elétrons por mol de substrato, carga teoricamente requerida para a hidrogenação completa da ligação C=C do substrato.

<sup>81</sup> Navarro, D. M. A. F.; Navarro, M., *Quim. Nova*, 27 (2), **2004**, 301.

<sup>82</sup> Rylander, P. N., *Hydrogenation Methods – Best Synthetic Methods*, Academic Press INC. (London) LTDA, **1985**.

Ao término da reação, os produtos de hidrogenação foram extraídos com éter dietílico (3x20 mL), em seguida a solução foi seca com  $MgSO_4$  e o solvente evaporado. Os rendimentos foram determinados através da análise por Cromatografia à gás, utilizando um equipamento Varian 3380 GC (detector FID) provido de uma coluna capilar de 30 m, usando uma faixa de temperatura de 40-140°C ( $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ ). Tolueno (0,067 mmol) foi usado como padrão interno para quantificar produtos e reagentes.

### 3.3 Planejamento fatorial: HECAS da (+)-Pulegona

Para o estudo multivariado proposto foi utilizado um PFC composto por quatro fatores e dois níveis. As definições dos fatores e níveis utilizados no PF são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Fatores e níveis do planejamento fatorial completo  $2^4$

Ítem	Fatores	(-)	(+)
1	(A) Cátodo	Fe/Ni	Cu
2	(B) Temperatura/ $^\circ C$	25	50
3	(C) Co-solvente	MeOH	Etileno Glicol
4	(D) Eletrólito suporte	$NH_4Cl$	$NH_4Ac$

As variáveis de resposta selecionadas para o planejamento fatorial completo  $2^4$ , aplicado a HECAS da (+)-pulegona, foram a taxa de conversão, seletividade e a eficiência eletroquímica (E.E.). A significância estatística dos efeitos das variáveis e de suas possíveis interações foi determinada pela aplicação da ANOVA. Visando obter a estimativa do erro puro, todos os ensaios foram realizados em duplicata, de forma randômica, sendo os dados experimentais processados empregando-se o programa *Statistica*.<sup>83</sup>

<sup>83</sup> StatSoft, Inc. (2004). STATISTICA (data analysis software system), versão 6. <www.statsoft.com>.

### **3.4. Validação do método: HECAS de cetonas, aldeídos e olefinas.**

Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores significativos foram selecionados e reações de HECAS realizadas com a finalidade de validação do método. Neste sentido, validar significa: aplicar as melhores condições reacionais extraídas do PFC da (+)-pulegona, na HECAS de outros tipos de compostos orgânicos insaturados, testando a repro- e repetitividade do sistema. Os procedimentos aqui aplicados foram semelhantes ao do PFC. Porém os experimentos basearam-se na passagem de cargas que variaram de 2 a 14 F mol<sup>-1</sup>, ou seja, carga requerida para a hidrogenação de, aproximadamente, 90% da ligação C=C dos substratos aqui testados.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação de cada um dos fatores envolvidos na HEC requer um grande número de experimentos. A ferramenta estatística de planejamento fatorial permite uma redução no número destes experimentos. Assim sendo, como etapa inicial deste trabalho, reações de HECAS foram realizadas a fim de fazer uma triagem dos fatores mais influentes desta técnica de hidrogenação: temperatura, co-solvente, eletrólito de suporte e material catódico.

A (+)-Pulegona foi adotada como substância padrão por se tratar de uma cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada exocíclica, ainda não estudada através desta técnica. Por conter um centro estereogênico, a redução deste substrato pode levar à obtenção de diferentes produtos isoméricos, permitindo a avaliação de parâmetros como seletividade e regioseletividade do processo.

#### 4.1. Hidrogenação da (+)-Pulegona

A hidrogenação seletiva de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, tem sido amplamente estudada<sup>84,85</sup>, contudo a redução de compostos contendo duplas ligações exocíclica conjugadas ao grupo carbonila é raramente descrita na literatura. A redução de terpenonas naturais em seus respectivos alcoóis é uma reação de grande interesse em indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas e de cosméticos.<sup>86,87</sup> A (+)-Pulegona pertence à classe das terpenonas (usada como flavorizante), que pode ser facilmente hidrogenada, gerando como produtos: (-)-Mentona **(1)**, (+)-Isomentona **(2)**, (+)-Neomentol **(3)**, (-)-Mentol **(4)**, (+)-Neoisomentol **(5)** e (-)-Isomentol **(6)**. O esquema 7, abaixo ilustra as etapas desta hidrogenação.

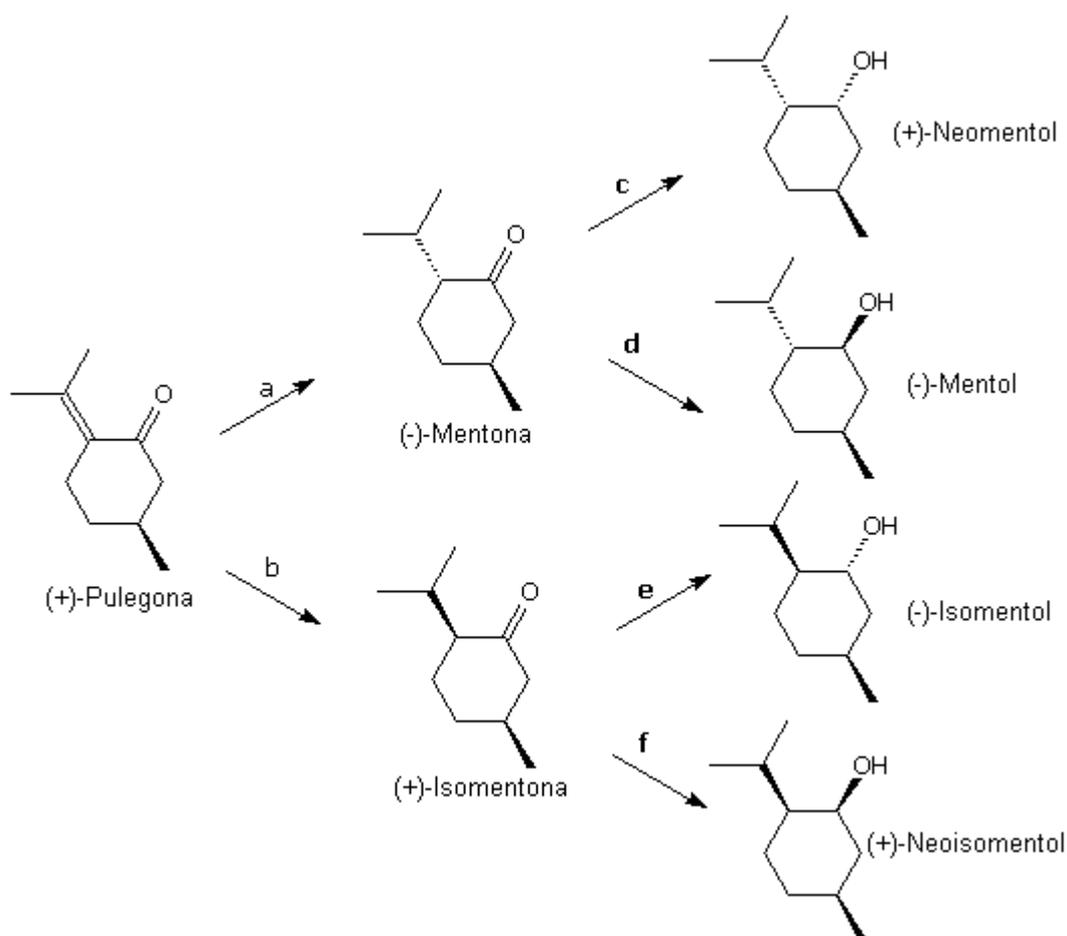
---

<sup>84</sup> Bekenova, U. B.; Do, S. V.; Ivanova, N. M.; Sivolobova, O. A.; Kirilyus, I. V., *Rus. Jour. Of Electrochem.* 42 (4), **2006**, 393.

<sup>85</sup> Lofrano, R. C. Z.; Madurro, J. M.; Abrantes, L. M.; Romero, J. R., *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 218, **2004**, 73.

<sup>86</sup> Mucciarelli, M.; Camusso, W.; Bertea, C. M.; Bossi, S.; Maffei, M.; *Phytochemistry*, 57, **2001**, 91.

<sup>87</sup> Vetere, V.; Santori, G. F.; Noglion, A.; Iglesias, G. Y. M.; Casella, M. L.; Ferretti, O. A., *Catal. Lett.*, 84, **2000**, 251.

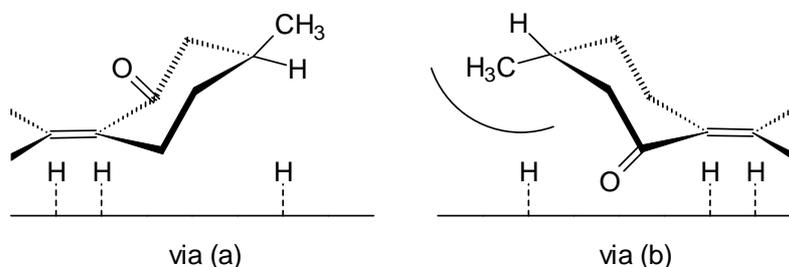


**Esquema 7.** Hidrogenação da (+)-Pulegona

Em uma primeira etapa, a hidrogenação da ligação C=C é favorecida pela via (a), por questões estéricas (Esquema 8), gerando **1** em maior proporção. Em uma segunda etapa, **1** e **2** são lentamente hidrogenados gerando quatro álcoois diastereoisôméricos (Esquema 7)<sup>87</sup>. Como os enantiômeros da mentona são diastereoisômeros dos enantiômeros da isomentona, o processo de HECAS envolve diferentes energias, levando a uma diferença quantitativa entre os produtos de reação. Os álcoois enantioméricos produzidos a partir da mentona, existem em maior proporção, visto que os dois grupamentos alquila encontram-se na posição trans (mais estável).

Segundo Vetere *et al.*<sup>87</sup> a HC da (+)-pulegona gera como produtos uma mistura com a seguinte composição: 30% de **1**, 28% de **2**, 15% de **3**, 16% de **5**, 10% de **4**, e 1% de **6**; com uma proporção de cetonas saturadas de 1,07 (mentona/isomentona) .

Neste estudo, a pulegona foi eletrocataliticamente hidrogenada (HECAS) após o consumo de  $2 \text{ F mol}^{-1}$ , gerando como produtos principais apenas **1** e **2**, sendo obtidos traços de **5** (<1%). A razão média entre as cetonas saturadas (**1** e **2**) foi de 1,38.



**Esquema 8.** Efeito regioespecífico do grupo alquila na hidrogenação da (+)-pulegona.

#### 4.2. Planejamento Fatorial: Análise

No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa a se fazer é decidir quais os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são variáveis que o experimentador tem condições de controlar. Esses fatores podem ser qualitativos, como o tipo de catalisador, ou quantitativos, como a temperatura. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre determinada resposta, é necessário manipulá-la variando seu nível, e com isso observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta<sup>69</sup>.

