



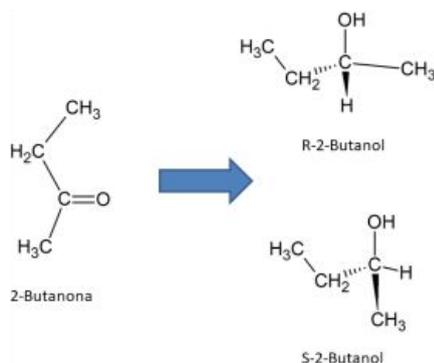
## Introdução

Ao trabalhar com moléculas não quirais numa redução eletroquímica, a inserção de hidrogênio a molécula, através do eletrodo de trabalho, pode torná-la uma molécula quiral (se não houver nenhum outro hidrogênio ligado diretamente ao carbono central). E a posição na qual esse hidrogênio é adsorvido é o que determina a configuração da quiralidade da molécula, sendo esta influenciada pela estrutura do eletrodo. Isso é o que define o interesse do estudo.

Sabe-se que a estrutura cristalográfica da superfície de um catalisador, onde ocorre adsorção de espécies, está diretamente relacionada com a cinética das reações químicas, já que a energia de adsorção de uma molécula é influenciada pela geometria dos sítios ativos<sup>4</sup>.

O grupo do Prof. M. Koper da Universidade de Leiden na Holanda tem publicado recentemente 2 trabalhos<sup>10,11</sup> nos quais, combinando experimentos eletroquímicos e computacionais, explicam em detalhe a reação eletroredução de cetonas (principalmente acetona) sobre monocristais de Pt não quirais.

Assim, neste projeto propomos estudar a eletroredução de 2-butanona em superfícies não quirais (onde esperávamos obter resultados similares aos do grupo de M. Koper) e sobre eletrodos quirais onde esperávamos ter excessos enantioméricos na formação de 2-butanol (Figura 3). Estes estudos visam avançar no entendimento dos aspectos fundamentais da reação de eletroredução de cetonas. Como este tipo de reações nunca foram feitas, este projeto pretendia obter, pela primeira vez, um excesso enantiomérico na produção de álcoois utilizando monocristais de Platina quirais.



**Figura 1.** Estruturas do reagente e produtos da reação eletroquímica pesquisada neste projeto.

## Parte Experimental

### Superfícies

Até a data do último experimento, foi usado platina policristalina e o monocristal não quiral de Pt com configuração (110). Enquanto o (110) é uma superfície onde os átomos estão organizados periodicamente da mesma forma, o policristalino possui diferentes simetrias.

### Experimentos Eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em células convencionais de três eletrodos (Figura 2), sendo o eletrodo de referência o reversível de hidrogênio (RHE) e o contra-eletrodo um fio de platina policristalina. As células permaneceram purgadas com N<sub>2</sub> durante todo o processo, já que a presença de ar atmosférico pode desorganizar as superfícies dos monocristais, contaminar a solução e o oxigênio dissolvido na solução vai se reduzir na Pt formando água e interferindo nos resultados eletroquímicos.

Duas células eletroquímicas são utilizadas, sendo uma delas para verificação da ordenação dos átomos na superfície catalítica e a outra para eletro-redução da 2-butanona (ERB). Ambos procedimentos são realizados em temperatura ambiente (25 ± 1°C), através da técnica de voltametria cíclica, na qual se aplica uma varredura linear de potencial no eletrodo de trabalho (catalisador) e mede-se a corrente elétrica gerada<sup>12</sup> (Potenciostato Autolab, modelo PGSTAT101)



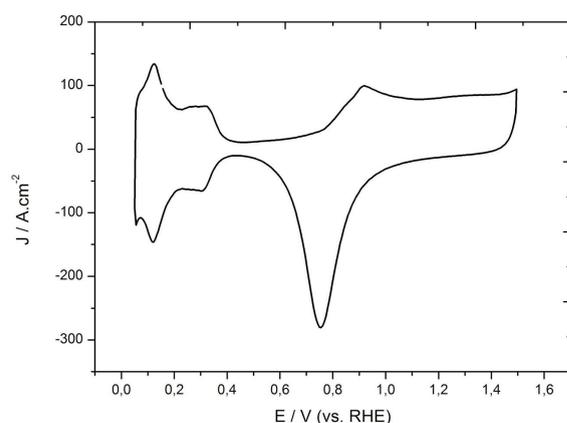
**Figura 2.** Célula eletroquímica de três eletrodos.