Para execução do planejamento fatorial completo (PFC)  $2^4$  foram necessários 16 ensaios em duplicata no qual foram efetuadas alterações nos níveis dos fatores considerados mais influentes no processo de HECAS: material catódico (*A*), temperatura (*B*), co-solvente (*C*) e eletrólito de suporte (*D*). A realização dos ensaios em duplicata permite realizar uma estimativa do erro experimental, e a partir disso avaliar a significância estatística dos efeitos. A Tabela 4 apresenta os resultados experimentais obtidos nas HECAS da (+)-pulegona

**Tabela 4.** Resultados experimentais da HECAS da (+)-pulegona para execução do planejamento fatorial completo  $2^4$ .

Entrada	Cátodo	Temp. (°C)	co-solvente	Eletrólito suporte (0,2 M)	Conversão <sup>a</sup> (%)	Seletividade <sup>b</sup> (%)	E.E. <sup>c</sup> (%)
1	Fe/Ni	25	MeOH	NH <sub>4</sub> Cl	62	98	63
2	Cu	25	MeOH	NH <sub>4</sub> Cl	57	98	57
3	Fe/Ni	50	MeOH	NH <sub>4</sub> Cl	65	98	65
4	Cu	50	MeOH	NH <sub>4</sub> Cl	70	98	70
5	Fe/Ni	25	EtG	NH <sub>4</sub> Cl	18	95	19
6	Cu	25	EtG	NH <sub>4</sub> Cl	43	98	45
7	Fe/Ni	50	EtG	NH <sub>4</sub> Cl	31	98	32
8	Cu	50	EtG	NH <sub>4</sub> Cl	41	98	42
9	Fe/Ni	25	MeOH	NH <sub>4</sub> Ac	50	97	50
10	Cu	25	MeOH	NH <sub>4</sub> Ac	42	97	43
11	Fe/Ni	50	MeOH	NH <sub>4</sub> Ac	41	98	43
12	Cu	50	MeOH	NH <sub>4</sub> Ac	45	96	46
13	Fe/Ni	25	EtG	NH <sub>4</sub> Ac	6	84	8
14	Cu	25	EtG	NH <sub>4</sub> Ac	12	94	14
15	Fe/Ni	50	EtG	NH <sub>4</sub> Ac	7	92	9
16	Cu	50	EtG	NH <sub>4</sub> Ac	17	95	18

Os valores de conversão, seletividade e E.E. foram obtidos através das médias dos experimentos em duplicata.

<sup>a</sup>Somatório do rendimento dos produtos de hidrogenação.

<sup>b</sup>Seletividade = ((% de mentona + isomentona)/conversão) x 100

<sup>c</sup>Eficiência Eletroquímica (E.E. = (Q<sub>teórica</sub>/Q<sub>prática</sub>) x conversão).

A realização de um PFC  $2^4$  com duplicatas, permite o cálculo da média global das respostas e de quinze efeitos: quatro efeitos principais, seis interações de dois fatores, quatro interações de três fatores e uma interação de quatro fatores. A análise do planejamento fatorial foi realizada através do programa *Statistica*,<sup>83</sup> truncando o modelo na interação de quarta ordem.

A Tabela 5 apresenta os valores dos efeitos principais e suas possíveis interações.

**Tabela 5.** Estimativa dos efeitos principais, suas interações e erros padrão (%) para o planejamento fatorial  $2^4$ .

Entrada		Conversão(%)	Seletividade(%)	E.E.(%)
	<b>Média global*</b>	38,2 ± 0,9	96,2 ± 0,4	39,0 ± 0,9
	<b>Efeitos principais</b>			
1	A (material catódico)	5,8 ± 1,7	1,1 ± 0,7	5,8 ± 1,7
2	B (temperatura)	3,3 ± 1,7	0,9 ± 0,7	3,4 ± 1,7
3	C (co-solvente)	-32,9 ± 1,7	-3,2 ± 0,7	-31,7 ± 1,7
4	D (eletrólito suporte)	-20,8 ± 1,7	-3,2 ± 0,7	-20,6 ± 1,7
	<b>Interação de dois fatores</b>			
5	A*B	1,2 ± 1,7	-1,1 ± 0,7	1,0 ± 1,7
6	A*C	6,9 ± 1,7	1,5 ± 0,7	6,9 ± 1,7
7	A*D	-2,9 ± 1,7	0,0 ± 0,7	-2,9 ± 1,7
8	B*C	0,7 ± 1,7	1,2 ± 0,7	0,6 ± 1,7
9	B*D	-3,2 ± 1,7	0,2 ± 0,7	-3,0 ± 1,7
10	C*D	-1,9 ± 1,7	-2,1 ± 0,7	-2,1 ± 1,7
	<b>Interação de três fatores</b>			
11	A*B*C	-3,9 ± 1,7	-0,7 ± 0,7	-4,0 ± 1,7
12	A*B*D	2,7 ± 1,7	-0,2 ± 0,7	2,3 ± 1,7
13	A*C*D	-2,0 ± 1,7	0,6 ± 0,7	-2,3 ± 1,7
14	B*C*D	1,9 ± 1,7	0,4 ± 0,7	1,6 ± 1,7

\*Média global dos 16 ensaios em duplicata.

- O modelo foi truncado nas interações de quarta ordem.

- O erro padrão da média global é a metade do erro padrão dos efeitos.

Diante destes valores, pode-se observar que as respostas de conversão e E.E. possuem valores semelhantes no que diz respeito aos seus efeitos principais e suas interações, tornando-se necessária uma análise de regressão. Muitas vezes os resultados de uma análise de regressão são discutidos em termos da correlação entre as *variáveis de resposta* e *independente*. A rigor isso não faz sentido, porque a correlação é definida para um par de variáveis aleatórias, e na regressão somente a *variável de resposta* é considerada aleatória. Para medir o grau de correlação entre duas variáveis usa-se o *coeficiente de correlação*. Esse coeficiente varia entre -1 e +1. Se a correlação for negativa o sinal do coeficiente será negativo; se a correlação for positiva, o sinal do coeficiente será positivo. Quanto mais próximo de -1 estiver o valor do *coeficiente de correlação*, maior será a correlação negativa entre as variáveis. Da mesma forma, quanto mais próximo de + 1 estiver o valor do Coeficiente de Correlação maior será a correlação positiva entre as variáveis. Variáveis ligadas por uma relação perfeitamente linear têm coeficiente de correlação

igual a +1, ou seja o aumento de uma variável leva ao aumento da outra; ou igual a -1, com respectivo efeito inverso.<sup>69,77,78</sup>

O uso do Statística<sup>83</sup> permite a obtenção e análise dos *coeficientes de correlação* entre as variáveis de resposta do processo de HECAS (Tabela 6). Estes dados apontam que a taxa de conversão e a eficiência eletroquímica são variáveis altamente correlacionadas, permitindo assim a análise conjunta destas variáveis nos próximos tópicos.

**Tabela 6.** Coeficientes de correlação entre as variáveis de resposta.

Entrada	Variável	Conversão*	Seletividade*	E.E.*
1	Conversão*	1,00	0,67	0,99
2	Seletividade*	0,67	1,00	0,67
3	Eficiência* Eletroquímica	0,99	0,67	1,00

\* Os coeficientes de correlação foram determinados no nível de 95% de confiança.

Neste trabalho, as avaliações de significância para a decisão estatística, tanto para efeitos como para coeficientes de modelos, foram realizadas empregando o teste *t* (*distribuição de Student*). Neste teste, só será considerado estatisticamente significativo, com 99% de confiança, o efeitos cujas estimativas (obtidas no experimento) foram superiores, em valor absoluto, ao produto do erro padrão pelo ponto da distribuição de Student, ou seja, um efeito cujo valor absoluto seja superior a  $2,921 \times S_{\text{efeito}}$ .

Aplicando esse critério aos valores da Tabela 5, vemos que os fatores significativos para a taxa de conversão e eficiência eletroquímica, no nível de 99% de confiança, foram: Material catódico, co-solvente, eletrólito de suporte e uma interação de segunda ordem entre cátodo e co-solvente. Com relação a seletividade do processo de HECAS, o teste de Student mostra que apenas os fatores: eletrólito de suporte, co-solvente e a interação entre ambas, são significativas.

Diante disto, a interpretação dos valores da Tabela 5 mostra que:

- Quando o material catódico Fe/Ni é substituído pelo Cu há um aumento médio de cerca de 6,0% na conversão e E.E. (entrada 1);
- A mudança de nível no cátodo, praticamente não afeta a seletividade, causando um aumento médio de apenas 1,0% (entrada 1);
- Quando a temperatura é elevada para 50°C, não ocorre mudança significativa na seletividade, conversão e E.E. do processo (entrada 2);
- O uso de etileno glicol em substituição ao MeOH provoca uma redução nos valores de conversão e eficiência em torno de 32% (entrada 3). Quando o NH<sub>4</sub>Cl é substituído por NH<sub>4</sub>Ac também ocorre uma diminuição média nestas respostas em torno de 21% (entrada 4).

#### **4.2.1 Conversão**

##### **4.2.1.1 Influência da temperatura**

A temperatura é um fator que pode influenciar na conversão, seletividade, eficiência eletroquímica e tempo de vida do catalisador. Porém, uma vez que a temperatura não influencia nas respostas do sistema de HECAS, o PFC 2<sup>4</sup> pode ser tratado como um planejamento 2<sup>3</sup>, permitindo um número menor de experimentos e um melhor ajuste modelo de estudo.

##### **4.2.1.2 Efeito do co-solvente e eletrólito de suporte**

Algumas vezes, o poder de influência do solvente não é suficientemente apreciado e sua eficácia muitas vezes negligenciada. Solventes influenciam fortemente na taxa de conversão, sendo que vários fatores podem contribuir para tal fato. Para determinado grupo de solventes, a taxa de conversão é diretamente proporcional á solubilidade do hidrogênio no solvente, assim como é o caso da HC do cicloexeno em catalisadores de platina-alumina.<sup>88</sup>

---

<sup>88</sup> Hussey, A. S.; Keulks, G. W.; Nowack, G. P.; Baker, R. H., *J. Org. Chem.* 33, 1968, 610.

A escolha adequada do eletrólito de suporte também é outro fator importante, visto que o mesmo, em princípio, deve apresentar características como: alta solubilidade, alto grau de ionização e estabilidade química e eletroquímica no solvente a ser empregado.<sup>89</sup>

Os efeitos destes dois fatores (eletrólito de suporte e co-solvente) podem ser interpretados mediante a análise da Tabela 4, onde podemos observar que:

- O uso do NH<sub>4</sub>Cl como eletrólito de suporte permite a obtenção de melhores taxas de conversão (63,5% em média; entradas 1-4);
- Ao mudar de eletrólito há uma diminuição na conversão (20% em média; entradas 1-8 e 9-16);
- Trocando o MeOH pelo etileno glicol diminuimos o rendimento da reação, sendo este efeito maior no caso do NH<sub>4</sub>Ac como eletrólito de suporte (34%);
- As maiores conversões (63,5% em média) são obtidas ao se utilizar MeOH, como co-solvente e, NH<sub>4</sub>Cl como eletrólito de suporte.

Várias pesquisas têm sido realizadas com a finalidade de avaliar a influência de alguns tipos de co-solvente como, por exemplo, acetonitrila, metanol, etanol, *t*-butanol, THF, etileno glicol, dietileno glicol e propileno glicol na HEC de substratos orgânicos.<sup>38,39,42</sup>

Robin *et al.*<sup>51</sup>, por exemplo, verificaram que a utilização de co-solventes como etileno glicol e propileno glicol apresentam melhores resultados que o MeOH, no processo de HEC do fenantreno.

Na HECAS da (+)-pulegona o uso de MeOH propiciou a obtenção de melhores conversões, este fato está relacionado com a competição existente entre a adsorção/desorção do solvente orgânico e do substrato na superfície catódica. O fenômeno em questão é reflexo da diminuição efetiva da quantidade de substrato adsorvido na superfície do catalisador, o que leva a alterações na viscosidade e/ou tensão superficial nas proximidades do

---

<sup>89</sup> Agostinho, A. M. L.; Villamil, R. F. V.; Neto, A. A.; Aranha, H.; *Quim. Nova.* 27 (5), **2004**, 813.

eletrodo,<sup>90</sup> promovendo também um aumento/diminuição na quantidade de hidrogênio adsorvido.

Alguns grupos de pesquisa têm se dedicado a investigar a influência do tipo de eletrólito de suporte no processo de HEC. Lamy-Pitara *et al.*<sup>91</sup> estudaram o efeito do eletrólito de suporte sobre a atividade de hidrogenação do ácido maleico, utilizando platina-platinizada como catalisador. Foi observado que íons  $\text{ClO}_4^-$  não interferem no processo de hidrogenação, enquanto que os íons  $\text{HSO}_4^-$  e  $\text{Cl}^-$  causam mudanças no processo devido a sua forte adsorção na superfície do catalisador.

Íons cloreto são conhecidos por envenenar Ni-Ra durante a HC do estireno.<sup>92</sup> Por outro lado Robin *et al.*<sup>40</sup> demonstraram que a eficiência da HEC do fenantreno em eletrodo de liga de Ni-Ra decresce na seguinte ordem:  $\text{NaCl} > \text{NaBr} \gg \text{NaH}_2\text{PO}_4 \gg \text{NaI}$ . Neste mesmo trabalho os autores verificaram que o cátion do eletrólito é pouco influente no processo de HEC, decrescendo gradualmente na ordem  $(n\text{-But})_4\text{NCl} \geq \text{NaCl} \geq \text{KCl} \geq \text{Me}_4\text{NCl}$ .

Na HECAS da (+)-pulegona a taxa de conversão decresce na ordem  $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NH}_4\text{Ac}$ . Este fato corrobora as observações supracitadas e deve ser reflexo da diminuição na força de adsorção do ânion na superfície do catalisador (cátodo),<sup>39,92,93</sup> provavelmente devido à aplicação de uma constante carga negativa, reduzindo então o fenômeno de envenenamento.

#### 4.2.1.3 Efeito do cátodo

Um dos mais importantes fatores que influenciam na HEC é a natureza do metal utilizado como cátodo. Um grande número de superfícies vem sendo utilizada na hidrogenação de substratos orgânicos dentre os quais: Pt, Ni, Pd, Rh, Co, Cu, Aço inoxidável, grafite e níquel fractal.<sup>52,93,94,95</sup> Superfícies de níquel têm sido mais freqüentemente utilizadas devido à possibilidade de

<sup>90</sup> Yao, H. -C.; Emmet, P. H., *J. Am. Chem. Soc.* 83, **1961**, 796.

<sup>91</sup> Lamy-Pitara, E.; El Mouahid, S.; Barbier, J., *Electrochim. Acta*, 45, **2000**, 4299.

<sup>92</sup> Pattison, J. N.; Degering, E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, **1951**, 611.

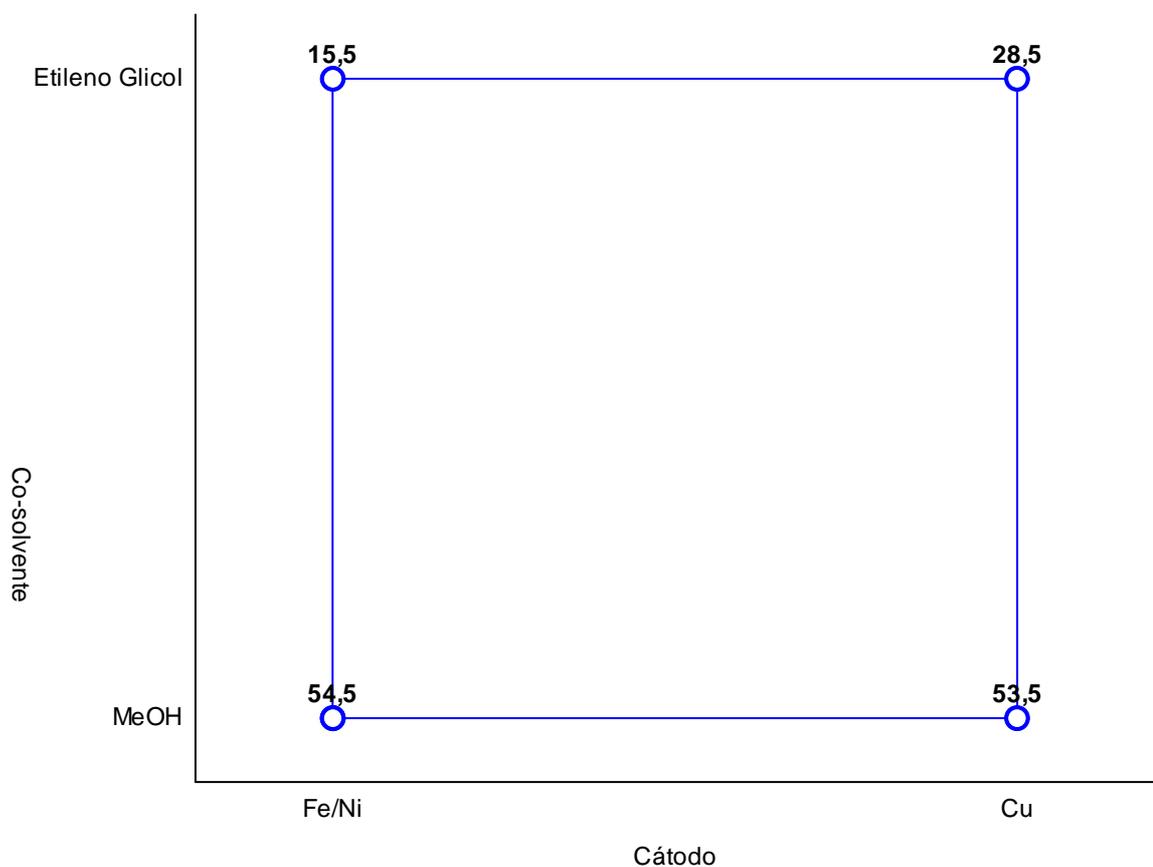
<sup>93</sup> Casedei, M. A.; Pletcher, D., *Synthesis*, 1118, **1987**.

<sup>94</sup> Cleghorn, S. J. C.; Pletcher, D.; *Electrochim. Acta* 38, **1993** 2683.

<sup>95</sup> Junghans, K., *Chem. Ber.* 107, **1974**, 3191.

preparação de uma grande área de cobertura através do processo Ni-Ra, no qual partículas de Ni-Ra podem ser incorporadas ao cátodo<sup>94</sup>, ou alternativamente, ativadas por um tratamento alcalino<sup>95</sup>.

O efeito de interação entre o tipo de material catódico e o co-solvente utilizado no processo, pode ser interpretado geometricamente. Para isto, representa-se o planejamento experimental em um sistema cartesiano, com um eixo para cada fator. Como se tem apenas dois fatores, o espaço definido por eles é um plano. A Figura 6 apresenta a variação na taxa de conversão com a mudança dos níveis dos fatores.



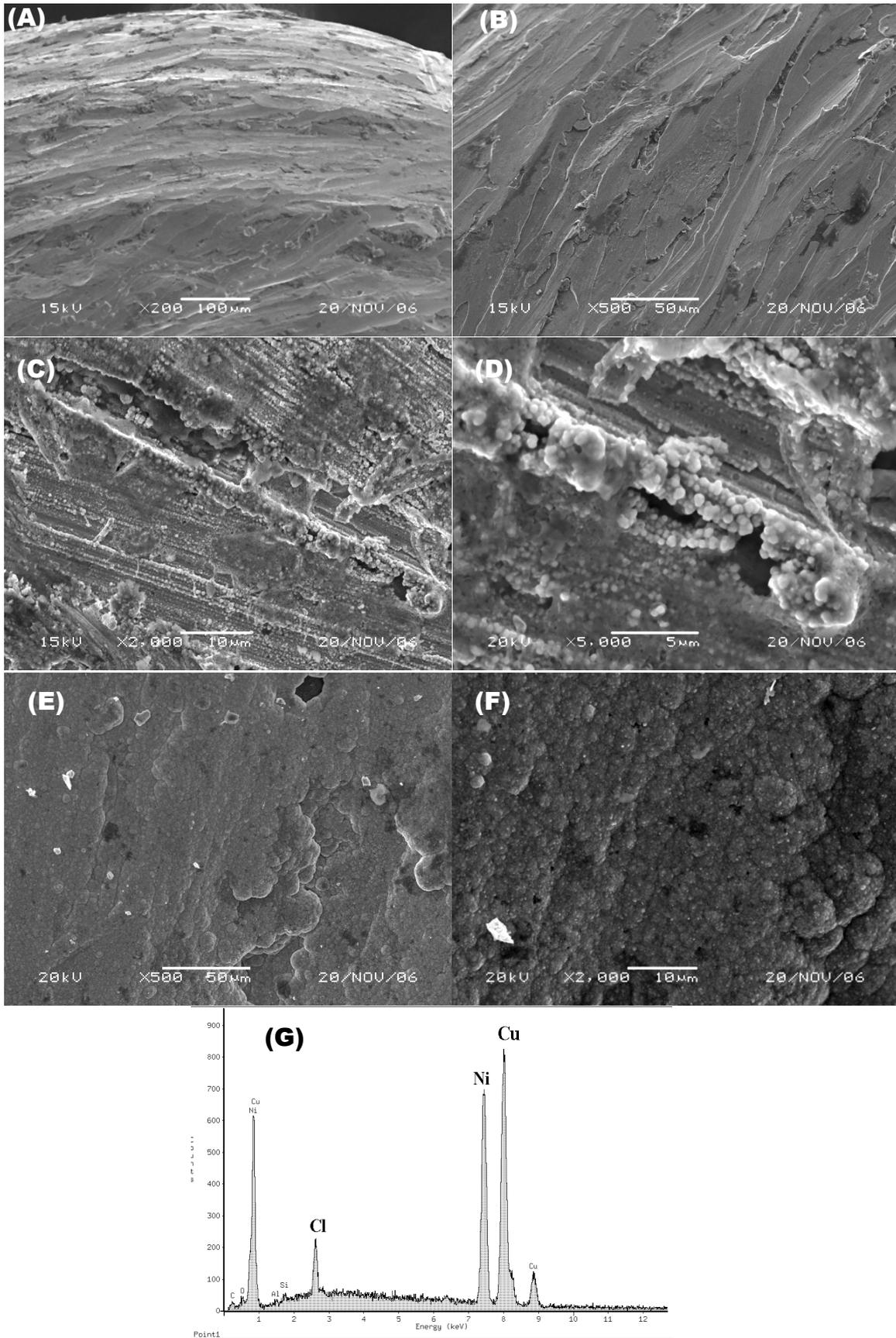
**Figura 6.** Média dos valores de conversão (%) em função dos fatores: cátodo e co-solvente para o PFC 2<sup>3</sup>. O modelo inclui os efeitos principais e as interações de 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> ordem.