A fim de verificar a limpeza e a ordenação dos átomos na superfície do eletrodo de trabalho e, assim, assegurar a qualidade dos dados, antes de cada ERB são realizadas voltametrias cíclicas, em solução 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ , entre 0,05 V e 1,45 V, para o eletrodo de Platina policristalina, e entre 0,05 V e 0,8 V para o eletrodo de platina monocristalina (110), a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Após isso, para facilitar a comparação dos voltamogramas de redução com os feitos apenas em solução de  $\text{HClO}_4$ , também foram realizadas voltametrias entre 0 V e 0,4 V, a  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nessas etapas são feitos de 3 a 5 ciclos voltamétricos.

Em seguida, a cetona é reduzida em outra célula contendo solução do mesmo ácido e na mesma concentração que na anterior, só que agora com 0,1 M de 2-butanona. As medidas foram realizadas em duplicata, em velocidades de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , entre 0 V e 0,4 V.

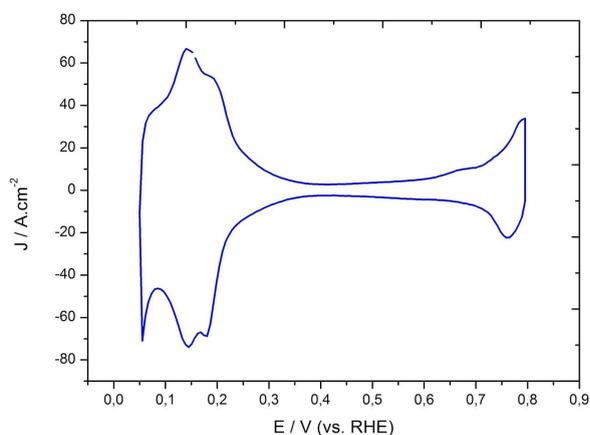
## Resultados Obtidos

### Branco



**Figura 3:** voltamograma característico do eletrodo de Pt policristalina (branco) em solução 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ , com varredura entre 0,05 V e 1,45 V à  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

A figura 3 mostra a voltametria obtida com Pt policristalina em  $\text{HClO}_4$ . Os picos de potencial 0,1 e 0,3 V são simétricos e representam a adsorção (corrente negativa) e a dessorção (corrente positiva) de hidrogênio ao eletrodo de platina policristalina. O pico largo entre os potenciais 0,9 a 1,45 V mostra a dessorção de água e posterior oxidação para gerar primeiro Pt-OH na sua superfície, depois óxidos superficiais e depois até óxidos tridimensionais. O pico na varredura negativa em 0,75 V representa a redução dos óxidos de Pt descritos recentemente e que se formaram na varredura positiva.