Através do exame da Figura acima nota-se que:

- O uso de etileno glicol como co-solvente diminui as taxas de conversão (54,5 → 15,5% e 53,5 → 28,5%);
- Ao utilizar MeOH como co-solvente, a mudança no nível do cátodo (Fe/Ni → Cu) pouco altera os rendimentos do processo (54,5 → 53,5%);
- Utilizando Etileno glicol como co-solvente e variando o nível do cátodo (Fe/Ni → Cu), observamos uma ligeira melhora na taxa de hidrogenação da (+)-pulegona (15,5 → 28,5%)

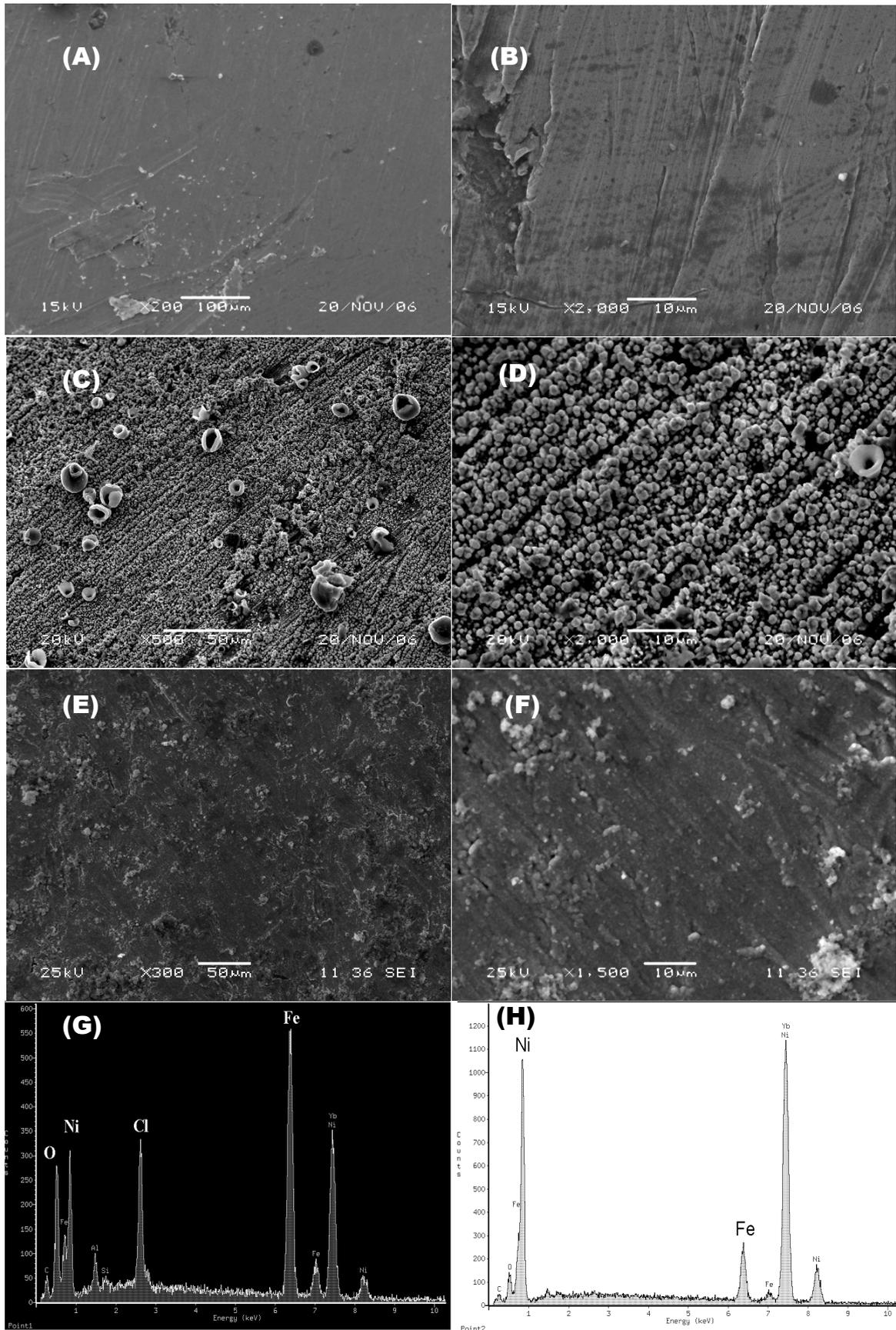
O comportamento do depósito de níquel formado na superfície do cátodo pode estar relacionado com a morfologia, ou seja, formato, espaçamento, uniformidade e tamanho de partículas. Por isso, foram realizadas análises de MEV/EDX em várias etapas da HECAS a fim de estudar o efeito causado pela morfologia destes depósitos na hidrogenação do substrato.

A MEV do eletrodo de cobre revelou um depósito irregular de Ni em sua superfície (Figuras 7C e D). A análise de EDX (figura 7G) mostrou a presença de íons cloreto na superfície comprovando sua adsorção e conseqüências anteriormente discutidas. Ao longo do processo de HECAS o depósito de níquel vai se tornando mais homogêneo, apresentando um arranjo cristalográfico mais compactado, oferecendo um menor número de faces expostas para a adsorção do hidrogênio (figura 7E e F)<sup>26</sup>.



**Figura 7.** Superfície catódica de Cu. (A) e (B) Cu; (C) e (D) Cu com depósito de Ni após pré-eletrólise em  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}(1:1)$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ); (E) e (F) Cu com depósito de Ni ao final da HECAS em  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  ( $1:1$ ),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) + substrato ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ); (G) EDX da superfície após pré-eletrólise.

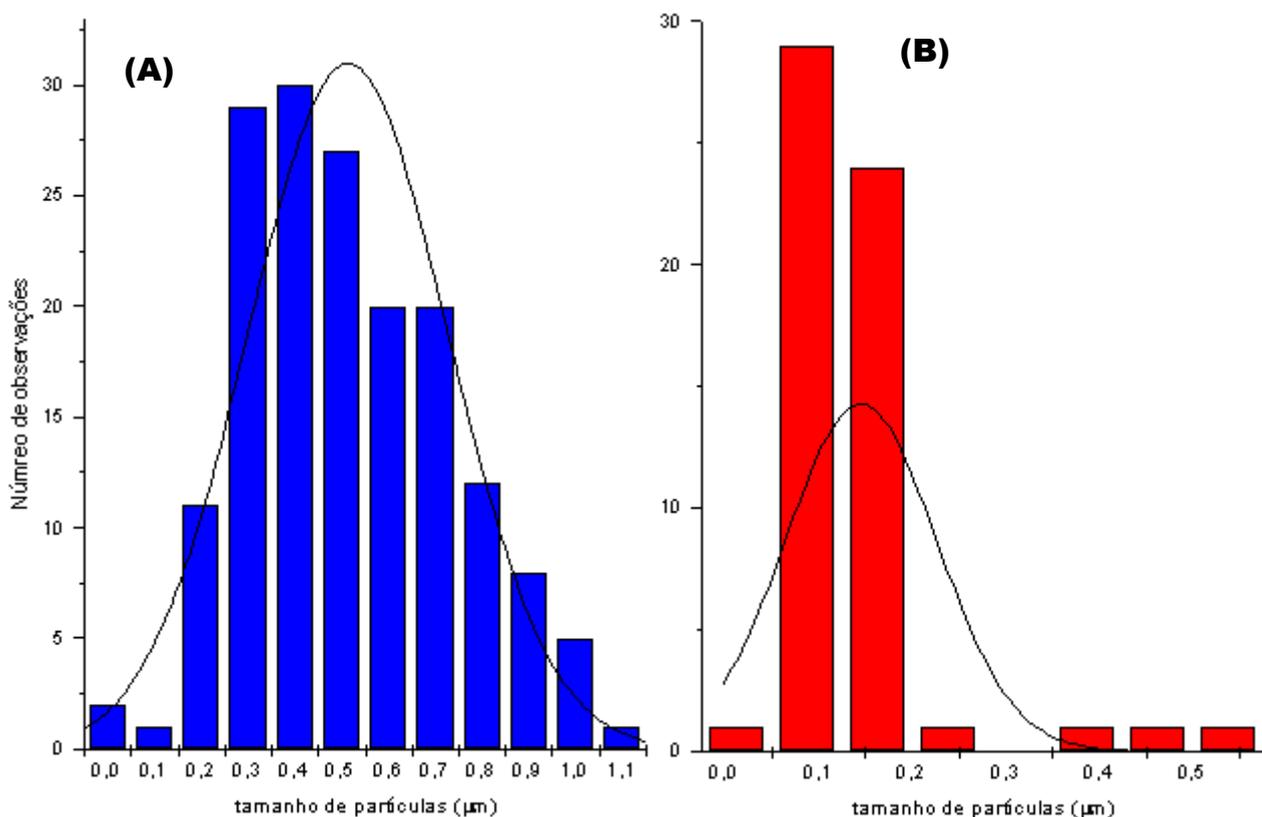
Este mesmo fenômeno é observado para o cátodo de Fe/Ni (figura 8E e F). No cátodo de Fe/Ni as micropartículas de Ni estão uniformemente distribuídas e são de maior tamanho que os grãos formados no eletrodo de cobre (figura 8C e D), permitindo uma melhor adsorção do hidrogênio e, conseqüentemente, a obtenção de maiores rendimentos e E.E.. Durante o pré-tratamento da superfície catódica, o processo de abrasão provoca ranhuras que, ao longo da eletrólise, propiciam a formação de depósitos em linhas regularmente dispostas (figura 8D). Em menores amplitudes (figura 8C) pode-se notar o surgimento de partículas de óxido de Fe, formadas durante o processo de eletrólise. A análise de EDX comprova a existência do óxido de ferro (figura 8G), assim como revela que os microdepósitos são constituídos essencialmente Ni (figura 8H).



**Figura 8.** Superfície catódica de Fe/Ni. (A) e (B) Fe/Ni; (C) e (D) Fe/Ni com depósito de Ni após pré-eletrólise em  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}(1:1)$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ); (E) e (F) Fe/Ni com depósito de Ni ao final da HECAS em  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  ( $1:1$ ),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) + substrato ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ); (D) EDX da estrutura indicada em (C); (H) EDX dos microdepósitos indicados em (D).

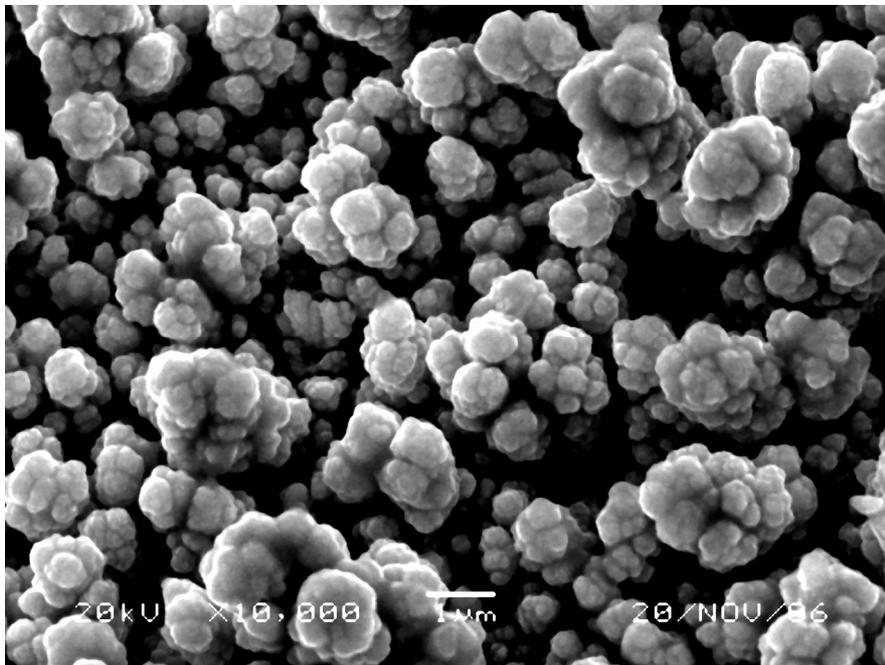
Os histogramas de distribuição do tamanho de partículas (Figura 9) confirmam as informações retiradas das imagens de MEV, onde:

- O tamanho médio dos depósitos, calculado a partir da medida de 166 partículas de Ni depositadas sobre a matriz de Fe/Ni (64:36), são da ordem de  $0,51 \pm 0,22 \mu\text{m}$  (Figura 13A).
- As partículas de Ni depositadas sobre a matriz de Cu são de menor tamanho que os grãos formados no eletrodo de Fe/Ni, sendo da ordem de  $0,14 \pm 0,081 \mu\text{m}$ , calculadas a partir da medida de 58 partículas (Figura 13B).



**Figura 9.** Histograma do tamanho médio das partículas de níquel depositadas após pré-eletrolise em  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}(1:1)$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ). (A) Fe/Ni; (B) Cu.

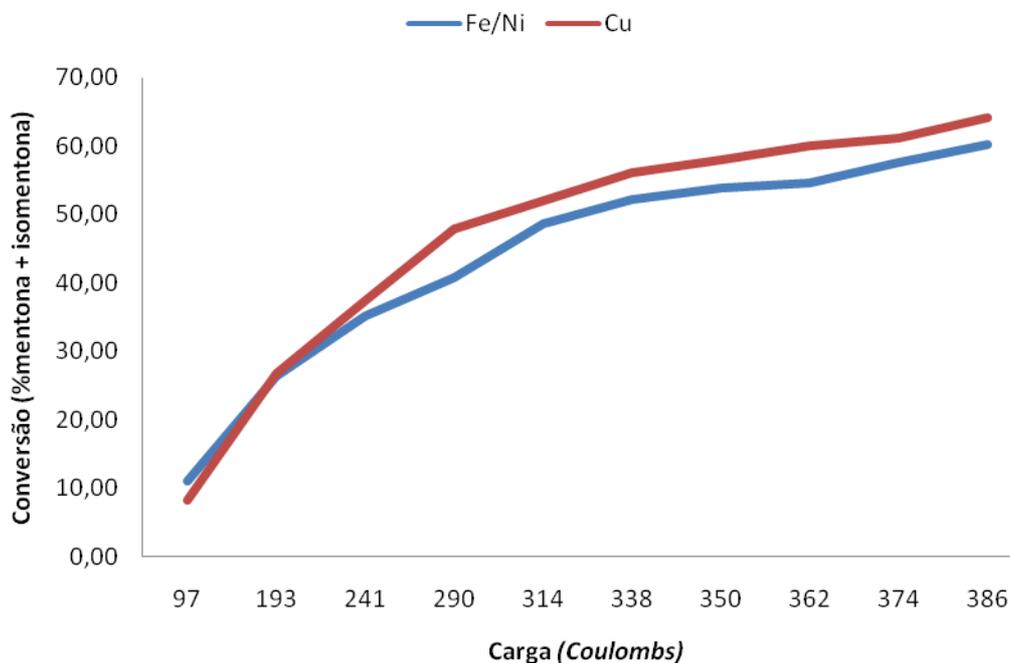
Após a pré-eletrólise pode-se notar a formação de partículas com formato de “bastões irregulares” contendo sítios que favorecem adsorção do substrato/hidrogênio (Figura 10).



**Figura 10.** Micrografia da superfície catódica de Fe/Ni com depósito de Ni após pré-eletrólise em  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}(1:1)$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ).

O fato das superfícies catódicas possuírem arranjos cristalográficos diferentes após a pré-eletrólise, em que o depósito de Ni no eletrodo de Fe/Ni é mais homogêneo e numeroso do que no eletrodo de Cu (Figuras 8C e 7C), faz com que as taxas de conversão obtidas sejam inicialmente distintas. Com o decorrer da HECAS há um rápido empacotamento de partículas de níquel no eletrodo Fe/Ni, fazendo com que um menor número de faces fiquem expostas para adsorção do hidrogênio. Como o depósito na superfície de Cu não é tão homogêneo e numeroso, a taxa de conversão no início do processo é ligeiramente menor. Entretanto, como este depósito permanece mais tempo com seus sítios de adsorção expostos, ocorre uma inversão na taxa de conversão da (+)-pulegona, em comparação com o eletrodo de Fe/Ni, permitindo uma melhora no rendimento da HECAS no final do processo. Isso pode ser comprovado através da Figura 11 que representa o tempo de curso

da HECAS da (+)-pulegona com o uso dos dois materiais catódicos (Cu e Fe/Ni).



**Figura 11.** Acompanhamento da hidrogenação eletrocatalítica (HECAS) da (+)-pulegona ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (1:1),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de substrato).

O tratamento estatístico nos mostra que ambos os materiais catódicos são eficientes, produzindo boas conversões, desde que usados em associação com MeOH e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Contudo, um dos objetivos específicos deste trabalho é a “busca de matérias catódicos de baixo custo capazes de promover altas conversões, seletividade e E.E.”, portanto o uso de Cu como cátodo se adéqua melhor á esta finalidade.

#### 4.2.2 Seletividade

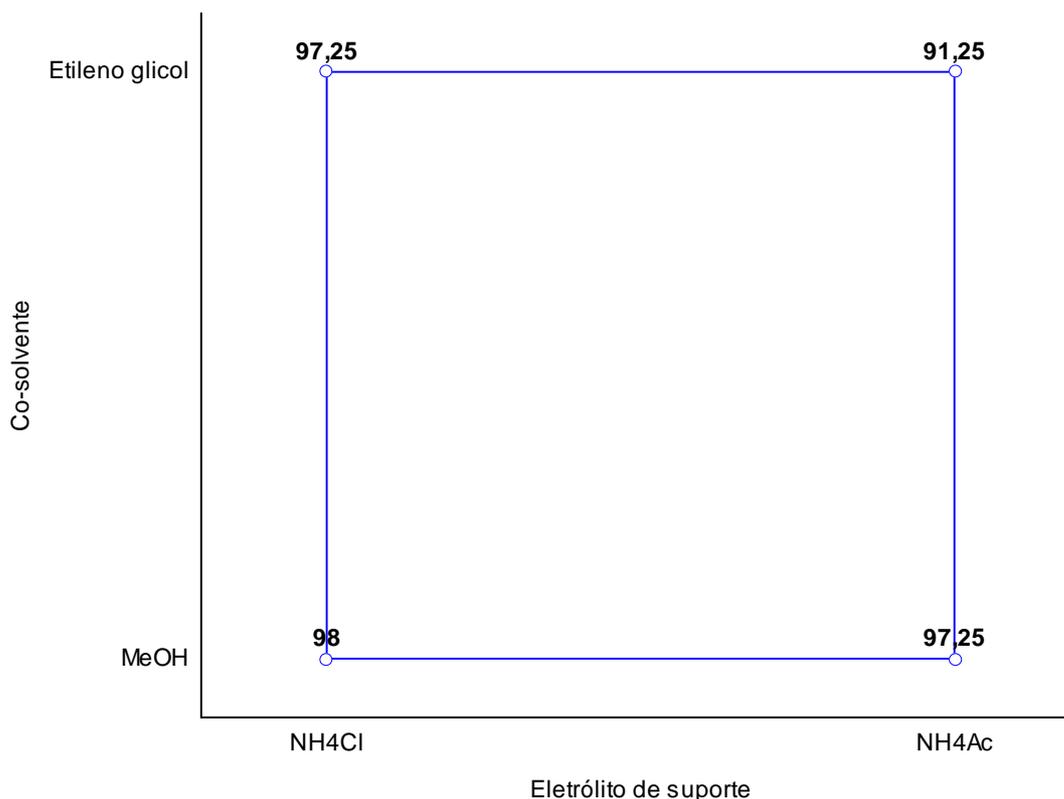
A seletividade é uma propriedade que depende da atividade do catalisador e das condições reacionais.<sup>12</sup> Entretanto, o teste de Student mostra que os dois materiais cátodicos empregados não apresentam significância estatística sendo os efeitos de co-solvente e eletrólito de suporte os mais importantes e de igual magnitude.

Normalmente os solventes empregados na HEC apresentam constante dielétrica elevada: H<sub>2</sub>O (78,5), MeOH (33,6), etanol (25,1), DMF (38), acetonitrila (37,5), devido à necessidade de dissociação do eletrólito de suporte.<sup>96</sup> Sendo que, os álcoois são utilizados com maior frequência.<sup>39,42</sup> Porém, algumas vezes a seletividade do processo muda drasticamente com a mudança do solvente.<sup>12</sup>

O teste *t*, realizado para os valores contidos na Tabela 5 mostra a existência de uma interação de segunda ordem significativa entre o tipo de eletrólito e o co-solvente usados (entrada 10), fazendo-se necessária a interpretação geométrica dos seus efeitos através do gráfico abaixo (Figura 12).

---

<sup>96</sup> Augustine, R. L.; Migliorini, D. C.; Foscante, R. R.; Sodano, C. S.; Sisbarro, M. J., J. Am. Chem. Soc. 76, 1954, 6361.



**Figura 12.** Média dos valores observados para a seletividade (%) em função dos fatores: co-solvente e eletrólito de suporte.

O exame deste gráfico revela que o uso de etileno glicol em associação com o NH<sub>4</sub>Cl propiciam a hidrogenação seletiva da ligação C=C da (+)-pulegona. Resultado semelhante é encontrado com o uso de MeOH e NH<sub>4</sub>Ac, entretanto o processo torna-se mais seletivo (98%) quando usa-se MeOH combinado com o NH<sub>4</sub>Cl. Justificativas e explicações para tal fato foram devidamente realizadas no item 4.2.1.2.

Em resumo, as condições ótimas de hidrogenação, extraídas do PFC são:

- H<sub>2</sub>O/MeOH (1:1), como solvente;
- NH<sub>4</sub>Cl (0,2 mol L<sup>-1</sup>), como eletrólito suporte;
- Cu como matriz catódica;
- Temperatura ambiente.