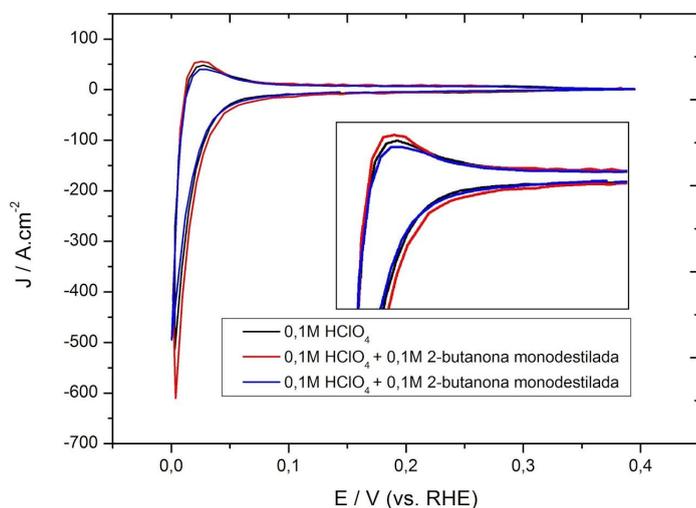
**Figura 4:** voltamograma característico do eletrodo de Pt monocristalina (110) (branco) em solução 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ , com varredura entre 0,05 V e 0,8 V à  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Na figura 4 os picos de potencial 0,13 e 0,19 V são simétricos e representam a adsorção (corrente negativa) e a dessorção (corrente positiva) de hidrogênio ao eletrodo de platina monocristalina (110). Em 0,7 V começa a se observar a oxidação da Pt.

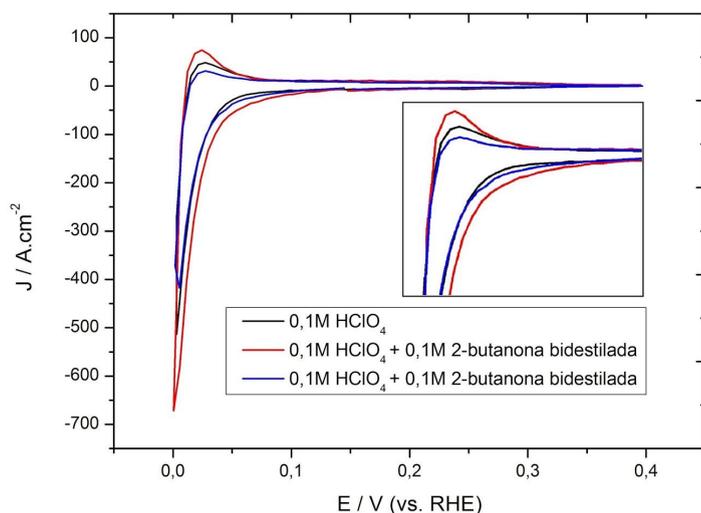
#### Redução de 2-butanona em Platina Policristalina

A 2-butanona foi destilada duas vezes a fim de testar a pureza da substância. Os testes foram realizados com reduções da 2-butanona monodestilada e da bidestilada na superfície do eletrodo de trabalho de Pt policristalina.

Inicialmente foi obtida a voltametria de verificação da ordenação dos átomos na superfície catalítica (figura 3) e em seguida as voltametrias de eletro-redução da 2-butanona (figuras 5 e 6).



**Figura 5:** comparação dos voltamogramas de redução da 2-butanona monodestilada, realizada em duplicata, sobre a superfície da platina policristalina. Medidas realizadas em solução 0,1 M de  $\text{HClO}_4$  e 0,1 M de 2-butanona, com varredura entre 0 V e 0,4 V a  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figura 6:** comparação dos voltamogramas de redução da 2-butanona bidestilada, realizada em duplicata, sobre a superfície da platina policristalina. Medidas realizadas em solução 0,1 M de  $\text{HClO}_4$  e 0,1 M de 2-butanona, com varredura entre 0 V e 0,4 V à  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