### 4.3 Validação do método

Existem várias definições para validação de método. Pode-se dizer que os conceitos envolvidos continuam evoluindo e estão constantemente sob consideração pelas agências reguladoras. Algumas definições podem ser transcritas:<sup>97</sup>

- “A validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados”.
- A validação de métodos assegura a credibilidade destes durante o uso rotineiro. Sendo algumas vezes mencionado como: “o processo que fornece uma evidência documentada de que o método realiza aquilo para o qual é indicado para fazer”.

Neste trabalho foram selecionados os fatores que potencialmente influenciam no processo de HECAS da (+)-pulegona. No entanto, na busca de validar o método, outros fatores devem ser levados em consideração. Dentre eles podemos citar: a extensão da conjugação entre ligações duplas e/ou triplas, com grupamentos carbonílicos e/ou aromáticos; e os efeitos estéricos causados pela inserção de substituintes volumosos próximos a ligação C=C, os quais dificultam a adsorção do substrato na superfície do eletrodo influenciando na eficiência do processo de HECAS.

Nosso grupo de pesquisa desenvolveu um método simples e eficaz de hidrogenação de olefinas conjugadas, aldeídos e cetonas usando Fe como material catódico com bons rendimentos e seletividades.<sup>39,42</sup> Desse modo, pode-se comparar o desempenho dos diferentes tipos de eletrodo: Fe, Fe/Ni e Cu, no processo de HECAS.

Portanto, as substâncias escolhidas para validação foram divididas em quatro grupos: (i) cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, (ii) cetonas aromáticas, (iii) olefinas conjugadas e (iv) aldeídos aromáticos. Em todas estas categorias foram

---

<sup>97</sup> Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. F. S.; Melo, L. F. C., *Quim. Nova*, 27 (5), 2004, 771 e referencias nele contidas.

inseridos diversos substituintes próximos à ligação C=C e anel aromático, a fim de que seus efeitos fossem avaliados. Nos experimentos com cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas foi realizada uma comparação entre os eletrodos de Fe, Fe/Ni e Cu.

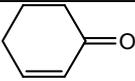
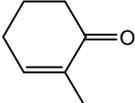
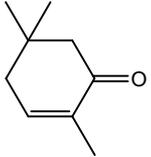
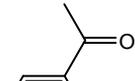
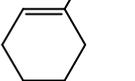
#### 4.3.1 HECAS de cetonas $\alpha,\beta$ -insaturadas

O controle da seletividade na HC de moléculas contendo grupos C=C e C=O é um tópico largamente estudado.<sup>98</sup> A 2-cicloexen-1-ona é um exemplo de composto  $\alpha,\beta$ -insaturado intensamente estudado, sob diferentes condições experimentais e com vários tipos de eletrodos: micropartículas de Ni<sup>0</sup> depositadas em filmes de Nafion<sup>99</sup>, eletrodos modificados usando metais nobres de Ni, Pd e Pt,<sup>37,79</sup> e o uso de ânodo de sacrifício de Ni.<sup>39,42</sup> Em todos os casos, a HEC da 2-cicloexen-1-ona produziu cicloexanona e cicloexanol como produtos principais. Em todos os casos 2-cicloexen-1-ol foi dificilmente ou não detectado na mistura reacional.<sup>38,39,42,100</sup> Na Tabela 7 são mostrados os resultados das reações de HECAS de enonas testadas no processo de validação.

<sup>98</sup> Vetere, V.; Faraoni, M. B.; Santori, G. F.; Podestá, J. C.; Casella, M. L.; Ferretti, O. A., *Catal. Today*, 107-108, **2005**, 266.

<sup>99</sup> Yamada, T.; Osa, T.; Matsue, T., *Chem. Lett.* 1611, **1987**.

Tabela 7. Hidrogenação electrocatalítica (HECAS) de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas\*

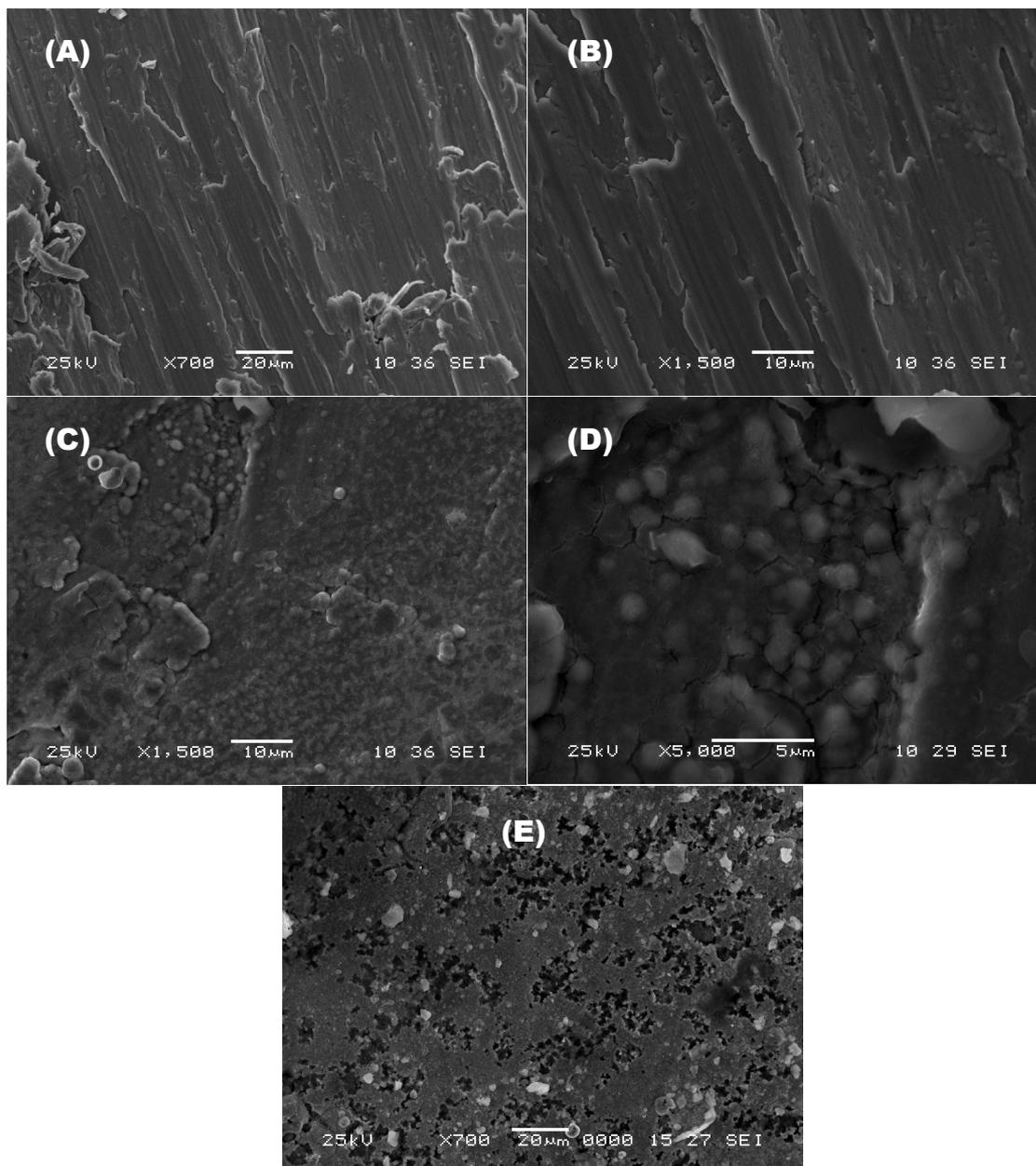
Entrada	Substrato	Cátodos	Carga (F mol <sup>-1</sup> )	Cetona <sup>a</sup> (%)	Álcool <sup>a</sup> (%)	Reagente recuperado (%)	Seletividade <sup>b</sup> (%)	E.E. <sup>c</sup> (%)
1		Fe	2,4	78	13	9	85	87
2		Fe/Ni	2,2	91	3	6	97	88
3		Cu	2,0	92	3	5	97	98
4		Fe	2,4	65	6	29	91	64
5		Fe/Ni	2,4	85	1	14	99	72
6		Cu	2,4	78	6	15	92	75
7		Fe	6,0	90	-	10	100	30
8		Fe/Ni	6,0	97	-	3	100	32
9		Cu	6,0	97	-	3	100	32
10		Fe	4,2	92	3	5	97	46
11		Fe/Ni	4,2	92	4	4	96	48
12		Cu	4,2	94	3	3	97	48

\*Condições experimentais: 0,1 mol L<sup>-1</sup> de substrato; H<sub>2</sub>O/MeOH (1:1, v:v); 0,2 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl; temperatura ambiente;  $j = 350-175$  mA dm<sup>-2</sup>. <sup>a</sup>rendimento cromatográfico. <sup>b</sup> seletividade = (%cetona / (%cetona + %álcool))x100. <sup>c</sup>eficiência electroquímica (E.E. = (Q<sub>teórica</sub> \* (%cetona + 2x%álcool))/Q<sub>passada</sub>).

Os resultados obtidos na Tabela 7 estão de acordo com os encontrados na literatura, onde os principais produtos de hidrogenação obtidos foram cetonas e álcoois. Em todos os experimentos foram obtidas quantidades inexpressivas de álcoois insaturados (<<1%).

Através da quantidade de reagente recuperado e eficiências electroquímicas (entradas 1-12), percebe-se um comportamento semelhante entre os eletrodos de Fe/Ni e Cu. Este resultado já era esperado e corrobora as análises feitas no item 4.2.1.3. Porém, nota-se que a conversão, seletividade e E.E. das reações de HEC são ligeiramente menores ao se usar o eletrodo de Fe (entradas 1, 4, 7, 10). Este fato pode ser reflexo do tipo de depósito realizado na superfície do material e de seu arranjo cristalográfico. Podemos observar nas Figuras 13C e 13D que o depósito de Ni obtido no eletrodo de Fe, após a pré-eletrólise, é diferente dos depósitos obtidos nas superfícies de Fe/Ni e Cu (figuras 8D e 7D, respectivamente), gerando uma superfície com um menor número de sítios de adsorção, tendendo a piorar no

final da HECAS (Figura 13E). Sendo esta a provável causa dos menores valores obtidos para conversão, seletividade e E.E..



**Figura 13.** Superfície catódica de Fe. (A) e (B) Fe; (C) e (D) Fe com depósito de Ni após pré-eletrólise em  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}(1:1)$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ); (E) Fe com depósito de Ni ao final da HECAS em  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  ( $1:1$ ),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) + substrato ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Analisando-se a quantidade de carga requerida para os processos de HECAS realizadas com cátodo de Cu (entradas 3, 6, 9, 12), verifica-se que a facilidade de hidrogenação da ligação C=C decresce na seguinte ordem: 2-cicloexen-1-ona > 2-metil-2-cicloexen-1-ona > acetilcicloexeno > isoforona. Isso pode ser atribuído ao aumento do efeito estérico causado pela inserção de

substituintes na ligação C=C ou próximos a esta, tornando mais difícil a adsorção do substrato na superfície do catalisador e, conseqüentemente, a transferência do hidrogênio adsorvido para a insaturação. A isoforona é mais difícil de ser hidrogenada (E.E. de 32%, entrada 9) quando comparada com a 2-metil-2-cicloexen-1-ona (E.E. de 75%, entrada 6) devido à existência do grupo *gem*-dimetil no C5. Porém, a proximidade entre este grupo à carbonila faz aumentar a seletividade do processo, provavelmente a adsorção do grupo carbonílico na superfície do catalisador torna-se mais difícil, fazendo com que a adsorção do substrato ocorra somente através da ligação C=C, facilitando a transferência de hidrogênio para esta ligação. O acetilcicloexeno, com uma ligação C=C endocíclica trissubstituída, é hidrogenada mais dificilmente (E.E. de 48%, entrada 12) do que a 2-cicloexen-1-ona que possui uma ligação C=C dissubstituída (E.E. de 98%, entrada 3), sendo este fenômeno mais uma vez decorrente de efeitos estéricos.