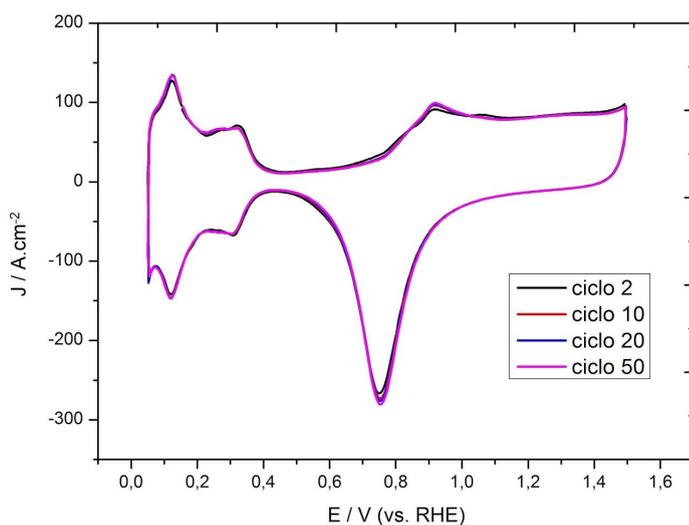


Comparando os resultados da 2-butanona monodestilada (figura 5) com a bidestilada (figura 6), não foram observadas diferenças significativas na área de redução (corrente abaixo de zero), podendo concluir que a 2-butanona comprada é suficientemente pura, ou seja, não será necessário destilar a substância para o uso.

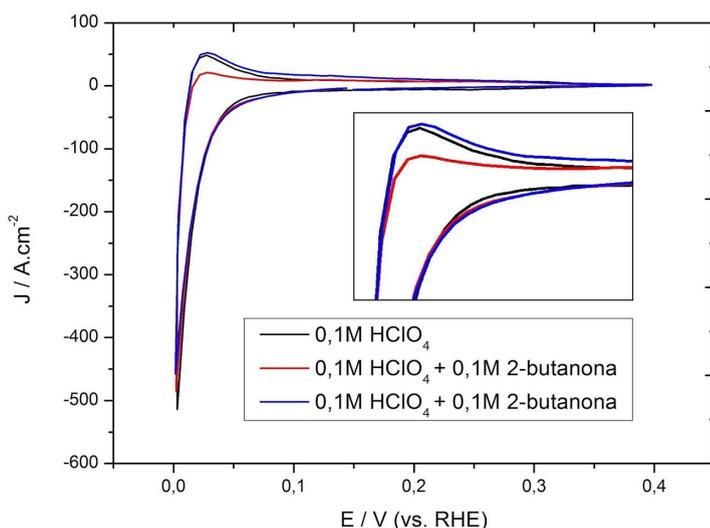
Já quando observa-se o voltamograma de redução da 2-butanona e o compara com o voltamograma obtido na ausência da 2-butanona, onde a corrente negativa vem somente da redução dos prótons para formar  $H_2$  (figura 5 e 6), novamente não são observadas diferenças significativas na faixa de redução, então assumisse que a cetona não adsorveu-se ao eletrodo de trabalho, ou não o conseguimos ver nestas condições experimentais

Revisando os trabalhos do grupo do Prof. M. Koper da Universidade de Leiden<sup>10,11</sup>, percebeu-se que a única diferença cometida na replicação do experimento foi a quantidade de ciclos realizados sobre o eletrodo de platina policristalina, na realização da voltametria de verificação da ordenação dos átomos na superfície catalítica. Quanto mais ciclos são efetuados, mais rugosa fica a superfície do catalisador, o que poderia afetar a interação da cetona com o mesmo.

Sendo assim foram realizados 50 ciclos voltamétricos, (um número muito maior que nas medidas anteriores nas quais foram feitos apenas 3 ciclos) na obtenção do branco característico do eletrodo, em solução 0,1 M de  $HClO_4$ , entre 0,05 V e 1,45 V, à  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , e então novas reduções de 2 butanona foram feitas no mesmo eletrodo de platina policristalina, em solução 0,1 M de  $HClO_4$ , entre 0,0 V e 0,4 V, à velocidade de varredura de  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figura 7:** voltamograma característico do eletrodo de Pt policristalina (branco) em solução 0,1 M de  $HClO_4$ , com varredura entre 0,05 V e 1,45 V à  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Neste são apresentados os ciclos 2, 10, 20 e 50.