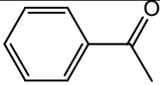
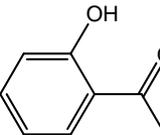
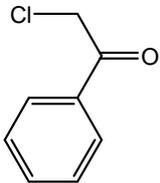
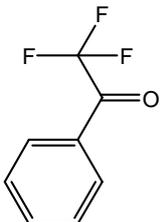
#### 4.3.2 HECAS de cetonas aromáticas

A redução de cetonas aromáticas, mais especificamente acetofenonas, é uma reação muito utilizada na obtenção de álcoois benzílicos empregados como intermediários na produção de drogas e na química fina. Um processo interessante é a obtenção de álcoois através da hidrogenação catalítica ou eletrocatalítica de acetofenonas substituídas.<sup>38,39,41</sup> A 3,4-dimetoxi-acetofenona é um exemplo de acetofenona substituída no anel aromático, cujo respectivo álcool é muito usado na síntese de produtos farmacêuticos.<sup>88</sup>

A Tabela 8 descreve a HECAS de acetofenonas e derivados. Os respectivos álcoois benzílicos (entradas 1-4) foram obtidos com 100% de seletividade. A seletividade deste processo está associada à dificuldade de hidrogenação do anel aromático. À medida que substituintes como: -OH, -Cl e -F, são inseridos na molécula, o processo de hidrogenação é dificultado (entradas 2-4). A presença dos grupos aceptores de elétrons (Cl e F) faz com que a hidrogenação da acetofenona seja dificultada (E.E. de 18 e 13%, entradas 3 e 4, respectivamente) devido aos fatores: estérico e de ressonância. A menor eficiência na hidrogenação da 2'-hidróxiacetofenona está associada à

formação de ponte de hidrogênio intramolecular que possivelmente dificulta o processo de HEC da carbonila.

**Tabela 8.** Hidrogenação electrocatalítica (HECAS) de acetofenonas utilizando eletrodo de Cu \*

Entrada	Substrato	Carga (F mol <sup>-1</sup> )	Cetona <sup>a</sup> (%)	Álcool <sup>a</sup> (%)	Reagente recuperado (%)	Seletividade <sup>b</sup> (%)	E.E. <sup>c</sup> (%)
1		4,0	-	91	9	100	49
2		6,0	-	100	0	100	33
3		10,0	-	91	9	100	18
4		14,0	-	92	8	100	13

\*Condições experimentais: cátodo de Cu; 0,1 mol L<sup>-1</sup> de substrato; H<sub>2</sub>O/MeOH (1:1, v:v); 0,2 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl; temperatura ambiente;  $j = 350-175 \text{ mA dm}^{-2}$ . <sup>a</sup>rendimento cromatográfico. <sup>b</sup> seletividade = (%álcool / %cetona)x100. <sup>c</sup>eficiência electroquímica (E.E. = (Q<sub>teórica</sub>\*(%cetona + %álcool))/Q<sub>prática</sub>).

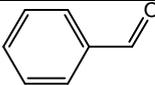
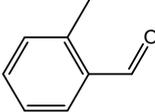
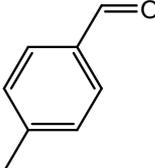
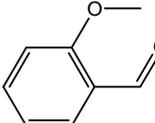
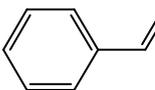
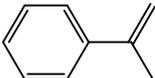
#### 4.3.3 HECAS de aldeídos aromáticos e olefinas conjugadas a aromáticos

Para a série de reações de HECAS a seguir, benzaldeído e estireno foram utilizados como padrões para as classes de aldeídos e olefinas aromáticas estudadas.<sup>37,38,41</sup> Como relatado no tópico anterior, devido à dificuldade de hidrogenação do anel aromático, pode ser observada uma alta seletividade do processo (Tabela 9). As entradas 2 e 3 demonstram que a inserção de grupamentos metila nas posições *orto* e *para*, respectivamente, não influenciam no eficiência do processo, devido à fraca ação elétron-doadora do substituinte. Por outro lado, no caso do 2-metoxibenzaldeído, tanto o efeito

de ressonância quanto estérico podem estar se anulando uma vez que é observada apenas um leve aumento do rendimento (entrada 4).

A seletividade do processo também é marcante para ligações C=C conjugadas a anéis aromáticos (entradas 5 e 6). Todavia, a inserção de um grupo metil na posição  $\alpha$  à ligação C=C prejudica sua adsorção e dificulta o processo de hidrogenação.

**Tabela 9.** Hidrogenação eletrocatalítica (HECAS) de aldeídos aromáticos e olefinas conjugadas\*

Entrada	Substrato	Carga (F mol <sup>-1</sup> )	Conversão <sup>a</sup> (%)	Reagente recuperado (%)	Seletividade <sup>b</sup> (%)	E.E. <sup>e</sup> (%)
1		4,0	96	4	100	48
2		4,0	95	5	100	48
3		4,0	95	5	100	48
4		4,0	99	1	100	50
5		4,0	87	13	100 <sup>c</sup>	44
6		5,0	85	15	100 <sup>d</sup>	34

\*Condições experimentais: cátodo de Cu; 0,1 mol L<sup>-1</sup> de substrato; H<sub>2</sub>O/MeOH (10:10, v:v); 0,2 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl; temperatura ambiente;  $j = 350-175$  mA dm<sup>-2</sup>. <sup>a</sup>rendimento cromatográfico. <sup>b</sup> seletividade = %alcool. <sup>c</sup>seletividade = %etilbenzeno. <sup>d</sup>seletividade = %isopropilbenzeno. <sup>e</sup>eficiência eletroquímica (E.E. = (Q<sub>teórica</sub>\*conversão)/Q<sub>prática</sub>).

## 5. Conclusão

A aplicação do planejamento fatorial completo é uma ferramenta estatística de análise eficiente para obtenção de informações relevantes acerca do processo de HECAS. Na HEC da (+)-pulegona os fatores mais importantes, na busca de melhores seletividades, conversões e eficiências eletroquímicas, são: o tipo de co-solvente e o eletrólito de suporte.

Foi possível observar que as respostas dos experimentos mudam drasticamente com a mudança do co-solvente, fazendo com que a escolha adequada do solvente seja um importante fator de controle. O eletrólito de suporte também tem um efeito significativo na HECAS devido aos efeitos de adsorção e envenenamento do eletrodo/catalisador.

O fator material catódico apresenta menores efeitos sobre o processo de HECAS estudado. O tipo de matriz catódica influencia na qualidade e morfologia do depósito de níquel, aumentando ou diminuindo a eficiência catalítica.

O fator temperatura não apresentou efeito na HECAS, portanto, o planejamento fatorial  $2^4$  pode ser tratado como um planejamento  $2^3$ , permitindo um número menor de experimentos e um melhor ajuste modelo de estudo.

Fatores externos ao processo de HECAS, como: extensão da conjugação do substrato, tipo e posição de substituinte, também podem influenciar nos resultados, levando à um aumento ou diminuição das variáveis de resposta: conversão, seletividade e E.E..

Os resultados obtidos evidenciam uma das principais vantagens do planejamento fatorial: a possibilidade de avaliar o sistema eletroquímico de maneira multivariada, buscando otimizar todas as variáveis que compõem o sistema de estudo. Em resumo, as condições ideais para a HECAS dos substratos estudados são:  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (1:1), temperatura ambiente,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) como eletrólito suporte e Cu como matriz catódica.

## **6. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Diante dos experimentos realizados e dos resultados obtidos nesta dissertação são aqui apresentadas algumas perspectivas:

- Desenvolver um sistema eletrocatalítico para a redução de compostos olefínicos conjugados presentes na gasolina;
- Realizando testes com substâncias específicas, para, posteriormente aplicar a técnica na redução dos produtos presentes na gasolina;
- Testar a influência do tipo de co-solvente e sua proporção no meio hidro-orgânico, bem como o efeito de um meio reacional micelar no processo de HECAS;
- Avaliar o efeito de fatores como: pH, concentração e tipo do eletrólito suporte, concentração de substrato e gás inerte nas reações de HECAS;
- Desenvolver uma cela eletroquímica em fluxo visando uma melhor homogeneização do meio substrato-solvente.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Faraday, M., *Ann. Phys. (Leipzig)*, 47, **1834**, 438.
2. Kolbe, J., *J. Prakt. Chem.*, 41, **1847**, 138.
3. Speiser, B., *Current Organic Chemistry*, **1999**, 3, 171
4. Haupin, W. E.; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 279.
5. Lund, H., *J. Electrochem. Soc.* 149 (4), **2002**, S21.
6. Alkire, R. C.; *J. Chem. Ed.*, 60, **1983**, 274.
7. Wagenknecht, J. H.; *J. Chem. Ed.*, 60, **1983**, 271.
8. Danly, D.; *Hydrocarbon Process.* 161, **1981**.
9. Danly, D.; *Chemistry and Industry.* 439, **1979**.
10. Weinberg, N. L.; *J. Chem. Ed.*, 60, **1983**, 268.
11. Simonet, J.; Baoux, P.; *L'Actualité Chimique*, 24, **1998**.
12. Carruthers W. *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3<sup>rd</sup> ed. Cambridge University Press, **1986**, cap. 7.
13. Mcgrath, M. P.; Sall, E. D.; Tremont, S. J.; *Chem. Rev.* 95, **1995**, 381.
14. Casadei, M. A.; Pletcher, D.; *Elect. Acta.* 33, **1988**, 117.
15. House, H. O.; *Modern Synthetic Reactions*, 2<sup>nd</sup> ed., W. A. Benjamin: Menlo Park, **1972**, cap. 1.
16. Augustine, R. L., *Catalysis of organic reactions*, Marcel Dekker, INC. New York, **1984**.
17. Citiu, C. M.; Brisach-Wittmeyer, A.; Ménard, H., *J. of Catal.* 245, **2007**, 191.
18. Pintauro, P. N.; Bontha, J. R.; *J. Appl. Electrochem.* 21, **1991**, 799.
19. Santori, G. F.; Moglioni, A. G.; Vetere, V.; Iglesias, G. Y. M.; Casella, M. L.; Ferretti, O. A., *App. Cat. A: Gen.* 269, **2004**, 215.
20. Enache, D. I.; Hutchinngs, G. J.; Taylor, S. H.; Stitt, E. H. *Catal. Today.* 105, **2005**, 569.
21. Mercadante, L.; Neri, G.; Donato, A.; Galvano, S., *J. of Molec. Catal. A: Chemical*, 105, **1996**, 93.
22. Allinger, N. L.; Cava, M. P.; De Jongh, D. C.; Johnson, C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L., *Química Orgânica*, 2<sup>a</sup> edição. Editora Guanabara Dois S. A. **1978**, cap. 14.
23. Costa, P.; Pilli, R.; Pinheiro, S.; Vasconcellos, M., *Substâncias carboniladas e derivados*. Porto Alegre, Bookman, **2003**, cap. 1.
24. Milos, H., *Reduction in organic chemistry – (Ellis Horwood series in chemical science)*, **1984**.
25. McMurry J., *Química Orgânica*, Ed. LTC, Rio de Janeiro, 4<sup>a</sup> ed., **1997**, cap. 7.
26. Purgato, F. S., *Tese de doutorado*, USP, Ribeirão Preto, SP, 2005.
27. Finholt, A. E.; Bond, A. C.; Schlesinger, H. I., *J. Am. Chem. Soc.* 69, **1947**, 1199.
28. Nystrom, R. F.; Brown, W. G., *J. Am. Chem. Soc.* 69, **1947**, 1197.
29. Carey, F.; Sundberg, R. J., *Advanced Organic Chemistry – Part B: Reactions and Synthesis*, 3<sup>a</sup> edição, **1993**, Plenum Press, cap. 5.
30. Coche, L.; Moutet, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 109, **1987**, 6887.
31. Moutet J.-C.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, 309; Moutet J.-C.; *Actual. Chimique* **1998**, 63.
32. Haber, F. *Phys. Chem.* 32, **1900**, 193.

33. Dubé, P.; Kerdouss, F.; Laplante, F.; Proulx, P.; Brossard, L.; Ménard, H. *J. Appl. Elect.* 33, **2003**, 541.
34. Pintauro, P. N.; Bontha, J. R.; *J. Appl. Electrochem.* 21, **1991**, 799.
35. Mahdavi, B.; Chambrion, P.; Binette, J.; Martel, E.; Lessard, J., *Can. J. Chem.*, 73, 1995, 847.
36. K. Park, P.N. Pintauro, M.M. Baizer, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 132, **1985**, 1850.
37. J. Wisniak, M. Hershkowitz, S. Stein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 13, **1974**, 232.
38. Pontólio, J. O. S.; Purgato, F. L. S.; Romero, J. R., *Quim. Nova*, 27 (4), **2004**, 550.
39. Santana, D. S.; Melo, G. O.; Lima, M. V. F.; Daniel, J. R. R.; Areias, M. C. C.; Navarro, M. *J. Electroanal. Chem.* 569, **2004**, 71.
40. Robin, D.; Comtois, M.; Martel, A.; Lemieux, R.; Cheong, A. K.; Belot, G.; Lessard, J. *Can. J. Chem.* 68, **1990**, 1218.
41. Christensen, L.; Miller, L. L. *J. Org. Chem.* 43, **1978**, 2059.
42. Santana, D. S.; Lima, M. V. F.; Daniel, J. R. R.; Navarro, M. *Tetrahedron Lett.*, 44, **2003**, 4725.
43. Van Druten, G. M. R.; Labbé, E.; Paul-Boncour, V.; Périchon, J.; Percheron-Guégan, A., *J. Electroanal. Chem.* 487, **2000**, 31.
44. K. Park, P.N. Pintauro, M.M. Baizer, K. Nobe, *J. Appl. Electrochem.* 16, **1986**, 941.
45. Y. Song, P.N. Pintauro, *J. Appl. Electrochem.* 21, **1991**, 21.
46. Cornier, R. A.; McCauley, M. D., *Synth. Commun.* 18, **1988**, 675.
47. Astaf'eva, Z. M.; Sidoikin, P. B.; Krichevskii, L. A.; Kagarlitskii, A. D.; *Russian J. Appl. Chem.* 48, **2005**, 584.
48. Júnior, J. G. S.; Goulart, M. O. A.; Navarro, M., *Tetrahedron.* 55, **1999**, 7405.
49. Horányi, G.; Torkos, K., *J. Electroanal. Chem.*, 136, **1982**, 301.
50. Menini, R.; Martel, A.; Ménard, H.; Lessard, J.; Vittori, O.; *Electrochim. Acta.* 43, **1998**, 1697.
51. Raju, R. R.; Damodar, J.; Reddy, S. J., *Electrochem. Comm.* 4, **2004**, 115.
52. Van Druten, G. M. R.; Labbé, E.; Paul-Boncour, V.; Périchon, P.; Percheron-Guégan, A., *J. of Electroanal. Chem.*, 487, **2000**, 31.
53. Zouaoui, A.; Stéphan, O.; Ourari, A.; Moutet, J- C., *Elect. Acta*, 46, **2000**, 49.
54. Dabo, P.; Mahdavi, B.; Ménard, H.; Lessard, J., *Electrochim. Acta*, 42, **1997**, 1457
55. Rubinskaya, T. Y.; Korotayeva, L. M.; Gulytai, V. P.; *Russ. Chem. Bull.* 42, **1993**, 1830. (CA 122:276508s).
56. Korotayeva, L. M.; Rubinskaya, T. Y.; Gulytai, V. P.; *Russ. Chem. Bull.* 42, **1993**, 1835. (CA 122:276509t).
57. Rubinskaya, T. Y.; Korotayeva, L. M.; Gulytai, V. P.; *Russ. Chem. Bull.* 45, **1996**, 74. (CA 125:11142y).
58. Korotayeva, L. M.; Rubinskaya, T. Y.; Gulytai, V. P.; *Russ. Chem. Bull.* 46, **1997**, 459. (CA 127:226487s)
59. Korotayeva, L. M.; Rubinskaya, T. Y.; Gulytai, V. P.; *Russ. Chem. Bull.* 47, **1998**, 1487. (CA 129:295172p).
60. Beck, F., *Int. Chem. Eng.* 19, **1979**, 1.
61. Chambrion, P.; Roger, L.; Lessard, J.; Béraud, V.; Mailhot, J.; Thomalla, M.; *Can. J. Chem.* 73, **1995**, 804.
62. Silva, A. P.; Mota, S. D. C.; Bieber, L. W.; Navarro, M.; *Tetrahedron.* 62, **2006**, 5435.

63. Dabo, P.; Mahdavi, B.; Ménard, H.; Lessard, J. *Electrc. Acta.* 42 (9), **1997**, 1457.
64. Couper, A. M.; Pletcher, D.; Walsh, F. C. *Chem. Rev.* 90, **1990**, 837.
65. Lundstedt, T.; Seifert, E.; Abramo, L.; Theilin, B.; Nyström, A.; Pettersen, J.; Bergman, R.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 42, **1998**, 3.
66. Neto, B. B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E., *Quim. Nova*, 29 (6), **2006**, 1401.
67. Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C., *Quim. Nova*, 29 (2), **2006**, 338.
68. Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O., *Quim. Nova*, 22 (5), **1999**, 724.
69. Neto, B. B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, Ed. Unicamp: Campinas, **2001**.
70. Galdámez, E. V. C., *Dissertação de mestrado*, USP, São Carlos, SP, **2002**.
71. Kukulka, P.; Cervený, L.; *Appl. Cat A: General*, 193, **2000**, 285.
72. Ruotolo, L. A. M.; Gubulin, J. C.; *Chem. Eng. Journ.* 110, **2005**, 113.
73. Ribeiro, E. S.; Dias, S. L. P.; Fujiwara, S. T.; Gushikem, Y.; Bruns, R. E.; *J. Appl. Electrochem.* 33, **2003**, 1069.
74. Sotti, R.; Lima, E. C.; Benvenuti, E. V.; Piatnicki, C. M. S.; Dias, S. L.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova*. 29 (2), **2006**, 208.
75. Costa, L. M.; Korn, M. G. A.; Castro, J. T.; Santos, W. P. C.; Carvalho, E. V.; Nogueira, A. R. A.; *Quim. Nova*. 29 (1), **2006**, 149.
76. Anurukvorakun, O.; Suntornsuk, W.; Suntornsuk, L., *J. of Chrom. A*, 1134, **2006**, 326.
77. Liu, G.; Van Wie, B. J.; Leatzow, D.; Weyrauch, B.; Tiffany, T.; *Anal. Chim. Acta*, 408, **2000**, 21. Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S.; *Statistics for experiments. An introduction to design, data analysis and model building*, Wiley: New York, **1978**.
78. Christensen, R.; *Analysis of variance, design and regression – applied statistical methods*, CRC: New York, **2000**.
79. Alonso-Valente, N., *Electroquímica y Electrocatalisis-Técnicas de Investigación Aplicada a Sistemas Electroquímicos in situ y ex situ*, ed.N.Alonso-Vante, Vol.IIb, Buenos Aires, **2003**, 17-70.
80. <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>. Acesso em 10/01/2007.
81. Navarro, D. M. A. F.; Navarro, M., *Quim. Nova*, 27 (2), **2004**, 301.
82. Rylander, P. N., *Hydrogenation Methods – Best Synthetic Methods*, Academic Press INC. (London) LTDA, **1985**.
83. StatSoft, Inc. (**2004**). STATISTICA (data analysis software system), versão 6. <[www.statsoft.com](http://www.statsoft.com)>.
84. Bekenova, U. B.; Do, S. V.; Ivanova, N. M.; Sivolobova, O. A.; Kirilyus, I. V., *Rus. Jour. Of Electrochem.* 42 (4), **2006**, 393.
85. Lofrano, R. C. Z.; Madurro, J. M.; Abrantes, L. M.; Romero, J. R., *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 218, **2004**, 73.
86. Mucciarelli, M.; Camusso, W.; Berteau, C. M.; Bossi, S.; Maffei, M.; *Phytochemistry*, 57, **2001**, 91.
87. Vetere, V.; Santori, G. F.; Noglioni, A.; Iglesias, G. Y. M.; Casella, M. L.; Ferretti, O. A., *Catal. Lett.*, 84, **2000**, 251.
88. Hussey, A. S.; Keulks, G. W.; Nowack, G. P.; Baker, R. H., *J. Org. Chem.* 33, **1968**, 610.
89. Agostinho, A. M. L.; Villamil, R. F. V.; Neto, A. A.; Aranha, H.; *Quim. Nova*. 27 (5), **2004**, 813.

90. Yao, H. -C.; Emmet, P. H., *J. Am. Chem. Soc.* 83, **1961**, 796.
91. Lamy-Pitara, E.; El Mouahid, S.; Barbier, J., *Electrochim. Acta*, 45, **2000**, 4299.
92. Pattison, J. N.; Degering, E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, **1951**, 611.
93. Casedei; M. A.; Pletcher; D., *Synthesis*, 1118, **1987**.
94. Cleghorn; S. J. C.; Pletcher; D.; *Elethochim. Acta* 38, **1993** 2683.
95. Junghans; K., *Chem. Ber.* 107, **1974**, 3191.
96. Augustine, R. L.; Migliorini, D. C.; Foscante, R. R.; Sodano, C. S.; Sisbarro, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1954, 6361.
97. Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. F. S.; Melo, L. F. C., *Quim. Nova*, 27 (5), 2004, 771 e referencias nele contidas.
98. Vetere, V.; Faraoni, M. B.; Santori, G. F.; Podestá, J. C.; Casella, M. L.; Ferretti, O. A., *Catal. Today*, 107-108, **2005**, 266.
99. Yamada, T.; Osa, T.; Matsue, T., *Chem. Lett.* 1611, **1987**.