**Figura 8:** comparação dos voltamogramas de redução da 2-butanona, realizada em duplicata, sobre a superfície da platina policristalina rugosa. Medidas realizadas em solução 0,1 M de  $HClO_4$  e 0,1 M de 2-butanona, com varredura entre 0 V e 0,4 V a  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

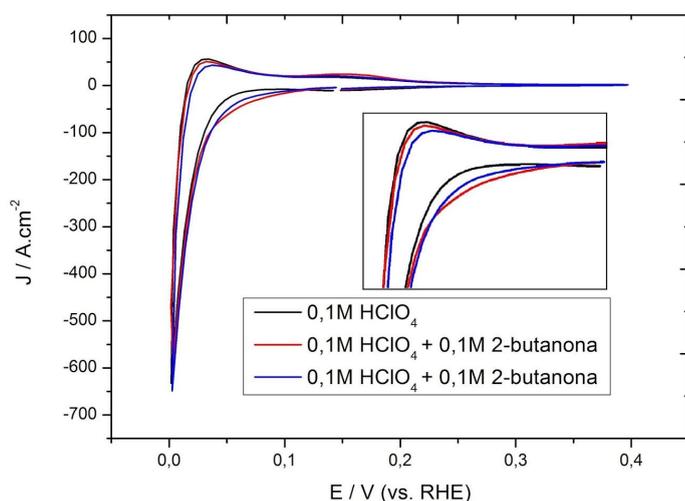


Comparando os diferentes ciclos da figura 7 pode-se observar leves diferenças entre o ciclo 2 e os demais, que estão praticamente sobrepostos. As leves divergências ocorrem nos picos de oxidação localizados em 0,1 V, entre 0,2 e 0,4 V, e em 0,9 V, e no pico de redução localizado em 0,75 V. Essas alterações são devidas a modificação da superfície do cristal. É conhecido que a rugosidade da superfície aumenta com este tipo de ciclagem<sup>13</sup>.

Embora as diferenças observadas na figura 8 não sejam grandes comparada às observadas com o monocristal sem ciclar 50 vezes, entre 0,05 e 0,075 V se observa que nas duas medidas que tem a presença da cetona a corrente começa a diminuir antes que quando esta não está presente, e somente ocorre a redução de prótons para formar H<sub>2</sub>.

#### Platina monocristalina de configuração (110)

Inicialmente foi obtida a voltametria de verificação da ordenação dos átomos na superfície catalítica (figura 4) e em seguida as voltametrias de eletro-redução da 2-butanona.



**Figura 9:** comparação dos voltamogramas de redução da 2-butanona, realizada em duplicata, sobre a superfície da Pt monocristalina (110). Medidas realizadas em solução 0,1 M de HClO<sub>4</sub> e 0,1 M de 2-butanona, com varredura entre 0 V e 0,4 V a 10 mV.s<sup>-1</sup>.

Na figura 9 é possível observar um sinal considerável, semelhante nas duas reduções, entre 0,025 e 0,1 V, referente redução da 2-butanona presente em solução. Este resultado vai na mesma linha do encontrado pelo grupo de M. Koper onde os sítios (110) se mostraram como os mais ativos para a redução da acetona.

#### Conclusões e Perspectivas

Conseguimos observar diferenças na redução de 2-butanona com eletrodos de Pt policristalina com diferente grau de rugosidade. E também vimos que a superfície (110) é capaz de reduzir a cetona, o que nos anima a seguir com essa linha de raciocínio em pesquisas futuras.

O passo seguinte de continuidade dessa pesquisa seria realizar experimentos com eletrodos de Pt(221), Pt(431) e Pt(531), estes últimos quirais. O eletrodo quiral que mostrar maiores correntes de redução de 2-butanona seria utilizado para fazer eletrólises de maneira a poder quantificar a quantidade relativa de 2-butanol R e S formados. Medidas de FTIR in situ com Pt(110) podem ser realizadas de maneira a seguir o processo de redução eletroquímica com uma técnica espectroscópica, e encontrar o potencial ao qual a cetona começa a se reduzir.